



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA

UNA APROXIMACION MOLECULAR AL ESTUDIO
DE PROCESOS ELECTROQUIMICOS :

CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE SUPERFICIES

ESCALONADAS DE PLATINO Y SU APLICACION AL ESTUDIO

DE DIFERENTES PROCESOS DE RECONSTRUCCION SUPERFICIAL.

Memoria que, para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas,
presenta el Licenciado

Antonio Rodas García

defendida en Alicante, el 18 de
Noviembre de 1991 ante el
tribunal compuesto por

Dr. Roger Parsons
Dr. Jacques Oudar
Dr. Francisco García Blanco
Dr. Antonio Aldaz Riera
Dr. Juan Miguel Feliu Martínez

Universidad de Southampton
E.N.S.C. (París)
Universidad Complutense (Madrid)
Universidad de Alicante
Universidad de Alicante

Alicante, Octubre 1991.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a Maribel

El trabajo experimental que se resume en esta memoria, así como la redacción y la preparación de la misma, se han llevado a cabo en el Laboratorio de Electroquímica Interfacial (L.E.I.) del C.N.R.S., en Meudon (Francia), bajo la dirección del Dr. Jean Clavilier. A éste último quiero expresar mi admiración, tanto científica como personal, y mi agradecimiento por haberme permitido formar parte de su equipo durante un intenso período de tres años. Espero que la redacción de este trabajo, un tanto apresurada en algunos capítulos, deje entrever al lector al menos un reflejo del rigor intelectual del que ha hecho gala en todo momento su director.

La lista de las personas a las que quisiera expresar mi agradecimiento por su apoyo y por la contribución que, de una u otra manera, han tenido en la realización de este trabajo es, afortunadamente, larga

a Monique Petit, por su amistad y profesionalidad, de las que se ha beneficiado este trabajo en todas y cada una de sus etapas.

a Kamal El Achi y Mohamed Azzedine Zamakhchari, con quienes he realizado una parte importante del trabajo experimental.

al Prof. Juan Miguel Feliú, por el entusiasmo que sabe transmitir a aquellos con quienes trabaja y con el cual he podido contar más de una vez.

Al Prof. Antonio Aldaz, Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, por haberme aceptado en su grupo y por el interés que ha manifestado por el trabajo que he realizado fuera de él.

a los Profesores Roger Parsons, Jacques Oudar y Francisco García Blanco, por el interés que les haya merecido este trabajo y por su amabilidad al aceptar formar parte del tribunal que lo juzga.

a Almudena Fernández-Vega, por su amistad, su ejemplo y las palabras de ánimo en algunos momentos difíciles.

a José Manuel Orts con quien he compartido muchas sesiones de trabajo experimental y fructuosas discusiones.

a María Jesús Llorca y al resto de mis compañeros en el Departamento de Química-Física por su apoyo y su amistad.

al conjunto de personas que trabajan en el L.E.I. por las facilidades con las que he podido realizar este trabajo y por la amistad con la que algunos de ellos me han honrado. Mi agradecimiento se extiende también al Servicio de Imprenta del Grupo de Laboratorios de Bellevue por el cuidado que han demostrado en la reproducción y encuadernación del texto original.

a la Comisión de las Comunidades Europeas, que ha facilitado la realización de numerosas estancias en la Universidad de Alicante.

a Maribel, mi familia y la suya, por la comprensión y el apoyo que he recibido de ellos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCION.	1
I.1. Morfología de superficies cristalinas.	4
I.1.1. Notación y estructura de superficies atómicamente planas.	5
I.1.2. Superficies reales.	11
I.2. Revisión de resultados electroquímicos obtenidos en medio ácido con superficies monocristalinas de platino.	14
II.2.1. Resultados obtenidos con Pt(111).	17
II.2.2. Resultados obtenidos con Pt(100).	26
II.2.3. Resultados obtenidos con superficies escalonadas. ..	34
I.3. Bibliografía.	37
II. EXPERIMENTAL.	
II.1. Preparación de superficies monocristalinas.	40
II.2. Descripción de la técnica y sistema experimentales.	44
II.3. Descontaminación térmica de las superficie de platino (tratamiento a la llama).....	47
II.3.1. Modificación de las condiciones de enfriamiento de la superficie. Enfriamiento en atmósfera no oxidante.	49
II.3.2. Descontaminación de superficies de platino perturbadas.....	51
II.4. Nuevas condiciones para la transferencia controlada de superficies de platino.	53
II.5. Bibliografía	56

III. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $\{1\bar{1}0\}$	
III.1. Revisión de resultados en fase gaseosa.....	57
III.1.1. Estructura y estabilidad de las superficies.....	59
III.1.2. Estructura superficial y función de trabajo.....	63
III.1.3. Estudio de la adsorción de hidrógeno.....	66
III.1.4. Estudio de la adsorción de oxígeno.....	71
III.1.5. Adsorción de CO.....	74
III.1.6. Conclusiones.....	76
III.2. Descripción del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(111)] = Pt(S)[(n-1)(111)x(110)].	79
III.3. Caracterización en disoluciones de ácido sulfúrico.....	85
III.3.1. Análisis de la distribución de sitios superficiales.....	91
III.3.1.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.....	93
III.3.1.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.....	94
III.3.1.3. Comparación de los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de enfriamiento.....	99
III.3.2. Distribución de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).....	103
III.3.3. Análisis de la estructura fina de los estados inhabituales de adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).....	107
III.3.4. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.....	110
III.4. Caracterización en disoluciones de ácido perclórico.....	111
III.4.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.....	116
III.4.2. Análisis de los estados de adsorción sobre las terrazas (111).....	117
III.4.3. Revisión de los resultados con Pt(111) en medio perclórico : efecto de la adición de aniones específicamente adsorbidos.....	121
III.4.4. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.....	126
III.5. Bibliografía.....	127

IV. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $[0\bar{1}1]$.	
IV.1. Revisión de resultados en fase gaseosa.....	129
IV.1.1. Estructura y estabilidad de las superficies.....	129
IV.1.2. Estudio de la adsorción de hidrógeno.....	132
IV.1.3. Estudio de la adsorción de oxígeno.....	133
IV.1.4. Estudio de la adsorción de CO.....	135
IV.1.5. Adsorción de otras especies.....	139
IV.1.6. Conclusiones.....	140
IV.2. Descripción del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(100)].....	142
IV.3. Resultados electroquímicos.....	145
IV.3.1. Determinación de las condiciones de enfriamiento para la obtención de superficies ordenadas.....	145
IV.3.2. Análisis de la distribución de los estados de adsorción.....	150
IV.3.2.1. Disoluciones de ácido sulfúrico.....	150
IV.3.2.2. Disoluciones de ácido perclórico.....	152
IV.3.3. Determinación de la densidad de sitios superficiales.....	155
IV.3.3.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.....	156
IV.3.3.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.....	157
IV.3.4. Análisis de la distribución y de la estructura fina de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).....	161
IV.3.5. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.....	165
IV.4. Bibliografía.....	167

V. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS FENOMENOS DE RECONSTRUCCION Y REORDENAMIENTO DE SUPERFICIES CONTENIENDO TERRAZAS (111).	
V.1. Estudio del proceso de reorganización térmica de la capa perturbada por el pulido mecánico de las superficies.....	168
V.1.1. Determinación de las condiciones experimentales para la descontaminación térmica de superficies de platino perturbadas.....	170
V.1.2. Estudio de la reorganización de una superficie Pt(111).....	175
V.1.3. Estudio de la reorganización de superficies con orientaciones vecinales a Pt(111).....	182
V.2. Caracterización electroquímica de superficies Pt(111) perturbadas.....	186
V.3. Análisis de la formación de escalones multiatómicos sobre las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[1\bar{1}0]$	191
V.3.1. Descripción del modelo de esferas duras para una superficie Pt(S)[$n_m(111) \times m(111)$].....	194
V.3.2. Aplicación del modelo al análisis cuantitativo de los resultados experimentales.....	198
V.4. Estudio del efecto de la adsorción de oxígeno sobre las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$	199
V.4.1. Caso de las orientaciones situadas entre Pt(111) y Pt(533).....	200
V.4.1.1. Efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno.....	200
V.4.1.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.....	202
V.4.1.2.1. Descripción del modelo de esferas duras de una superficie Pt(S)[$n(111) \times (2m-1,1,1)$].....	203
V.4.1.2.2. Análisis de los resultados experimentales.....	206
V.4.1.3. Efecto del ciclado sobre las superficies perturbadas.....	208
V.4.2. Caso de las orientaciones Pt(211) y Pt(311).....	213
V.5. Bibliografía.....	218

VI. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE Pt(100) Y SUS SUPERFICIES VECINALES EN LA ZONA $[0\bar{1}1]$	
VI.1. Revisión de los resultados obtenidos en fase gaseosa.....	219
VI.1.1. Estructura de la superficie Pt(100) limpia.....	219
VI.1.2. Estudio de la transformación Pt(100)hex \longleftrightarrow Pt(100)(1x1).....	226
VI.1.3. Efecto de la estructura superficial sobre las propiedades de adsorción de Pt(100).....	232
VI.1.3. Estructura y estabilidad de las superficies vecinales de Pt(100) en la zona $[0\bar{1}1]$	234
VI.2. Descripción del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(100)x(111)].....	236
VI.3. Nuevos resultados electroquímicos con superficies Pt(100) y Pt(2n-1,1,1).....	239
VI.3.1. Resultados en medio sulfúrico.....	242
VI.3.1.1. Disoluciones H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	242
VI.3.1.2. Disoluciones H ₂ SO ₄ 0.1 y 0.01 M.....	250
VI.3.1.3. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.....	253
VI.3.1.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	257
VI.3.1.4.1. Efecto de la adición de KCl.....	257
VI.3.1.4.2. Efecto de la adición de H ₂ C ₂ O ₄	262
VI.3.2. Resultados en medio perclórico.....	264
VI.3.2.1. Disoluciones HClO ₄ 0.1 y 0.01 M.....	264
VI.3.2.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.....	269
VI.3.2.3. Estudio de la relación entre los voltamogramas obtenidos en H ₂ SO ₄ 0.5 M y HClO ₄ 0.1 M.....	275
VI.3.2.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en HClO ₄ 0.1 M.....	283
VI.3.2.4.1. Efecto de la adición de K ₂ SO ₄	283
VI.3.2.4.2. Efecto de la adición de KCl.....	285
VI.3.2.4.3. Efecto de la adición de NaAc.....	291
VI.4. Bibliografía.....	295
VII. CONCLUSIONES.....	297



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCION.

I.1. Morfología de superficies cristalinas.

I.1.1. Notación y estructura de superficies atómicamente planas.

I.1.2. Superficies reales.

I.2. Revisión de resultados electroquímicos obtenidos en medio ácido con superficies monocristalinas de platino.

II.2.1. Resultados obtenidos con Pt(111).

II.2.2. Resultados obtenidos con Pt(100).

II.2.3. Resultados obtenidos con superficies escalonadas.

I.3. Bibliografía

Durante los últimos diez años el estudio de los diferentes procesos electroquímicos superficiales que tienen lugar sobre electrodos de platino se ha visto relanzado por el descubrimiento de propiedades de este material que se manifiestan solamente con superficies cristalográficamente bien ordenadas. Los resultados obtenidos han demostrado el control que ejerce la estructura cristalina superficial de un electrodo de platino sobre el desarrollo de numerosos procesos electroquímicos que incluyen una etapa de adsorción.

Entre estos procesos sensibles a la estructura superficial de un electrodo de platino destaca la adsorción-desorción electroquímica de hidrógeno. El estudio, realizado principalmente en medio ácido, sobre el comportamiento electroquímico de superficies cuya orientación coincide con la de los planos de base, Pt(111), Pt(110) y Pt(100), ha demostrado la relación existente entre la distribución de los diferentes estados de adsorción de hidrógeno y la simetría, y también el orden a larga distancia, de los dominios bidimensionales presentes en la superficie del electrodo de platino.

Este tipo de indicaciones sobre la estructura de una superficie de platino, han sido obtenidos gracias a la utilización de una técnica experimental sencilla y directa que incluye tanto la preparación de superficies monocristalinas como la obtención de interfases platino/electrolito limpias desde el momento de su formación. La realización de la experiencia electroquímica en condiciones de extrema limpieza ha permitido la obtención de una información variada sobre la estructura de la superficie de un electrodo de platino que hasta hace pocos años parecía reservada a las técnicas físicas de ultra-alto vacío.

Nuestra intención al iniciar este trabajo es la de ampliar el abanico de informaciones de tipo estructural, obtenidas electroquímicamente, mediante la preparación y el estudio de superficies bien definidas con una estructura de complejidad creciente. Así podrán obtenerse nuevas indicaciones sobre el comportamiento de sitios de distinta simetría distribuidos en dominios de diferente tipo.

Como superficies modelo en este estudio se han elegido tres series de superficies vecinales de Pt(111) y Pt(100). Este tipo de superficies tienen la característica de presentar una estructura de equilibrio formada por una disposición regular de terrazas separadas por escalones, normalmente monoatómicos. La simetría y la densidad de éstos últimos depende de la orientación de la superficie. Esta propiedad proporciona la posibilidad de acceder a un control riguroso de la simetría y la densidad de sitios superficiales así como de su distribución en dominios mono o bidimensionales. De esta manera se facilita la determinación de la relación entre los diferentes estados de adsorción de hidrógeno y la simetría y distribución de los sitios de adsorción superficiales. La realización de este tipo de estudio de forma sistemática con un número elevado de superficies de diferente orientación representa una aportación fundamental de la electroquímica interfacial a la ciencia de superficies.

Entre las distintas perspectivas que ofrece este tipo de estudio está la de completar la caracterización de la superficie del electrodo con la determinación cuantitativa de la densidad de sitios superficiales con una simetría dada. Este punto ha sido abordado en este trabajo mediante el análisis de las poblaciones de los diferentes estados de adsorción utilizando el modelo de esferas duras de la superficie como guía.

En una etapa posterior las informaciones obtenidas se han aplicado al estudio de distintos procesos superficiales más o menos complejos que pueden considerarse, en términos generales, como procesos de reconstrucción. Entre los casos abordados se encuentra, por ejemplo, la reorganización de multicapas perturbadas de átomos, como son las que resultan del pulido mecánico de las superficies. Otros procesos, limitados a la capa superficial de átomos, implican la reconstrucción o el facetado inducidos por diferentes tratamientos, entre los que se incluye la adsorción de diferentes especies.

En todos los casos se demostrará que, a partir del comportamiento electroquímico de un electrodo de platino, se puede analizar, a un nivel molecular, la estructura superficial del mismo. Las informaciones obtenidas conciernen no sólo la determinación de la simetría de los sitios superficiales sino también la de su distribución ya sea ésta al azar o en dominios ordenados, mono o bidimensionales. Este último punto es de gran importancia para la caracterización de una superficie libre de defectos. Por otro lado, toda esta información estructural, obtenida in-situ y en las mismas condiciones en las que el platino se utiliza como electrocatalizador, es fundamental para poder interpretar posteriormente el comportamiento una superficie de platino cuando sobre ella se adsorben diferentes heteroátomos o moléculas. La ruptura del orden en la superficie así como la adsorción y el bloqueo selectivo de un tipo de sitio determinado son procesos que determinan las propiedades electrocatalíticas de la superficie y que pueden abordarse a partir de datos como los que se presentan en esta memoria.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



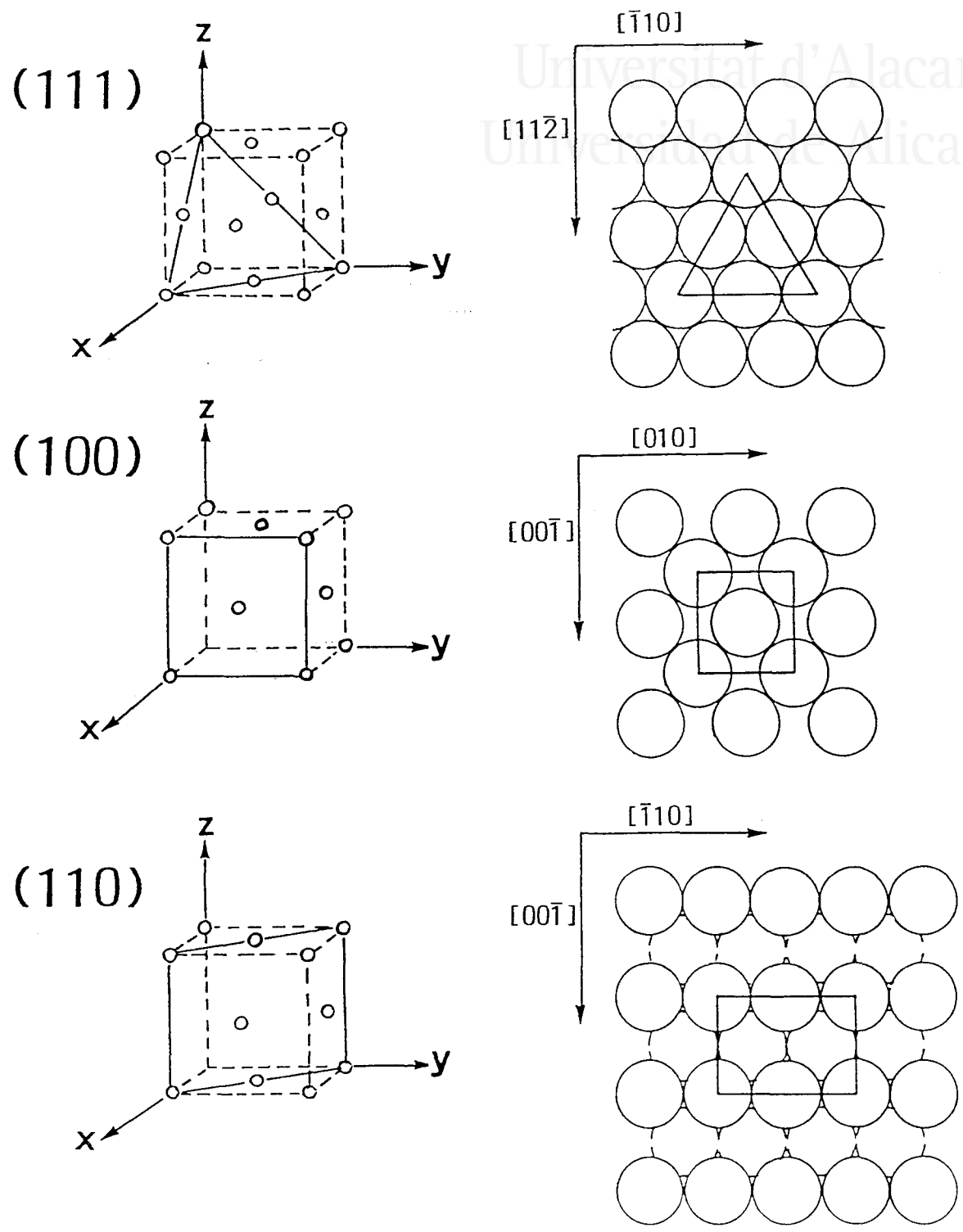
I.1. MORFOLOGIA DE SUPERFICIES CRISTALINAS.

Tal y como la consideran BLAKELY y EIZENBERG [1], la *morfología* de una superficie puede considerarse definida, en términos generales, por su *forma*. Lo que entendamos por forma dependerá del tipo de propiedad superficial que consideremos o de la resolución de la técnica que empleemos para observar ésta última. Por ejemplo, las propiedades relacionadas con la reflexión óptica de una superficie dependerán de las estructuras superficiales cuyas dimensiones sean del mismo orden que la longitud de onda de la luz utilizada. En el otro extremo, los aspectos de la morfología superficial que determinan las interacciones con radiaciones de longitud de onda pequeña, electrones, iones y haces moleculares, son la posición media de los núcleos atómicos y las líneas de densidad electrónica constante.

La descripción de la morfología de una *superficie monocristalina* puede hacerse tomando como referencia la estructura de la *superficie atómicamente plana* con la misma orientación. De esta manera, la superficie puede considerarse como formada por porciones cuya estructura coincide con la del plano ideal correspondiente y otras en la que la estructura se caracteriza por la presencia de *defectos* o, en general, de una disposición de los átomos diferente a la que corresponde, idealmente, a la orientación de la superficie. En la sección I.1.1 discutiremos la estructura de superficies ideales de un cristal cúbico centrado en las caras, como es el platino, y su notación. A continuación trataremos de los diferentes factores que diferencian las estructuras de superficies reales e ideales.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



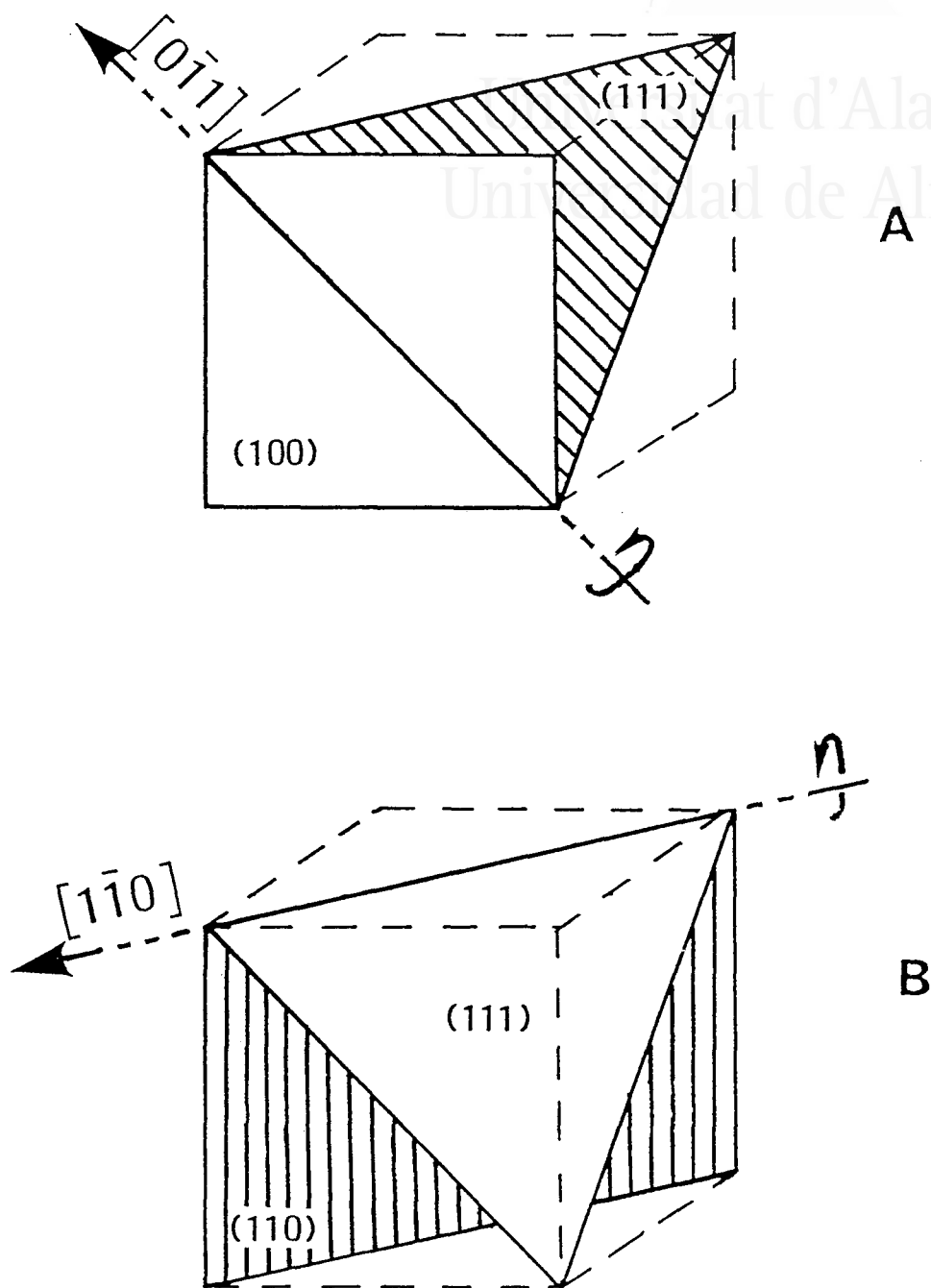
T.1. Representación de los tres planos de base de un cristal cúbico centrado en las caras y de los modelos de esferas duras correspondientes

1.1.1. NOTACION Y ESTRUCTURA DE SUPERFICIES ATOMICAMENTE PLANAS.

Una *superficie atómicamente plana* puede definirse como aquella que resultaría de eliminar todos los átomos cuyo centro quedase a uno de los lados de un plano que corta un cristal ideal en una dirección determinada. La estructura de este tipo de superficie depende de la orientación del plano de corte y puede hacerse variar gradualmente con solo variar la dirección de éste último con respecto a los ejes del cristal. En el atlas publicado por NICHOLAS [2] pueden encontrarse la descripción y los modelos de esferas duras de algunas de estas superficies para diferentes tipos de cristal. Una revisión detallada que incluye la descripción y la notación de estructuras superficiales ha sido realizada por CLARKE [3].

Una superficie atómicamente plana puede especificarse a partir de los *índices de Miller*, (hkl) , del plano utilizado para definirla. Estos índices corresponden a los números enteros más pequeños cuya relación es la misma que la que existe entre las inversas de las coordenadas de los puntos de corte del plano con unos ejes situados en el seno del cristal. Para las redes cúbicas, los índices de Miller de un plano coinciden siempre con los del vector perpendicular al mismo. La utilización de paréntesis y corchetes permite distinguir entre planos y vectores (o direcciones) respectivamente.

En los cristales cúbicos, las superficies con los índices de Miller más bajos (*planos de base*), (111) , (100) y (110) , presentan un único tipo de simetría. En la figura I.1 se han representado los planos de base y las disposiciones atómicas resultantes en el caso de un cristal cúbico centrado en las caras. Resulta evidente que la disposición de los átomos en estas superficies es indiferente al signo o al orden en el que se escriban los índices de Miller. Las superficies cuya orientación se aleja unos pocos grados de los planos de bases se denominan normalmente *superficies vecinales*. El aumento gradual del ángulo formado entre una de estas superficies y un plano de base permite la introducción paulatina en la superficie de elementos de simetría diferente a la



1.2. Representación de las zonas $[0\bar{1}1]$ y $[1\bar{1}0]$ definidas por los planos (111) y (100) (A) y (111) y (110) (B) respectivamente.

existente en este último. Evidentemente, una superficie vecinal puede denotarse utilizando sus índices de Miller. Resulta sin embargo más práctico, especificar su dirección a partir de la de uno de los planos de base. BLAKELY y EIZENBERG [1] han propuesto la notación

$$(hkl) \times [h'k'l'], \quad (I.1)$$

donde (hkl) son los índices de Miller de uno de los planos de base y α es el ángulo formado entre este plano y la superficie vecinal alrededor de un eje de dirección $[h'k'l']$ contenido en el plano de base. El ángulo α puede calcularse a partir de los índices de Miller de los dos planos, vecinal y de base. La expresión que relaciona los índices de Miller de un plano con el ángulo, α , que éste forma con (100) es [2]

$$\operatorname{tg} \alpha = (k^2 + l^2)^{1/2} / h \quad (I.2)$$

mientras que el ángulo, β , formado entre (hkl) y (111) viene dado por

$$\operatorname{tg} \beta = \sqrt{2}(h^2 + k^2 + l^2 - kl - lh - hk)^{1/2} / (h+k+l) \quad (I.3)$$

Utilizando la notación de un BLAKELY y EIZENBERG [3], un plano (311) puede representarse como $(111)29.5^\circ[\bar{0}\bar{1}1]$ o $(100)25.2^\circ[\bar{0}\bar{1}1]$, según se considere como un plano vecinal de (111) o de (100) . En estas notaciones de (311) se refleja claramente que la dirección $[\bar{0}\bar{1}1]$ está contenida en los planos (111) , (100) y (311) , así como en todos los planos que se obtendrían haciendo variar α entre 0 y 29.5° , a partir de (111) , y entre 0 y 25.2° a partir de (100) . En general, el conjunto de planos que contienen a una dirección determinada $[hkl]$ constituyen una zona. En la figura I.2A se muestra claramente que la dirección común a los planos (111) y (100) es la dirección $[\bar{0}\bar{1}1]$. De la misma manera,

figura I.2B, la dirección $[1\bar{1}0]$ está contenida en (111) y (110) . Abatiendo uno de lo estos dos planos alrededor de su dirección común pueden obtenerse todos los planos situados en la zona definida por ésta última. Una consecuencia de la definición de zona es la relación de ortogonalidad entre la dirección que la define y las direcciones perpendiculares a los planos que la contienen.

Una nomenclatura alternativa de las superficies vecinales es la que toma como base la estructura de las mismas tal y como se determina, por ejemplo, utilizando la difracción de electrones de baja energía (LEED). Los diagramas obtenidos con superficies de diferentes metales y óxidos han puesto en evidencia la existencia de una estructura escalonada regular formada por elementos cuya orientación coincide con la de los planos de base. La existencia de este tipo de estructura justifica la apelación de *superficies escalonadas* para la mayoría de las superficies vecinales. Este hecho es la base de la siguiente notación, propuesta por primera vez por LANG et al.[4],

$$M(S)-[n(hkl)x m(h'k'l')] \quad (I.4)$$

en donde M representa la composición química del cristal y S indica simplemente que la superficie presente una estructura escalonada regular. Esta última se compone de terrazas de orientación (hkl) y formadas por n filas de átomos, separadas por escalones de orientación $(h'k'l')$ y m filas de átomos. En la mayoría de los casos la estructura estable de la superficie es la que contiene escalones monoatómicos. A modo de ejemplo, la estructura estable de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ corresponde a la notación $Pt(S)[n(111)x(100)]$ mientras que la estructura de las superficies vecinales de Pt(100) en la misma zona corresponde a la notación $Pt(S)[n(100)x(111)]$ [5]. Esta nomenclatura refleja claramente la relación entre la estructura de una superficie vecinal y la de los dos planos de base que se sitúan en la misma zona.

La notación de LANG et al.[4] no está libre de inconvenientes. El primero de ellos es que supone el conocimiento de la estructura de la superficie, lo cual no es siempre el caso. Por otro lado, la orientación del escalón puede presentar una cierta ambigüedad. Este caso se presenta, por ejemplo, al describir los escalones presentes en las superficies vecinales de (111) en la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ de un cristal cúbico centrado en las caras. La orientación de estos escalones es (111) o (110) según se considere que están definidos, respectivamente, por la última o por la penúltima fila de átomos de la terraza (ver el modelo de la figura III.10). LANG et al.[4] propusieron en este caso que se considerara siempre como dirección del escalón aquella que forma un ángulo menor con la normal al plano de la terraza. Con este criterio la notación de este tipo de superficie sería $n(111)x(111)$. Esta notación se basa sin embargo en criterios puramente geométricos y puede no corresponder a la simetría de los sitios de adsorción existentes en estas superficies. Por ejemplo, los resultados experimentales que se presentan en el capítulo III demostrarán que, en el caso del platino, el comportamiento de este tipo de superficies vecinales vis a vis de la adsorción electroquímica de hidrógeno refleja la existencia de sitios (110), lo que hace más adecuada la notación $(n-1)(111)x(110)$.

La nomenclatura de LANG et al.[4] también resulta poco satisfactoria para describir las estructuras en las que la orientación del plano del escalón no coincide con la de uno de los planos de base. En estas superficies la estructura de los bordes de las terrazas puede considerarse a su vez como una estructura escalonada en la que aparecen átomos (denominados de "kink", en inglés) cuyo número de coordinación es menor que el del resto de los átomos del escalón. La distancia entre dos escalones consecutivos en este tipo de estructura depende de la dirección en la que ésta se mida a lo ancho de la terraza y no coincide estrictamente con un número entero de filas de átomos.

VAN HOVE y SOMORJAI [6] han propuesto posteriormente una notación que no sólo es más general sino que además proporciona una relación matemática directa entre los índices de Miller de una superficie (que reflejan la orientación macroscópica de la misma) y la orientación de

los diferentes elementos que forman su estructura. Esta notación se basa en la descomposición de una superficie en una serie de *microfacetas* que de hecho corresponden a cada uno de los elementos (terrazza, escalón, kink) cuya orientación coincide con la de un plano de base. El tipo y la proporción de cada una de estas microfacetas puede obtenerse a partir de la descomposición vectorial de los índices de Miller de la superficie, (hkl) , en función de los índices de Miller de las microfacetas. La notación general que resulta es

$$M(S) = [a_n^1 \text{uc} (h_1 k_1 l_1) + a_n^2 \text{uc} (h_2 k_2 l_2) + a_n^3 \text{uc} (h_3 k_3 l_3)] \quad (I.5)$$

donde $(h_i k_i l_i)$ ($i=1,2,3$) son los índices de Miller de tres microfacetas no equivalentes, y a_i son los coeficientes de la descomposición vectorial. Los subíndices n_i^{uc} indican el número de celdillas unidad de la microfaceta $(h_i k_i l_i)$ contenidos en la celdilla unidad de la superficie (hkl) .

La descomposición de (hkl) (donde, por comodidad, $h > k > l$) en función de los tres planos de base (111) , (100) y (110) viene dada por

$$(hkl) = l (111) + (h - k) (100) + (k-l) (110) \quad (I.6)$$

mientras que la relación entre los coeficientes n_i^{uc} , para un cristal cúbico centrado en las caras, viene dado por [6]

$$n^{\text{uc}}(111) : n^{\text{uc}}(100) : n^{\text{uc}}(110) = 4l : 2(h-k) : 2(k-l) \quad (I.7)$$

El orden, de mayor a menor, de estos coeficientes permite identificar que simetría corresponde a los sitios de terraza (mayor n_i^{uc}), escalón y kink (menor n_i^{uc}). Por otro lado, el valor de los términos a_i indica el tipo de estructura de la superficie. Las

superficies escalonadas sin kinks corresponden a las orientaciones para las que uno de los a_i es igual a cero. De la relación (I.6) se deduce que las superficies $a_{(111)}(111) + a_{(100)}(100)$ son superficies para las que $k=1$ (zona $[0\bar{1}1]$), las superficies $a_{(111)}(111) + a_{(110)}(110)$ tienen $h=k$ (zona $[\bar{1}10]$) y las superficies $a_{(100)}(100) + a_{(110)}(110)$ son aquellas para las que $l=0$ (zona $[001]$).

Las relaciones (I.6) y (I.7) permiten obtener los índices de Miller de una superficie a partir de su estructura. Basta con calcular los términos a_i a partir de la relación existente entre el número de microfacetas de cada tipo. Por ejemplo, para una superficie $n(100) \times (111)$ (ver modelo de la figura VI.4),

$$n^{uc}_{(100)} / n^{uc}_{(111)} = (n-1)/1$$

$$\text{y } n^{uc}_{(110)} = 0$$

Sustituyendo estos valores en (I.6) y luego en (I.7), se obtiene

$$(hkl) = (2n-1, 1, 1)$$

De la misma manera se obtendría que una estructura $n(111) \times (100)$, en la que $n^{uc}_{(111)} / n^{uc}_{(100)} = (n-1)$ (ver modelo de la figura IV.11) tiene índices de Miller $(n+1, n-1, n-1)$. Finalmente, la orientación de una estructura $n(111) \times (111) = (n-1)(111) \times (110)$, con $n^{uc}_{(111)} / n^{uc}_{(110)} = (n-2)$, (figura III.10) viene dada por $(n, n, n-2)$.

I.1.2. SUPERFICIES REALES.

BÉNARD [7] ha resumido de esta manera los factores más importantes que pueden diferenciar la estructura de una superficie real de la de una superficie ideal con la misma orientación :

a) la *discontinuidad* en las propiedades del seno del cristal que supone la existencia de una superficie y que introduce una *asimetría* en el entorno de los átomos superficiales.

b) la presencia de *defectos*, ya sean estrictamente superficiales o que se extiendan hasta la superficie a partir del seno del cristal.

c) la existencia de *efectos dinámicos* (vibraciones superficiales o difusión de átomos superficiales), que pueden modificar la imagen rígida que representan los modelos de esferas duras de las superficies ideales.

En esta sección comentaremos brevemente ciertos aspectos relacionados con los dos primeros puntos. La posición de equilibrio de un átomo de la superficie puede ser diferente a la que le corresponde en el plano ideal en el que se sitúa debido, principalmente, a la *asimetría* del entorno de los átomos superficiales. Estos experimentan fuerzas de enlace solamente desde uno de los lados del plano de la superficie. Este hecho puede hacer que la distancia entre los planos de átomos más próximos a la superficie sea diferente a la existente en el interior del cristal (*relajación superficial*). En otros casos, la asimetría de la superficie puede producir la aparición de una estructura superficial con una simetría completamente diferente a la del plano ideal. Puede hablarse en estos casos de la existencia de una *reconstrucción superficial*. Las superficies limpias de diferentes cristales son ejemplos de este tipo de fenómeno mientras que, en otros casos, la

estructura de la superficie (reconstruida o no) está determinada por la adsorción de diferentes especies [8].

En algunos casos, determinados adsorbatos pueden cambiar la morfología de la superficie en una escala mayor a la de las distancias interatómicas. Por ejemplo, la adsorción preferente de una especie sobre los escalones de una superficie vecinal puede multiplicar la altura de los mismos. Al mismo tiempo, las dimensiones de las terrazas también aumentan de manera a conservar la orientación macroscópica de la superficie. Este tipo de fenómeno puede considerarse, en términos generales, como un *facetado* de la superficie, ya que hace aparecer porciones de la misma (los escalones y terrazas cuya anchura se ha multiplicado) en las que la orientación local es diferente a la del conjunto de la superficie. Normalmente, la estructura de una superficie facetada no es una estructura de equilibrio y la eliminación del adsorbato conduce a la recuperación de la altura de escalón propia de la superficie limpia [8], que es normalmente monoatómico.

La presencia de *defectos superficiales* tales como escalones, huecos, adátomos aislados o agrupados en clusters, y dislocaciones, representan la diferencia más importante entre superficies reales e ideales. La estructura de una superficie que contiene este tipo de defectos puede representarse utilizando el modelo denominado TLK (terrace-ledge-kink). La estructura ideal de una superficie vecinal de orientación adecuada contiene escalones y kinks cuya simetría y densidad pueden hacerse variar a partir del ángulo que esta superficie forma con el plano de base correspondiente. Escalones y kinks adicionales pueden aparecer en la superficie al aumentar la temperatura del cristal. A medida que ésta última se acerca a la temperatura de fusión del cristal, la densidad de este tipo de defectos se hace cada vez más importante [1,7,9].

La caracterización de los defectos que existen en una superficie y el efecto que estos tienen sobre las propiedades de la misma, son tópicos de extrema importancia y han sido tratados en detalle por diferentes autores [1,7,9-11]. Las principales técnicas utilizadas para

la observación de los defectos superficiales son las técnicas de emisión de campo, la difracción de electrones o de átomos, y, más recientemente, las microscopías de efecto túnel y fuerza atómica. De todas estas técnicas, la difracción de electrones de baja energía (LEED) ha sido seguramente la más utilizada como método de rutina para el control de la calidad de una superficie, entendiéndose ésta, en general, como la ausencia de defectos. Ha sido demostrado sin embargo la relativa insensibilidad de esta técnica a la presencia de defectos distribuidos al azar. Un análisis de los perfiles de intensidad de las señales es necesario para poder caracterizar este tipo de defectos [12].

Información indirecta sobre la presencia de defectos en una superficie puede obtenerse a partir del efecto que estos tienen sobre las propiedades electrónicas, de adsorción o catalíticas de la misma. Este efecto ha sido confirmado utilizando para ello superficies vecinales en las que la simetría y la densidad de sitios de escalón y de kink (considerados como defectos) puede controlarse a través de la orientación de las mismas. Algunos resultados concernientes a la variación de la función de trabajo y de las propiedades de adsorción en fase gaseosa de diferentes especies sobre superficies vecinales de platino se revisarán con detalle en las secciones III.1 y IV.1.

Cabe señalar en este momento que algunas *propiedades electroquímicas* de una superficie metálica pueden ser igualmente sensibles a la presencia de escalones y/o kinks. En su revisión sobre la caracterización de defectos superficiales, RHEAD [9] remarca ya la sensibilidad que, por ejemplo, presenta el punto de carga cero de una superficie de oro frente a la orientación de la misma [13]. En este trabajo demostraremos que, en el caso de superficies de platino, la adsorción electroquímica de hidrógeno proporciona criterios muy sensibles no sólo sobre la simetría y la densidad de escalones en la superficie sino también sobre la distribución de los mismos en dominios más o menos ordenados.

I.2. REVISION DE RESULTADOS ELECTROQUIMICOS OBTENIDOS EN MEDIO ACIDO CON SUPERFICIES MONOCRISTALINAS DE PLATINO.

Entre los procesos electroquímicos sensibles a la estructura de una superficie de platino, la adsorción de hidrógeno y de oxígeno son sin duda aquellos que han despertado mayor interés. Los primeros resultados obtenidos con electrodos de platino policristalinos demostraron la existencia de dos estados reversibles de adsorción-desorción de hidrógeno, denominados entonces estados fuerte y debilmente ligados basándose en el hecho de que el primero de ellos aparecía a potenciales más positivos que el segundo. El trabajo publicado en 1965 por WILL [14], primero en utilizar superficies monocristalinas como electrodos, demostró que la existencia de estos dos estados estaba ligada a la heterogeneidad intrínseca de la superficie policristalina, o lo que es lo mismo, a la presencia de sitios de adsorción de simetría diferente. De la comparación del voltamograma de la superficie policristalina con los de monocristales orientados en las direcciones de los planos de base, se dedujo que los estados debilmente ligados correspondían a la adsorción de hidrógeno en el mismo tipo de sitio que predomina en una superficie Pt(110). De la misma manera se concluyó que los estados fuertemente ligados reflejaban la adsorción de hidrógeno sobre los sitios que predominan en Pt(100).

La crítica más importante que podía plantearse a los resultados de WILL [14], y a la que el mismo autor hacía mención, era la falta de control de la estructura de la superficie de los electrodos. Esta falta de control se veía agravada por la utilización de un procedimiento de "activación" electroquímica de las superficies que consistía en realizar repetidos ciclos hasta potenciales que suponen la adsorción de una cantidad importante de oxígeno. Este procedimiento, tal y como indicaba el aumento de la rugosidad de las superficies, era sospechoso de afectar a la estructura de las superficies.

A partir de la segunda mitad de la década de los setenta, varios grupos de investigadores intentaron resolver el problema del control de la estructura superficial de los electrodos monocristalinos de platino acoplando la experiencia electroquímica a una serie de técnicas de ultra-alto vacío (UHV) [15-22]. Estas técnicas facilitaban métodos bien establecidos ya en los estudios de adsorción en fase gaseosa para la preparación de superficies bien definidas así como para el control de la estructura y composición superficial de las mismas.

El principal problema de este tipo de aproximación era el de la transferencia de la superficie, una vez caracterizada en UHV, a la cámara en la que tiene lugar la experiencia electroquímica. La falta de control de las condiciones en las que se realizaba esta transferencia puede considerarse como la causa de la irreproducibilidad de los voltamogramas obtenidos. El perfil de éstos últimos y, sobre todo, el recubrimiento máximo en hidrógeno que de ellos se deducía, dependían de que el rango de potenciales en el que se ciclaba el electrodo se limitara, o no, a la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. La obtención de recubrimientos mayores cuando la superficie se "activaba" electroquímicamente es un signo evidente de la presencia de impurezas adsorbidas durante la transferencia y que sólo podían eliminarse ciclando en una zona de potenciales que incluye la adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento. A pesar de estos problemas, los resultados obtenidos por estos autores sirvieron para confirmar las conclusiones deducidas de los resultados de WILL [14] y, entre ellas, la posibilidad de utilizar el hidrógeno adsorbido electroquímicamente como "sonda" sensible a la estructura de una superficie de platino.

La falta de resultados concluyentes en cuanto a la relación entre la estructura superficial de los electrodos de platino y su comportamiento electroquímico, justificaba la necesidad de una nueva aproximación a este tipo de estudio. CLAVILIER et al.[23] propusieron en 1980 un método alternativo que permite la obtención de una interfase platino/disolución limpia sin necesidad de las técnicas, generalmente

costosas, de ultra-alto vacío. Este método, que se describirá en detalle en la sección experimental, se basaba en el aprovechamiento de las propiedades catalíticas del platino para oxidar, durante un tratamiento térmico en una llama gas-oxígeno, las impurezas adsorbidas sobre la superficie. Utilizando la espectroscopía Auger (AES), se había demostrado anteriormente que este tipo de tratamiento producía superficies de platino limpias [24]. La readsorción de impurezas sobre la superficie durante su transferencia hasta la atmósfera controlada de la célula puede evitarse protegiendo el electrodo con una gota de agua ultrapura.

Esta técnica, aplicada con éxito a pequeños monocristales esféricos de fácil manejo, produjo rápidamente resultados reproducibles en diferentes laboratorios y que revelaban propiedades del platino desconocidas hasta entonces. En las secciones que siguen a continuación, intentaremos resumir estos resultados así como el conjunto de resultados adicionales que han llevado a admitir definitivamente que los voltamogramas obtenidos con los electrodos tratados térmicamente representan en cada caso la adsorción-desorción de hidrógeno sobre una estructura superficial Pt(111) (1x1) bien ordenada.

1.2.1. RESULTADOS OBTENIDOS CON Pt(111).

La principal característica del voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(111) tratada a la llama viene dada por la existencia de estados de adsorción entre 0.3 y 0.5 V RHE. Estos estados, que aparecen a potenciales más positivos que los observados en una superficie policristalina, no habían sido observados anteriormente con Pt(111), independientemente de la técnica utilizada para preparar la superficie. En concreto, los voltamogramas obtenidos con superficies preparadas en UHV presentaban estados de adsorción limitados a una zona de potenciales menos positivos y que, en el caso de superficies cicladas en la zona de adsorción-desorción de oxígeno, eran muy similares a los obtenidos con una superficie Pt(110) [17,20]. En el caso de superficies no "activadas", se obtenía un estado mal definido cuya población representaba apenas un tercio de la monocapa de hidrógeno [22] o incluso menos [18]. Resulta significativo que estos dos tipos de voltamograma podían obtenerse a partir del estado de la superficie obtenida tras el tratamiento a la llama [25], bien aplicando varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno o bien contaminando la superficie.

La aparición de estados de adsorción a potenciales más positivos que los de los estados observados anteriormente les valió la denominación de "anómalos" o "inhabituales". En realidad, ninguno de estos dos términos se ajusta al carácter intrínseco a la superficie Pt(111) que tienen estos estados de adsorción. Sólo por comodidad, emplearemos en este trabajo la denominación de "estados inhabituales" para referirnos a ellos.

En el caso de la superficie tratada térmicamente, la integración del conjunto de los estados de adsorción situados entre 0.055 y 0.6 V en H_2SO_4 0.5 M, proporciona, una vez corregida la contribución de la doble capa, un valor de carga equivalente a la transferencia de un electrón por átomo superficial de Pt(111). Este resultado sugería que los estados de adsorción inhabituales, que representaban 1/3 de la monocapa, eran

estados de adsorción de hidrógeno. El efecto de la adsorción específica de los aniones del ácido sulfúrico sobre estos estados se comprobó al constatar que éstos últimos aparecían a potenciales menos positivos que en el caso de las disoluciones de HClO_4 0.1 M [26]. Este comportamiento se explicó suponiendo que los estados de adsorción de hidrógeno a alto potencial estaban bajo el control de la adsorción específica de aniones, la cual depende de la concentración de la disolución y del potencial [26].

La aparición de los trabajos correspondientes a las referencias [23] y [26] movió a muchos investigadores a reexaminar el comportamiento de la interfase Pt(111)/disolución en un intento de decidir si la existencia de estados de adsorción inhabituales correspondían o no a una propiedad intrínseca de la misma. Algunos de estos autores, como es el caso de SCORTICHINI y REILLEY [27], asociaron los estados inhabituales a la adsorción de hidrógeno sobre defectos (adátomos o clusters de platino) generados por el tratamiento a la llama. Estos defectos desaparecerían durante la "activación" de la superficie [28], dando lugar a un voltamograma "correcto", similar a los obtenidos anteriormente con superficies preparadas en UHV [17,20].

Otros autores reexaminaron los resultados obtenidos al acoplar las técnicas de caracterización UHV con la experiencia electroquímica. WAGNER y ROSS [29] prepararon y caracterizaron en UHV superficies bien ordenadas Pt(100) y Pt(111). El voltamograma obtenido con ésta última en una disolución HF 0.3 M era prácticamente idéntico al obtenido en HClO_4 0.1 M con una superficie tratada a la llama. Este resultado demostraba que la existencia de los estados inhabituales no estaba relacionada con la presencia de defectos estructurales. Sin embargo los autores asignaron los estados inhabituales en ausencia de adsorción específica bien con la adsorción reversible de OH^- o con la de alguna impureza presente en la disolución. Esta última hipótesis parecía estar justificada por la observación de un pico agudo de reducción en el voltamograma de una superficie Pt(100) preparada y transferida en condiciones similares y que los autores asociaron a la presencia de una

impureza desconocida (ver sección I.2.2.).

En un tipo de experiencia similar, HOMA et al.[22] obtuvieron un voltamograma de Pt(100) similar al de WAGNER y ROSS [29], mientras que el obtenido con Pt(111), que no presentaba estados inhabituales, correspondía a la adsorción de poco más de 1/3 de monocapa de hidrógeno. Contrariamente a los resultados presentados anteriormente por HUBBARD et al.[17], estos autores señalaron una grave deterioración del diagrama LEED de Pt(111) tras realizar varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento. Este comportamiento indica un aumento del desorden en la estructura superficial.

El problema de la transferencia de un electrodo Pt(111) desde la cámara de alto vacío a la célula electroquímica fue resuelto por primera vez de forma adecuada por ABERDAM et al.[30]. Estos autores prestaron especial atención a la modificación de las condiciones en las que se encuentra el electrodo desde su preparación y caracterización hasta el momento de ponerlo en contacto con la disolución. Igualmente estudiaron el problema de la emersión del electrodo y su transferencia de vuelta a la cámara UHV. Los voltamogramas obtenidos tanto en HClO_4 0.1 M y H_2SO_4 0.1 M eran del mismo tipo que los obtenidos con la superficie tratada a la llama.

En este trabajo, ABERDAM et al.[30] confirmaron resultados preliminares sobre el efecto de la adsorción-desorción repetida de oxígeno sobre la estructura de una superficie bien ordenada [31]. El análisis post-electroquímico de la superficie permitió concluir que este tratamiento, que hace desaparecer progresivamente los estados inhabituales, producía al mismo tiempo la aparición de escalones monoatómicos en la superficie. La anchura media de las terrazas (111) disminuía hasta 11-12 filas de átomos tras cinco ciclos hasta 1.37 V en HClO_4 0.1 M y hasta un valor mínimo de 2 tras 60 ciclos en las mismas condiciones. Estos resultados LEED, que coinciden cualitativamente con los publicados por WAGNER y ROSS [32] en condiciones similares, permiten interpretar la modificación importante de los estados inhabituales tras

un ciclo de adsorción-desorción de oxígeno como el efecto de la creación en la superficie de una densidad relativamente importante de defectos puntuales. Al mismo tiempo, los resultados de ABERDAM et al.[30] permitían descartar los defectos o las impurezas como origen de los estados inhabituales ya que en ambos casos la eliminación de estos últimos debería producirse con un exceso de carga de oxidación, lo cual no es experimentalmente el caso.

Los resultados que acabamos de describir pueden relacionarse con los publicados en 1984 por MOTOO y FURUYA [33]. Estos autores habían estudiado, a través de la evolución del voltamograma en H_2SO_4 0.5 M, el efecto de la temperatura en un tratamiento térmico aplicado a una superficie Pt(111) previamente perturbada por un ciclo de adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento. La restauración progresiva de los estados inhabituales, que tiene lugar a temperaturas más bajas cuando el tratamiento térmico se aplica en ausencia de oxígeno, fué relacionado por los autores con una recuperación del orden a gran distancia de los dominios bidimensionales.

Una indicación adicional de la relación entre los estados inhabituales y el orden de la superficie la proporcionó la puesta a punto de un nuevo procedimiento para la preparación y transferencia hasta la célula electroquímica de una superficie Pt(111). Este procedimiento, desarrollado por el grupo de WIECKOWSKI en la Universidad de Urbana, incluía tres etapas químicas [34]. La primera de estas etapas consiste en la formación de una monocapa de iodo sobre el electrodo durante su enfriamiento tras un tratamiento térmico. Esta capa hidrofóbica protege la superficie durante su transferencia a la célula electroquímica. Dado que la capa de iodo no puede oxidarse sin alterar la estructura superficial, la segunda etapa consiste en reemplazarla por una capa de CO que se forma en la misma célula tras hacer burbujear este gas en la disolución. Finalmente, la capa de CO adsorbido puede oxidarse electroquímicamente en una zona de potenciales en la que se conserva la estructura de la superficie Pt(111). La composición y la estructura

superficial del electrodo fué controlada en cada una de estas etapas utilizando LEED y AES [35]. La obtención de un voltamograma similar al obtenido con una superficie preparada en UHV o utilizando el tratamiento a la llama y transferencia bajo protección de una gota de agua ultrapura, demostró definitivamente que los estados inhabituales son intrínsecos a una superficie Pt(111) bien ordenada.

Otra confirmación más reciente viene dada por los resultados STM in-situ obtenidos por ITAYA et al.[36,37]. Estos autores estudiaron la topografía de una faceta (111) de un monocristal esférico, encontrando dominios bidimensionales anchos. La elección de estas facetas para comprobar las dimensiones de los dominios (111) se justifica con los resultados presentados anteriormente por CLAVILIER [38], quién demostró que el voltamograma obtenido sobre una faceta (111) aislada era idéntico al de un plano (111) tallado, pulido y recocido a la llama. Por otro lado, las experiencias de ITAYA [37] permitieron la observación directa de la estructura perturbada de los dominios (111) tras la adsorción-desorción repetida de oxígeno.

Tras la obtención de esta serie de resultados, puede decirse que existe un consenso casi unánime sobre la relación entre el orden bidimensional de una superficie Pt(111) y la existencia de estados inhabituales. Este tipo de efecto tan marcado del orden de la superficie sobre las propiedades de adsorción de la misma representan un caso sin precedentes en la ciencia de superficies.

La cuestión que quedaba abierta actualmente es la de la naturaleza de las especies responsables de los estados inhabituales de Pt(111). La idea de que los aniones del ácido sulfúrico fueran estas especies en este electrolito fué introducida por SCHERSON y KOLB [39] y desarrollada posteriormente por estos autores junto a AL JAAF-GOLZE [40]. Las conclusiones de estos autores se basan en la observación de que una variación del pH a concentración de iones sulfato constante no cambia la posición de los estados inhabituales, mientras que estos estados se desplazan a potenciales menos positivos cuando la concentración de

aniones aumenta. Este comportamiento refleja un control del proceso de adsorción por parte de la adsorción específica de aniones, tal y como se había señalado anteriormente en [26]. El problema es saber si la corriente de los estados inhabituales se debe a una transferencia de electrones entre la superficie y una especie hidrogenada o entre la superficie y los aniones del electrolito. En el primer caso, tanto el hidrógeno como los aniones están involucrados en un proceso de adsorción competitiva sobre la superficie Pt(111). En el segundo caso, la densidad de carga eléctrica asociada a los estados inhabituales supondría una transferencia de carga importante entre la superficie y los aniones adsorbidos. Resultados posteriores han demostrado que los aniones adsorbidos sobre Pt(111) en una disolución de ácido sulfúrico son mayoritariamente los iones bisulfato [41]. En ausencia de adsorción específica de aniones, como es el caso de las disoluciones de HClO_4 0.1 M, la aparición de los estados inhabituales a potenciales más positivos que en H_2SO_4 sugería a AL JAAF-GOLZE et al.[40] su asignación a la adsorción de especies del tipo hidroxilo.

Las distintas hipótesis sobre el origen de los estados inhabituales fueron analizadas más tarde por WAGNER y ROSS [42], quienes descartaron definitivamente las impurezas como un origen posible. Las especies consideradas por estos autores eran especies hidrogenadas, especies oxigenadas o, finalmente, aniones. El primer tipo de especies les parecía poco probable dado el alto valor de energía libre de Gibbs en ausencia de adsorción específica (160 kJ/mol) si se compara con el valor del calor de adsorción de hidrógeno en fase gaseosa a recubrimiento cero (42 kJ/mol). Así se concluía que sólo las especies oxigenadas y los aniones podían ser responsables de los estados inhabituales de Pt(111) en ausencia o en presencia de adsorción específica respectivamente. Para conciliar estos dos casos extremos, WAGNER y ROSS [42] intentaron racionalizar la existencia de estados inhabituales utilizando el concepto, utilizado en los estudios de adsorción de agua a baja temperatura [43], de clusters de agua "bloqueantes". Estas especies han sido detectadas experimentalmente sobre Pt(111) por SEXTON [44]. En la

hipótesis de WAGNER y ROSS [42], la adsorción de estos clusters de moléculas de agua sobre Pt(111) se produce con una relación estructural bien definida, bloqueando la superficie de una manera más eficaz que lo harían moléculas distribuidas al azar. Con este modelo puede explicarse cualitativamente los procesos de adsorción sobre Pt(111) en todo el rango de potenciales, en presencia o en ausencia de adsorción específica de aniones. Sin embargo, no existen evidencias directas que permitan decidir si este modelo es en realidad válido o no.

Los valores experimentales de carga obtenidos en presencia de diferentes aniones proporcionan una indicación importante sobre el origen de las especies responsables de los estados inhabituales. Estos valores han sido medidos en presencia de iones bisulfato [26], acetato [45], cloruro [46] y bioxalato [47], encontrándose valores prácticamente idénticos al integrar el conjunto de estados habituales e inhabituales. Parece poco probable que una transferencia parcial de carga entre cada uno de estos aniones y la superficie compense de forma exacta las diferentes concentraciones superficiales de aniones adsorbidos en cada caso.

Las primeras medidas directas de la cantidad de aniones adsorbidos en la interfase Pt(111)/disolución fueron realizadas por RICE et al.[45] y KRAUSKOPF et al.[48] utilizando aniones marcados isotópicamente. En el caso de la adsorción de iones bisulfato [48], el estudio con radiotrazadores confirmó la relación entre el potencial en el que se inicia la adsorción de estos aniones y aquel en el que aparecen los estados inhabituales. Sin embargo, la comparación de la concentración superficial de iones bisulfato y la carga de los estados inhabituales conduce a una valencia de electroadsorción de 3.3 ± 1.1 e/anion. En el caso de la adsorción de iones acetato, este valor es de 1.4 e/anion [45]. Estos valores, demasiado altos en ambos casos, no explican porqué para estos dos aniones la carga asociada a los estados inhabituales es la misma. Los autores de estos estudios concluyeron que la corriente observada en la zona de los estados inhabituales corresponde más bien a la adsorción-desorción de hidrógeno fuertemente adsorbido. Esta

asignación concuerda con el valor de un electrón transferido por átomo de platino superficial que se deduce de los valores de carga experimental independientemente del anión presente en la disolución.

La asignación del conjunto de los estados habituales e inhabituales a la adsorción de un única especie ofrece la posibilidad de realizar un análisis cuantitativo directo de la densidad de sitios (111) presentes en una superficie de platino. En los capítulos III y IV, los resultados de este análisis se describirán en el caso de dos series de superficies vecinales de Pt(111), demostrándose que los valores experimentales pueden compararse con éxito con las densidades de sitios (111) que se deducen del modelo de esferas duras de estas superficies.

Finalmente describiremos dos resultados recientes que evidencian la presencia de hidrógeno adsorbido en la zona de los potenciales inhabituales, tanto en disoluciones de ácido sulfúrico como en las de ácido perclórico. EBERT et al.[49] han llegado a esta conclusión utilizando la reducción de N_2O como sonda para detectar la presencia de hidrógeno adsorbido en la superficie. Estos autores han comprobado que la reducción de N_2O , proceso que necesita de hidrógeno adsorbido, tiene lugar a potenciales inferiores a 0.75 V en disoluciones de ácido perclórico, desplazándose a potenciales inferiores a 0.5 M en medio sulfúrico. Este desplazamiento es paralelo al de los estados inhabituales en cada uno de estos electrolitos.

Otro proceso sensible a la naturaleza de la especie adsorbida en la superficie es la generación del segundo armónico (SHG, Second Harmonic Generation). CAMPBELL et al.[50] demostraron que, en una disolución de ácido perclórico, la adsorción de hidrógeno sobre un electrodo policristalino de platino se producía con un aumento mantenido de la señal SHG. En el caso de Pt(111) y en el mismo electrolito, LYNCH et al.[51] demostraron que esta señal aumenta progresivamente cuando el potencial disminuye a partir de 0.73 V RHE. De acuerdo con estos autores, este resultado demuestra que el hidrógeno se encuentra adsorbido en todo este rango de potenciales cuando no existe adsorción

específica de aniones [52].

Todos estos resultados parecen indicar que las condiciones características de la interfase metal/disolución pueden inducir grandes desviaciones con respecto al comportamiento de una misma superficie en fase gaseosa. El campo eléctrico aplicado en la interfase durante la experiencia electroquímica, así como la presencia de moléculas del disolvente, pueden ser responsables de que la energía de adsorción de una especie dada, por ejemplo el hidrógeno, sea muy diferente de la observada en fase gaseosa. Como veremos más adelante, el orden de estabilidad del hidrógeno adsorbido sobre terrazas y escalones de las superficies vecinales de Pt(111) está invertido en la interfase metal/gas y metal/disolución, indicando las diferencias existentes en cada tipo de sistema. Dentro de este marco podría entenderse el hecho de que la adsorción de hidrógeno sea la responsable de los estados inhabituales de Pt(111).



1.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS CON Pt(100).

La interpretación del comportamiento electroquímico de Pt(100) no ha suscitado interpretaciones tan controvertidas como en el caso de Pt(111). Esta ausencia de polémica encubre sin embargo el paralelismo que existe entre estas dos orientaciones en lo que respecta al carácter "anómalo" de algunos de sus estados de adsorción característicos.

Hasta 1980, los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M por diferentes autores se caracterizaban por la presencia de un estado de adsorción predominante a 0.26 V [14,17,19,20]. Este resultado permitía asignar el estado que aparece al mismo potencial en el voltamograma de una superficie policristalina a la contribución de los sitios de simetría (100) existentes en la misma. La aparición en el voltamograma de Pt(100) de estados residuales situados a potenciales ligeramente superiores a 0.26 V era considerada por ROSS [20b] como el resultado de la existencia de zonas desordenadas en la superficie del cristal. Debe tenerse en cuenta que las superficies utilizadas en estos trabajos habían sido, bien sometidas a varios ciclos de adsorción desorción de oxígeno a alto recubrimiento para eliminar las impurezas adsorbidas [14,17,20] o bien enfriadas durante largo tiempo (5-6 horas en una atmósfera de He) tras su recocido a alta temperatura [19].

Los primeros resultados publicados por CLAVILIER et al.[53] con una superficie Pt(100) tratada a la llama, reflejaban por primera vez la existencia de estados de adsorción a potenciales más positivos que 0.26 V. Estos estados, centrados a 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M, no habían sido nunca observados en el voltamograma de una superficie policristalina. Resultados posteriores han confirmado la existencia de estos estados en el voltamograma de superficies Pt(100) tratadas térmicamente y enfriadas bajo diferentes atmósferas [54-57]. Al mismo tiempo, experiencias realizadas en disoluciones HClO_4 0.1 M, mostraron la existencia en este medio de estados igualmente inhabituales que se extendían hasta 0.65 V [58-59]. Una primera interpretación que relacionaba estos estados con la presencia de defectos supuestamente generados por el tratamiento a la

llama de la superficie [55-28] no ha sido confirmada por los resultados de autores que obtenían el mismo tipo de voltamograma con superficies Pt(100) preparadas y caracterizadas en condiciones de alto vacío [60-61]. A este respecto cabe recordar que los diagramas LEED obtenidos por CLAVILIER et al.[53] en paralelo a la experiencia electroquímica, indicaban la ausencia de este tipo de defectos en la superficie del electrodo Pt(100) tratado a la llama.

Un segundo punto en común entre el comportamiento de Pt(100) y Pt(111) es la sensibilidad de los estados inhabituales a la adsorción-desorción repetida de oxígeno. La desaparición paulatina de los estados a 0.365 V que se observa en estas condiciones fue asociada ya por CLAVILIER et al.[53] a una pérdida del orden bidimensional en la estructura cristalina superficial. Esta conclusión se vió confirmada posteriormente por las experiencias de WAGNER y ROSS [29,32] quienes demostraron que la adsorción de oxígeno a alto recubrimiento sobre Pt(100) disminuía la dimensión de los dominios ordenados y aumentaba la densidad de defectos distribuidos al azar sobre la superficie. Este permite relacionar la falta de orden bidimensional en las superficies utilizadas en las referencias [14,17,19,20] con la consiguiente ausencia del estado a 0.365 V en los voltamogramas obtenidos por estos autores. Otra indicación sobre la relación entre las dimensiones de los dominios (100) y los estados a 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M la proporciona la menor amplitud de éstos últimos en los voltamogramas de las superficies vecinales de Pt(100) que contienen terrazas (100) estrechas [62,57].

Las mayores diferencias en el comportamiento electroquímicos de Pt(100) y Pt(111) se centran principalmente en dos puntos. Una de ellas es la posibilidad de obtener con Pt(100) un voltamograma con un perfil diferente según la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico. Este comportamiento se observó primero en H_2SO_4 0.5 M [54], constatándose que, a medida disminuía la cantidad de oxígeno adsorbido térmicamente, la población del estado a 0.365 V aumentaba en detrimento del estado a 0.265 V y de los estados situados a potenciales inferiores. Un comportamiento similar ha sido observado posteriormente en disoluciones de HClO_4 [46]. La diversidad de voltamogramas obtenidos con

Pt(100) contrasta con la obtención de un único tipo de voltamograma para Pt(111) independientemente de las condiciones de preparación de la superficie.

La segunda diferencia importante entre Pt(111) y Pt(100) concierne a la restauración de los estados inhabituales, y por lo tanto del orden bidimensional, de una superficie perturbada electroquímicamente. En el caso de Pt(111) ésto no es posible sino aplicando un nuevo tratamiento térmico. Sin embargo para una superficie Pt(100) existe la posibilidad de restaurar electroquímicamente el orden de la superficie [63]. El desarrollo de los estados a 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M está relacionado con el hecho de que la adsorción-desorción electroquímica de oxígeno e hidrogeno son procesos que afectan a la estructura superficial de una superficie Pt(100). Este tipo de efecto es bien conocido en fase gaseosa en la que la adsorción de hidrógeno y/o oxígeno, entre otras especies, juegan un papel importante en el paso de una estructura reconstruida hexagonal a la superficie no reconstruida (1x1) [64]. Finalmente debe señalarse que la imposibilidad de restaurar electroquímicamente en HClO_4 0.1 M los estados que caracterizan el orden bidimensional de una superficie Pt(100) [46] prueba el papel determinante de la adsorción de aniones en este tipo de proceso.

La relación entre la estructura superficial de Pt(100) y los diferentes tipos de voltamogramas que la caracterizan ha sido estudiada con más detalle en disoluciones de ácido sulfúrico. Los dos perfiles voltamétricos obtenidos en este medio, caracterizados por un desarrollo máximo de los estados a 0.265 V o 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M, han sido denominados S_I y S_{II} respectivamente [65]. Un tercer tipo de perfil, S_{III}^n , es el de las superficies obtenidas tras n ciclos de adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento [65]. Como hemos discutido anteriormente, las diferencias entre los voltamogramas de tipo S_I y S_{II} se han relacionado principalmente con las dimensiones de los dominios bidimensionales (100), menor en el caso de S_I que en el de S_{II} . Para ésta última, la mayor cantidad de carga adsorbida a potenciales inferiores a 0.2 V ha sido relacionada con una mayor densidad de defectos distribuidos al azar [65] mientras que el estado a 0.265 V se

ha asignado a la contribución de los sitios de borde de los dominios (100) [66]. La densidad de este tipo de sitio se hace mayor a medida que la dimensión de los dominios bidimensionales disminuye.

Estas diferencias en las dimensiones de los dominios (100) y en el contenido de defectos superficiales existentes en las estructuras correspondientes a los voltamogramas S_I y S_{II} no parecen afectar sin embargo al total de sitios de simetría (100) existentes en la superficie. Esta cantidad puede calcularse a partir de la carga adsorbida a potenciales superiores al límite, más o menos marcado, que aparece aproximadamente a 0.15 V [53]. Las cargas medidas de esta manera coinciden en todos los casos con la correspondiente a la saturación de una estructura Pt(100)(1x1) ($209 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) [53,54,63], de manera que resulta difícil decidir a partir de este dato cual de los diferentes perfiles voltamétricos corresponde a la estructura (1x1). En todo caso debe tenerse en cuenta que estos valores de carga están condicionados por la determinación del límite que separa la contribución de los defectos superficiales de la de los dominios (100). La separación entre estas dos contribuciones se hace más difusa a medida que aumenta la corriente a potenciales inferiores a 0.25 V. A este respecto cabe señalar que la integración del conjunto de estados situados entre 0.265 y 0.365 V, previamente separados por un procedimiento de deconvolución numérica [66], resulta en un valor de carga de solamente $194 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para un voltamograma de tipo S_I mientras que con S_{II} se obtienen los $209 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt(100)(1x1) [66]. Este resultado sugiere que la elección del mínimo a 0.15 V como límite inferior del dominio de integración tiende a hacer aparecer una cierta contribución de los defectos superficiales en el valor de carga obtenido con un voltamograma S_I . Este punto se discutirá con más detalle al comparar este tipo de curva con los voltamogramas obtenidos con una serie de superficies Pt(S)[n(100)x(111)] (sección VI.3).

Considerando los datos que acabamos de discutir resulta comprensible la idea de que ninguno de los resultados electroquímicos obtenidos hasta la fecha está relacionado con la existencia de la estructura reconstruida, denominada normalmente $\text{Pt}(100)_{\text{hex}}$ o

Pt(100)(5x20), que caracteriza a una superficie limpia en condiciones de alto vacío [20]. Este supuesto se basa además en la facilidad con la que esta estructura reconstruida revierte en la estructura (1x1) bajo la influencia de diferentes adsorbatos. La transformación de la estructura reconstruida en una estructura (1x1) observada por ISHIKAWA y HUBBARD [15] tras poner en contacto la superficie con agua líquida durante 120 s, sugiere que la adsorción de agua es suficiente para eliminar la reconstrucción de la superficie. Sin embargo, esta conclusión debe matizarse debido a la importancia de las condiciones en las que se realiza este tipo de experiencia. Utilizando condiciones experimentales más controladas, KATEKARU et al.[67] encontraron que exponiendo una superficie Pt(100)_{hex} a una presión de vapor de agua de 10^{-2} Torr durante 15 minutos, no se detectaba ningún cambio en el diagrama LEED inicial. Este resultado concuerda con el previamente obtenido por IBACH y LEWALD [68] en condiciones similares.

El problema de la determinación de la estructura superficial en la interfase Pt(100)/disolución ha sido abordado por los diferentes autores que han acoplado la experiencia electroquímica con diferentes técnicas de caracterización superficial ex-situ, principalmente LEED. Al igual que en el caso de Pt(111), los resultados de este tipo de experiencia han estado determinados por las condiciones en las que se realiza la transferencia de la superficie, ordenada y limpia en UHV, a la célula electroquímica. La falta de control de la superficie durante esta transferencia puede considerarse la causa de la obtención de voltamogramas de Pt(100) de los que se deduce un recubrimiento en hidrógeno que varía del valor de la monocapa completa sobre Pt(100)(1x1) [17,20] a 0.3 [18] según se hayan aplicado o no varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno. La aparición en algunas experiencias de un pico de reducción agudo a 0.35 V durante el barrido positivo de potenciales [29,22] ha sido identificado posteriormente como debido a la reducción de trazas de iones nitrato [58,59].

Los primeros resultados electroquímicos significativos obtenidos con superficies Pt(100) preparadas y caracterizadas en UHV, fueron los publicadas en 1987 por ABERDAM et al.[60]. La limpieza de la superficie

así como la pureza de la disolución HClO_4 0.1 M utilizada pueden estimarse a partir de la reversibilidad del voltamograma obtenido entre 0.05 y 0.7 V sin necesidad de "activar" la superficie (ver figura II.3). El análisis LEED de la superficie tras la experiencia electroquímica indica el paso de la estructura $\text{Pt}(100)(5 \times 20)$, de la que se partía inicialmente, a una estructura no reconstruida (1×1) . Desgraciadamente los autores no intentaron relacionar la existencia de este tipo de transformación con la densidad de sitios superficiales que se deduce a partir de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno en el voltamograma.

Es necesario tener presente que la transformación $\text{Pt}(100)(5 \times 20) \longrightarrow \text{Pt}(100)(1 \times 1)$ ha sido observada por diferentes autores [17,60,32] tras la transferencia del electrodo de la fase líquida a una fase gaseosa a baja presión. Este hecho sugiere que las condiciones utilizadas en este cambio de fase pueden haber jugado un papel por ejemplo en la adsorción de impurezas incontroladas capaces de eliminar la estructura reconstruida [32]. Si este fuera el caso nos encontraríamos frente al mismo tipo de problema que se encontró en el estudio de $\text{Pt}(111)$, es decir, la definición de mejores condiciones experimentales para la transferencia de la superficie.

A este respecto es interesante citar los resultados obtenidos con un metal, como es el oro, menos sensible a la contaminación. Las superficies $\text{Au}(100)$ limpias presentan en UHV un diagrama LEED (5×20) similar al obtenido con $\text{Pt}(100)$ [64]. En ambos casos, el mismo modelo hexagonal para la superficie reconstruida ha sido utilizado para explicar este tipo de diagrama [64]. Al igual que en el caso de $\text{Pt}(100)$, la estructura reconstruida de $\text{Au}(100)$ revierte en una estructura metastable (1×1) como resultado de la adsorción de diferentes especies.

La existencia de este tipo de transformación superficial ha sido utilizado para explicar la histéresis de las curvas de capacidad diferencial-potencial obtenidas en diferentes electrolitos [69,70] con electrodos $\text{Au}(100)$ tratados a la llama. SCHNEIDER y KOLB [71] han demostrado que, antes de ponerlas en contacto con el electrolito, estas

superficies presentan el mismo tipo de reconstrucción que las superficies preparadas en alto vacío [71]. HAMELIN [69] y SCHNEIDER y KOLB [70] han relacionado la histéresis de las curvas de capacidad diferencial con la transformación de una estructura reconstruida, estable a potenciales negativos y que, aumentando el recubrimiento en aniones y/o la densidad de carga positiva en la superficie, revertiría en la estructura (1x1). Esta última puede transformarse de nuevo en la estructura reconstruida si el electrodo se polariza a potenciales suficientemente negativos. Estas transformaciones superficiales ha sido puesto en evidencia por ZEI et al.[72] al analizar por LEED la estructura del electrodo extraído a diferentes potenciales. De esta manera se ha comprobado que el diagrama LEED de la superficie estable a los potenciales más negativos corresponde también a una estructura hexagonal. Una evidencia más directa sobre la existencia de este tipo de estructura la proporcionan los resultados obtenidos in-situ por FRIEDRICH et al.[73] con SHG, OCKO et al. [74] utilizando la difracción de rayos X en incidencia rasante y, más recientemente, por GAO et al.[75] con STM. Estos resultados han probado definitivamente la existencia de una estructura hexagonal en la interfase Au(100)/disolución.

La extensión de esta conclusión al caso de Pt(100) necesitaría en principio la realización del mismo tipo de experiencias in-situ. Existen sin embargo resultados electroquímicos que sugieren la existencia de una estructura hexagonal de Pt(100) bajo ciertas condiciones de adsorción específica. Estos resultados conciernen a la población de los estados de adsorción relacionados con la adsorción de hidrógeno sobre los dominios (100). Esta población está directamente relacionada con la densidad superficial de sitios con esta simetría, la cual, en el caso de una superficie Pt(100)_{hex}, excedería en un 23.7% a la de la superficie Pt(100)(1x1) [64b]. Aceptando que la saturación de la superficie en hidrógeno se produzca con el intercambio de un electrón por átomo de platino superficial, la transición Pt(100)_{hex} → Pt(100)(1x1) haría que la carga eléctrica asociada variara de 258 a 209 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Valores de carga experimental iguales a 265 y 253 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ han sido obtenidos en presencia de iones cloruro [46] y bioxalato [47]. Siendo estos aniones

especies que se adsorben específicamente sobre la superficie, es necesario estudiar cual es el efecto sobre la estructura superficial de la adsorción específica antes de poder asignar el conjunto de la carga experimental a la adsorción de hidrógeno sobre una superficie hexagonal. La constancia de los valores experimentales obtenidos para concentraciones de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entre 10^{-4} y 10^{-1} M [76] tendería a confirmar esta suposición. En este trabajo extenderemos estos resultados a diferentes aniones en disoluciones de ácido sulfúrico o perclórico.

II.2.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON SUPERFICIES ESCALONADAS.

Los primeros estudios sistemáticos sobre el comportamiento electroquímico de superficies vecinales de platino aparecieron simultáneamente en 1986 [62,77-79]. Anteriormente sólo había aparecido un número reducido de estudios realizados con superficies tratadas a la llama [27,55] o preparadas y caracterizadas en UHV [20b]. En este último trabajo, las experiencias electroquímicas fueron realizadas en condiciones en las que el recubrimiento de hidrógeno sobre Pt(111) era sólo de un 50%. Este dato sugiere la presencia de contaminación en el sistema.

Los resultados presentados en las referencias [62,77-79] corresponden a experiencias realizadas en medio ácido con superficies tratadas térmicamente y enfriadas en aire. LOVE et al.[77] publicaron los voltamogramas obtenidos en HClO_4 0.1 M con cinco superficies situadas en la zona $[0\bar{1}1]$, es decir, de estructura $n(111)\times(100)$ y $n(100)\times(111)$, y, en todos los casos, con $n \leq 6$. Los resultados obtenidos por estos autores no correspondían ni cualitativa ni cuantitativamente al tipo y a la densidad de sitios de adsorción presentes en la superficie. LOVE et al.[77] concluyeron que los diferentes estados de adsorción presentes en el voltamograma de cada una de las superficies estudiadas se debían, principalmente, a la existencia de interacciones adsorbato-adsorbato. Los mismos autores, en un segundo artículo [80], confirmaron esta conclusión comparando el comportamiento de las mismas superficies escalonadas en disoluciones de ácido sulfúrico y de ácido perclórico. Sin embargo, un análisis detallado de los voltamogramas presentados sugiere que esta conclusión está influenciada por la utilización del tratamiento térmico en condiciones que no son adecuadas para todas las superficies y por un evidente intercambio en los voltamogramas correspondientes a orientaciones diferentes.

Contrariamente a los resultados que acabamos de describir, los resultados publicados por ADZIC et al.[78] y CLAVILIER et al.[62] indicaban que los estados de adsorción correspondientes a sitios de

terrazza y escalón con una simetría dada aparecían en todos los casos a potenciales bien definidos y distintos. Estos dos trabajos incluyen resultados obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con superficies situadas en las zonas $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$ con anchuras de terraza (111) o (100) inferiores a seis filas de átomos. Los voltamogramas obtenidos por cada grupo con las superficies Pt(331) y Pt(211) son prácticamente idénticos. CLAVILIER et al.[62] remarcaron en sus conclusiones el efecto dramático de la anchura de las terrazas (111) y (100) sobre la amplitud de los estados de adsorción inusuales de Pt(111) y Pt(100) respectivamente. Por otra parte estos autores, al igual que TRIPKOVIC et al.[79], estudiaron el efecto de la adsorción-desorción de oxígeno sobre los estados de adsorción de hidrógeno.

MOTOO y FURUYA [81] publicaron un estudio más detallado con treinta y cuatro superficies vecinales elegidas en las tres zonas $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[001]$. Entre las superficies estudiadas se encontraban algunas con anchuras de terraza que llegaban hasta 27 o 40 filas de átomos según las zonas. Todas las superficies fueron tratadas a la llama y enfriadas en una atmósfera de hidrógeno, registrándose los voltamogramas de adsorción de hidrógeno en H_2SO_4 0.5 M así como la primera adsorción de oxígeno electroquímico en este medio. El análisis de la evolución de los estados de adsorción en función de la densidad de sitios de escalón permitió a los autores relacionar estos estados con la adsorción de hidrógeno sobre sitios de terraza y de escalón. En un trabajo posterior, FURUYA y KOIDE [82] retomaron los mismos datos experimentales y relacionaron la amplitud de los diferentes estados de adsorción con la densidad de átomos superficiales con un número de coordinación dado. En este mismo trabajo se recogen además voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con superficies, situadas entre Pt(332) y Pt(775) y que contienen una distribución regular de kinks (100) o (100) situados entre sitios de escalón (110) o (100) respectivamente.

MARKOVIC et al.[83] estudiaron en un primer artículo el comportamiento en H_2SO_4 0.05 M de diez superficies vecinales distribuidas en las diferentes zonas del triángulo estereográfico. Su interpretación cualitativa incluye la adsorción simultánea de hidrógeno

y aniones bisulfato en los sitios de escalón mientras que los estados de adsorción inhabituales correspondientes a las terrazas (111) son asociados exclusivamente a la adsorción de aniones con transferencia de carga. En un segundo artículo, MARKOVIC et al.[57] se centraron en el estudio de superficies situadas en la zona $[0\bar{1}1]$ y con $n \leq 6$. El efecto de la adsorción específica de los aniones bisulfato fué estudiado comparando los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.05 M y $HClO_4$ 0.1 M. Esta comparación demostraba que, al igual que el caso de Pt(111), la adsorción-desorción de hidrógeno está acoplada con la de los aniones específicamente adsorbidos. En el caso de las tres superficie del tipo Pt(S)[n(111)x(100)] (con n=2,3 y 6) estudiadas en este trabajo, los autores encontraron una relación lineal entre la población del estado asociado a los sitios (100) y la densidad de los sitios de escalón. No está claro sin embargo en este estudio cómo calcula está última (es decir, cual es el area que ocupa un sitio (100)) ni cómo se separan las contribución correspondiente a los sitios de escalón de las de los sitios de terraza y de la doble capa. Representando de una forma similar la carga de los estados inhabituales para estas tres supeficies obtiene que esta carga disminuye linealmente a medida que la densidad de sitios de escalón aumenta.

Los resultados de MARKOVIC et al.[57] representan una primera aproximación a la determinación de la densidad de sitios superficiales de una simetría dada a partir de la población del estado de adsorción correspondiente. Sin embargo, este intento de análisis cuantitativo se refiere solamente a un tipo de sitio y está limitado por el número reducido de superficies estudiadas. En nuestro trabajo intentaremos superar estas limitaciones estudiando un número suficiente de superficies de cada tipo y con un rango de densidades de escalón más amplio que los analizados anteriormente. Esto nos permitirá no solamente estudiar los estados de adsorción ligados a los sitios de escalón sino también entrar en el análisis de los estados ligados a la adsorción sobre los sitios de terraza, su distribución en estados habituales e inhabituales (en el caso de las superficies vecinales de Pt(111)) y en la determinación de la contribución de la corriente de carga de la doble capa.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.3. BIBLIOGRAFIA.

1. J.M.BLAKEY y M.EIZENBERG
en "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous
Catalysis.", Vol.1. Editado por D.A.King y D.P.Woodruff.
Elsevier.Amsterdam, 1981. Capítulo 1
2. J.F.NICHOLAS.
"An Atlas of Models of Crystal Surfaces", Gordon and Breach Science
Publishers Inc., Londres. (1965)
3. L.J.CLARKE.
"Surface Crystallography : an Introduction to LEED". John Willey &
Sons. New York 1985.
4. B.LANG; R.W.JOYNER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.30(1972)440
5. D.W.BLAKEY y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.65(1977)419
6. M.A.VAN HOVE y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.92(1980)489
7. J.BÉNARD.
"Adsorption on Metal Surfaces." Vol.13 de Studies in Surface Science
and Catalysis, Elsevier Scientific Publishing. Amsterdam, 1983.
8. G.A.SOMORJAI y M.A.VAN HOVE. Prog.Surf.Sci.30(3-4)(1989)201
9. G.E.RHEAD. Surf.Sci.68(1977)20
10. M.HENZLER. Appl.Phys.9(1976)11
11. K.WANDELT. Surf.Sci.251/252(1991)387
12. M.HENZLER. Appl.Surf.Sci.11/12(1982)450
13. A.HAMELIN y J.LECOEUR. Surf.Sci.57(1976)771
14. F.G.WILL. J.Electrochem.Soc.112(1965)451
15. R.M.ISHIKAWA y A.T.HUBBARD. J.Electroanal.Chem.69(1976)317
16. R.E.O'GRADY, M.Y.C.WOO, P.L.HAGANS y E.YEAGER.
J.Vac.Sci.Technol.14(1)(1977)365
17. A.T.HUBBARD, R.M.ISHIKAWA y J.KATEKARU.
J.Electroanal.Chem.86(1978)271
18. E.YEAGER; W.E.O'GRADY; M.Y.C.WOO y P.L.HAGANS.
J.Electrochem.Soc.125(2)(1978)348
19. K.YAMAMOTO, D.M.KOLB, R.KÖTZ y G.LEMPFUL.
J.Electroanal.Chem.96(1979)233
20. P.N.ROSS. a) J.Electrochem.Soc.126(1979)67
b)Surf.Sci.102(1981)463
21. E.YEAGER, W.E.O'GRADY, B.D.CAHAN y D.SCHERSON.
J.Vac.Sci.Technol.20(3)(1982)628
22. A.S.HOMA, E.YEAGER y B.D.CAHAN.
J.Electroanal.Chem.150(1983)181
23. J.CLAVILIER, R.FAURE, G.GUINET y R.DURAND.
J.Electroanal.Chem.107(1980)205
24. J.CLAVILIER y J.P.CHAUVINEAU. J.Electroanal.Chem.100(1979)461
25. R.PARSONS. J.Electrochem.Soc.127(1980)176C
26. J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.107(1980)211
27. C.L.SCORTICHINI y C.N.REILLEY.
J.Electroanal.Chem.139(1982)247
28. C.L.SCORTICHINI, F.E.WOODWARD y C.N.REILLEY.
J.Electroanal.Chem.139(1982)265
29. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. J.Electroanal.Chem.150(1983)141
30. D.ABERDAM, R.DURAND, R.FAURE y F.EL OMAR.
Surf.Sci.171(1986)303

31. D.ABERDAM, C.COROTTE, D.DUFAYARD, R.DURAND, R.FAURE Y G.GUINET
Le Vide, les Couches Minces. (Suppl.Proc. 4th Int.Conf.Solid Surfaces, Cannes) (1980)622
32. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. Surf.Sci.160(1985)305
33. S.MOTOO y N.FURUYA. J.Electroanal.Chem.172(1984)339
34. D.ZURAWSKI, L.RICE, M.HOURANI y A.WIECKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.230(1987)221
35. M.WASBERG, L.PALAIKIS, S.WALLEN, M.KAMRATH y A.WIECKOWSKI
J.Electroanal.Chem.256(1988)51
36. K.ITAYA, S.SUGAWARA, K.SASHIKATA y N.FURUYA.
J.Vac.Sci.Technol.A.8(1990)515
37. K.SASHIKATA, N.FURUYA y K.ITAYA.
J.Vac.Sci.Technol.A. (in press)
38. J.CLAVILIER.
33th ISE Meeting. Lyon 1982. Ext.Abstracts.Vol.1, p.31
39. D.A.SCHERSON y D.M.KOLB. J.Electroanal.Chem.176(1984)353
40. K.AL JAAF-GOLZE, D.M.KOLB y D.A.SCHERSON.
J.Electroanal.Chem.200(1986)353
41. P.W.FAGUY, N.MARKOVIC, R.R.ADZIC, C.A.FIERRO y E.YEAGER
J.Electroanal.Chem.289(1990)245
42. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. J.Electroanal.Chem.250(1988)301
43. F.T.THIEL y T.E.MADEY. Surf.Sci.Rep.7(1987)211
44. B.A.SEXTON. Surf.Sci.94(1980)435
45. L.M.RICE, E.K.KRAUSKOPF y A.WIECKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.239(1988)413
46. D.ARMAND y J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.270(1989)331
47. J.M.ORTS, J.M.FELIU, A.ALDAZ, J.CLAVILIER y A.RODES.
J.Electroanal.Chem.281(1990)199
48. E.K.KRAUSKOPF, L.M.RICE y A.WIECKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.244(1988)347
49. H.EBERT, R.PARSONS, G.RITZOULIS y T.VANDERNOOT.
J.Electroanal.Chem.264(1989)181
50. D.J.CAMPBELL y R.M.CORN. J.Phys.Chem.92(1988)5796
51. M.L.LYNCH y R.M.CORN. J.Phys.Chem.94(1990)4382
52. M.L.LYNCH, B.J.BARNER y R.M.CORN.
J.Electroanal.Chem.300(1991)447
53. J.CLAVILIER, R.DURAND, G.GUINET y R.FAURE
J.Electroanal.Chem.127(1981)281
54. J.CLAVILIER, D.ARMAND y B.L.WU.
J.Electroanal.Chem.135(1982)159
55. C.L.SCORTICHINI y C.N.REILLEY
J.Electroanal.Chem.139(1982)233
56. S.MOTOO y N.FURUYA. J.Electroanal.Chem.167(1984)309
57. N.M.MARKOVIC, N.S.MARINKOVIC y R.R.ADZIC.
J.Electroanal.Chem.241(1988)309
58. F.EL OMAR y R.DURAND. J.Electroanal.Chem.178(1984)343
59. N.MARKOVIC, M.HANSON, G.McDOUGALL y E.YEAGER
J.Electroanal.Chem.214(1986)555
60. D.ABERDAM, S.TRAORE, R.DURAND y R.FAURE
Surf.Sci.180(1987)319



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

61. L.PALAIKIS, D.ZURAWSKI, M.HOURANI y A.WIECKOWSKI
Surf.Sci.199(1988)347
62. J.CLAVILIER, D.ARMAND, S.G.SUN y M.PETIT
J.Electroanal.Chem.205(1986)267
63. J.CLAVILIER y D.ARMAND. J.Electroanal.Chem.199(1986)187
64. M.A.VAN HOVE, R.J.KOESTNER, P.C.STAIR, J.P.BIBERIAN,
L.L.KESMODEL, I.BARTOS y G.A.SOMORJAI
a)Surf.Sci.103(1981)189 ; b) ibid.103(1981)218
65. J.CLAVILIER, J.M.FELIU, A.FERNANDEZ-VEGA y A.ALDAZ
J.Electroanal.Chem.269(1989)175
66. D.ARMAND y J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.225(1987)205
67. J.Y.KATEKARU, G.GARWOOD, J.F.HERSHBERGER y A.T.HUBBARD
Surf.Sci.121(1982)396
68. H.IBACH y S.LEHWALD. Surf.Sci.91(1980)187
69. A.HAMELIN. a)J.Electroanal.Chem.142(1982)299
b) ibid.255(1988)281
70. J.SCHNEIDER y D.M.KOLB. Surf.Sci.193(1988)579
71. J.SCHNEIDER y D.M.KOLB. Electrochim.Acta 31(1986)929
72. M.S.ZEI, G.LEMPHFUHL y D.M.KOLB. Surf.Sci.221(1989)23
73. A.FRIEDRICH, B.PETTINGER, D.M.KOLB, G.LÜPKE, R.STEINHOFF y
R.MAROWSKI. Chem.Phys.Lett.163(1989)123, citado en [75]
74. B.M.OCKO, J.WANG, A.DAVENPORT y H.ISAACS.
Phys.Rev.Lett.65(1990)1466
75. X.GAO, A.HAMELIN y M.J.WEAVER. Phys.Rev.Lett.67(1991)618
76. J.M.ORTS. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1991)
77. B.LOVE, K.SETO y J.LIPKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.199(1986)219
78. R.R.ADZIC, A.V.TRIPKOVIC y V.B.VESOVIC
J.Electroanal.Chem.204(1986)329
79. A.V.TRIPKOVIC y R.R.ADZIC. J.Electroanal.Chem.205(1986)335
80. B.LOVE, K.SETO y J.LIPKOWSKI.
Rev.Chem.Intermediates 8(1987)87
81. S.MOTOO y N.FURUYA. Ber.Bunsenges.Phys.Chem.91(1987)457
83. N.FURUYA y S.KOIDE. Surf.Sci.220(1989)18
83. N.M.MARKOVIC, A.V.TRIPKOVIC, N.S.MARINKOVIC y R.R.ADZIC
Electrochemical Surface Science. ACS Symposium Series n^o 378.
Editor, M.P.Soriaga. Washington DC (1988), capítulo 34



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. EXPERIMENTAL.

II.1. Preparación de superficies monocristalinas.

II.2. Descripción de la técnica y sistema experimentales.

II.3. Descontaminación térmica de las superficie de platino (tratamiento a la llama).

II.3.1. Modificación de las condiciones de enfriamiento de la superficie. Enfriamiento en atmósfera no oxidante.

II.3.2. Descontaminación de superficies de platino perturbadas.

II.4. Nuevas condiciones para la transferencia controlada de superficies de platino.

II.5. Bibliografía



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.1. PREPARACION DE SUPERFICIES MONOCRISTALINAS.

Las superficies monocristalinas de platino estudiadas en este trabajo han sido preparadas siguiendo el método desarrollado por CLAVILIER en el Laboratorio de Electroquímica Interfacial del C.N.R.S. [1-4]. Una descripción detallada de este procedimiento y de las sucesivas modificaciones del mismo puede encontrarse en estas referencias. En esta sección recordaremos las bases generales de esta técnica.

Las superficies monocristalinas de platino se obtienen por orientación, corte y pulido de monocristales esféricos de este material. Estos se preparan fundiendo el extremo de un hilo de platino (99.99 %), de 0.5 mm de diámetro, dispuesto verticalmente en la llama de un mechero gas-oxígeno. La posición de ésta última puede regularse en la dirección vertical con la ayuda de un dispositivo constituido por dos elevadores solidarios. El segundo de ellos, en cuya plataforma se sitúa el mechero, permite el control preciso de la posición de la llama. La elevada tensión superficial del platino favorece la formación de una gota esférica de metal fundido. Fundiendo progresivamente nuevas porciones de hilo, la gota se hace crecer hasta alcanzar un diámetro aproximado de 1.8 mm. El enfriamiento lento de la gota permite la cristalización, en condiciones de equilibrio térmico, de un monocristal de platino.

El proceso de crecimiento y enfriamiento de la esfera puede seguirse gracias a un sistema óptico que proyecta sobre una pantalla la imagen del cristal a alta temperatura. De esta manera puede observarse la aparición, a medida que la esfera se solidifica, de una serie de zonas planas, opuestas entre sí dos a dos, que corresponden a las facetas de orientación (111). Deben existir ocho de estas facetas en la superficie de una esfera de platino monocristalina. Girando el cristal se puede verificar la disposición de las facetas (111) y juzgar así la calidad del cristal obtenido. En caso de observarse una distribución anormal se procede a una nueva etapa de fusión y enfriamiento lento de la esfera.

La posición de los ejes del monocristal de platino se determina ópticamente a partir del conjunto de facetas (111). Para ello el monocristal se monta en el centro de un goniómetro con cuatro ejes de rotación calibrados y situado en el extremo de un banco óptico de 2.5 m de longitud. La orientación del cristal se ve facilitada por la posibilidad de girar el cristal con respecto al eje de su soporte, el cual constituye de hecho un quinto eje de rotación no calibrado. Un laser He-Ne, montado en el otro extremo del banco óptico, permite la localización de las facetas (111) en la superficie del monocristal. Utilizando el rayo reflejado sobre las mismas, el cristal puede orientarse de manera que el eje de rotación vertical del goniómetro coincida con la dirección que define la zona cristalográfica a la que pertenece la orientación que se desea dar a la superficie. Las zonas $[1\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}1]$, estudiadas en este trabajo, pueden localizarse fácilmente a partir de la separación angular entre las facetas (111) situadas en las mismas. Este ángulo es de $70^{\circ}31'44''$ para las facetas (111) situadas en la zona $[1\bar{1}0]$ y $109^{\circ}28'16''$ para las situadas en la zona $[0\bar{1}1]$. Una vez que las dos facetas (111) correspondientes se sitúan en el mismo plano horizontal que el rayo laser incidente, la rotación horizontal del cristal permite localizar, con una precisión de $1'$, el ángulo correspondiente a la orientación de la superficie que se desea preparar. La medida del ángulo que separa las facetas (111) situadas en la zona correspondiente, permite la comprobación definitiva de la calidad del monocristal.

Una vez el cristal orientado, se fija la posición del goniómetro y el cristal se inmoviliza en su soporte mediante la aplicación de una resina epóxido. Esta última evita además el redondeado de los bordes del cristal durante el pulido y disminuye la presión ejercida por el disco de la pulidora al aumentar el área sobre la que éste se apoya. De esta manera se evita una perturbación demasiado profunda de la superficie. El proceso de aplicación de la resina tiene lugar en dos etapas. En la primera de ellas una parte del cristal permanece descubierto permitiendo así el control óptico de la posición del mismo mientras la resina endurece. A partir de este momento el cristal está firmemente unido a su

soporte y no existen riesgos de que se desoriente durante la segunda y definitiva aplicación de la resina, durante la cual ya no es posible comprobar ópticamente la orientación del cristal.

Para el corte y pulido de la superficie se ha diseñado una pulidora especial, solidaria del banco óptico. El disco de la pulidora es perpendicular al eje del banco óptico y está animado de un movimiento planetario. En una primera etapa, un disco de papel abrasivo, adherido sobre el disco de la pulidora, se utiliza para cortar (desgastar) el cristal hasta, aproximadamente, la mitad del diámetro del mismo. En una segunda etapa, la superficie obtenida se pule utilizando una suspensión de polvo de diamante pulverizada sobre un disco de nylon. El tamaño de grano de la suspensión se hace disminuir de 6 a $1/4 \mu\text{m}$ a lo largo del proceso de pulido. La disminución de la intensidad de la luz difractada por la superficie y su concentración a lo largo del pulido indica la desaparición paulatina de la rugosidad macroscópica de la misma. La superficie obtenida al final del pulido se caracteriza por presentar un buen brillo especular. La precisión en la orientación final de la superficie con respecto a su orientación nominal es del orden de los 3'.

Finalmente, el cristal se extrae de su soporte en el goniómetro y la resina se disuelve en cloroformo. Contrariamente a la eliminación de la resina por combustión, método empleado anteriormente, este procedimiento permite conservar la estructura cristalina característica de la superficie recién pulida.

Una mejora del método de descontaminación térmica de la superficie [5] permite la caracterización electroquímica la superficie recién pulida así como el estudio del proceso de reorganización térmica de la misma. Este proceso, descrito en la sección V.1, está caracterizado por la eliminación de la rugosidad microscópica que persiste sobre la superficie tras el pulido. Tal y como se demostrará posteriormente, un recocido a 1500 K durante 15-30 minutos en la llama gas-oxígeno es suficiente para ordenar las capas perturbadas en este proceso. La organización cristalina de la capa de átomos superficiales dependerá, para cada orientación, de las condiciones de enfriamiento (atmósfera

oxidante o reductora) utilizadas en el tratamiento térmico que se describe más adelante.

El área de la superficie monocristalina del electrodo se determina con la ayuda de un proyector de perfiles. Este está dotado de una tabla de coordenadas que permite medir el diámetro del perfil proyectado con una precisión de $\pm 2 \mu\text{m}$. Girando el cristal alrededor del eje perpendicular a la superficie puede determinarse el diámetro proyectado por ésta última a diferentes ángulos. Los valores obtenidos no se desvían normalmente en más de un 1% de un valor medio que es del orden de 1.8 mm. Esto hace que el error cometido al suponer que la superficie es un círculo perfecto de diámetro igual a la media de los valores obtenidos sea despreciable si el número de medidas realizadas es suficientemente alto. El error que la precisión de la tabla de coordenadas introduce en la determinación de la superficie es del orden de 0.5-1.0 %.

II.2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA Y SISTEMA EXPERIMENTALES.

La técnica utilizada en todas las experiencias ha sido la voltametría cíclica de barrido lineal [6]. En esta técnica se mide la intensidad de corriente generada en la interfase electrodo/disolución al aplicar un potencial que varía linealmente con el tiempo. Esta técnica permite un análisis detallado de los procesos que tienen lugar en la interfase. Para un proceso de adsorción, la representación de la corriente en función del potencial (voltamograma) está constituida por una serie de picos, a cada uno de los cuales se puede asociar un estado de adsorción determinado. La integración, en función del tiempo, de la corriente asociada a cada estado proporciona la cantidad de carga intercambiada por la especie adsorbida mientras que el rango de potenciales en el que el pico aparece es característico de la especie adsorbida y de su coordinación con los átomos superficiales del electrodo.

El sistema electrónico utilizado es el mismo que se describe en [3] y [7]. Las experiencias se han realizado con un sistema clásico de tres electrodos dispuestos en una célula de dos cuerpos fabricada en vidrio Pyrex. En el compartimento principal, que contiene la disolución de trabajo, se encuentran instalados el contraelectrodo (un hilo de oro o platino, arrollado en espiral) y el monocristal de platino como electrodo de trabajo. En las experiencias en las que se ha realizado la adsorción disociativa de ácido fórmico se ha empleado una célula especial (célula de pala). Esta permite la introducción por una abertura lateral de un recipiente en forma de pala que contiene aproximadamente 0.5 ml de la disolución de HCOOH. De esta manera, tanto la transferencia del electrodo desde la disolución de trabajo hasta la disolución de HCOOH como la adsorción disociativa de éste último tienen lugar en la atmósfera controlada de la célula.

El segundo compartimento de la célula electroquímica, unido al compartimento principal por un puente, se encuentra situado a un nivel más bajo y contiene un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia. Con este tipo de electrodo, inmerso en la misma

disolución que la utilizada en el compartimento principal, se disminuye al máximo los riesgos de contaminación de la disolución de trabajo por difusión de impurezas entre ambos compartimentos. Excepto si se indica lo contrario en el texto, todos los potenciales se dan con respecto al electrodo reversible de hidrógeno.

El montaje en dos cuerpos independientes facilita la limpieza del compartimento que contiene la disolución de trabajo. Antes de cada experiencia, éste, conteniendo una disolución ácida (normalmente la utilizada en la experiencia anterior), se calienta hasta ebullición de la misma. A continuación se enjuaga repetidas veces con agua antes de introducir la nueva disolución de trabajo. En caso de contaminación de la célula, la disolución ácida puede sustituirse por ácido sulfúrico concentrado. A continuación, la célula se hierve varias veces con agua para eliminar los restos de ácido.

Un sistema Millipore Super Q, modificado en el LEI, proporciona el agua ultrapura ($18 \text{ M}\Omega$ a 25°C) que se utiliza tanto para limpiar la célula como para preparar la disolución de trabajo. Los reactivos utilizados para preparar ésta última (H_2SO_4 , HClO_4) o para estudiar el efecto de la presencia de diferentes aniones (KCl , K_2SO_4 , NaCH_3COO) son todos de calidad "Suprapur" de Merck. Las disoluciones de ácido fórmico utilizadas en algunas experiencias se prepararan a partir del reactivo "Para Análisis" de Merck.

Antes de iniciar una sesión experimental, la disolución de trabajo se desoxigena burbujeando argón a través de ella durante 15-30 minutos. Durante la realización de la experiencia electroquímica, la disolución se mantiene bajo una atmósfera del mismo gas para evitar la redisolución de oxígeno molecular proveniente del aire. Todas las experiencias se han realizado a temperatura ambiente.

Para la manipulación del electrodo monocristalino, el hilo de platino en el que se ha preparado el monocristal, se monta en un capilar de vidrio, en el interior del cual se asegura el contacto eléctrico con un hilo de oro por simple presión mecánica entre ambos hilos. Este

montaje permite manejar rápida y cómodamente el monocristal durante todas las etapas de la experiencia. Durante la experiencia electroquímica el electrodo se mantiene en contacto capilar ("dipping" [8]) con la superficie de la disolución, de manera que sólo la superficie orientada del monocristal esté en contacto con la misma. Un sistema de elevadores solidarios permite el control preciso de la posición del electrodo con respecto al nivel de la superficie de la disolución de trabajo.



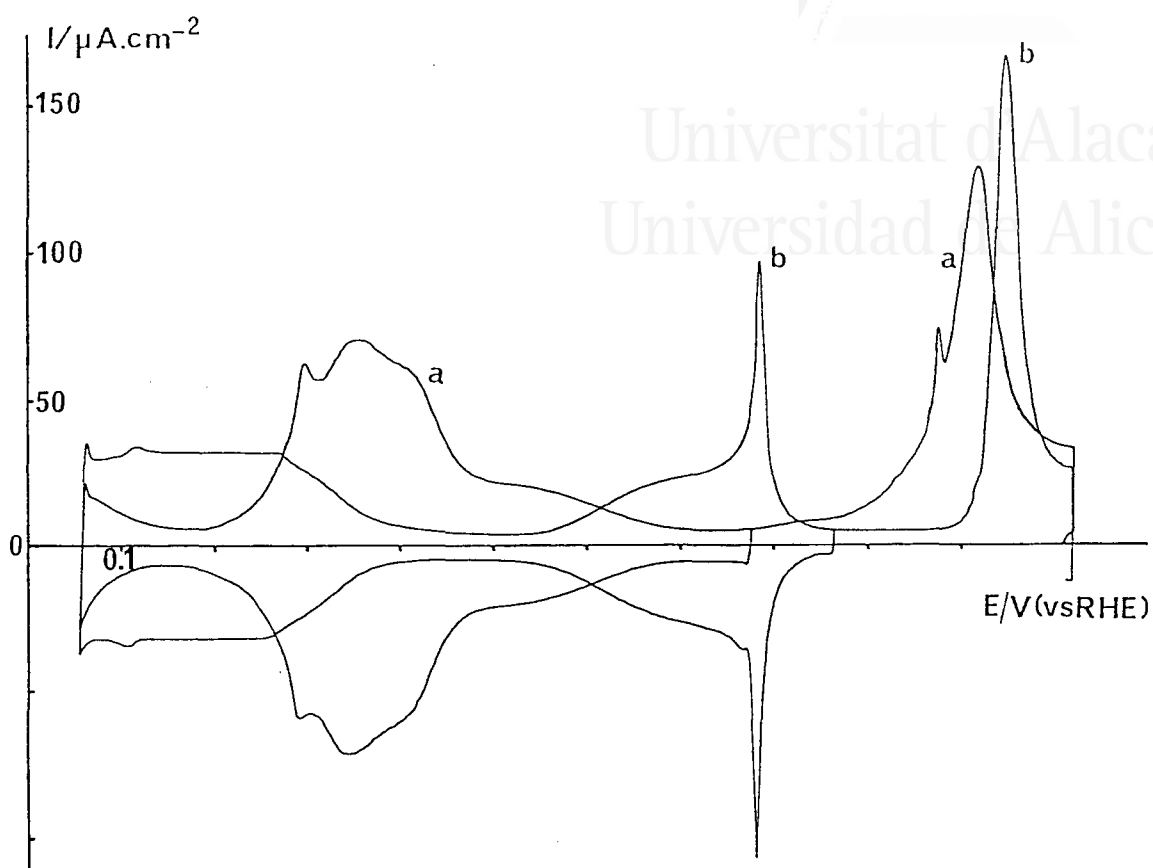
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.3. DESCONTAMINACION TERMICA DE LAS SUPERFICIES DE PLATINO (TRATAMIENTO A LA LLAMA).

La experiencia electroquímica es extremadamente sensible a las condiciones de limpieza de la interfase electrodo/disolución. Para la obtención de resultados significativos es imprescindible, además de asegurar la ausencia de impurezas en la disolución de trabajo (provenientes del agua, los reactivos utilizados o de la misma célula), eliminar todas las impurezas previamente adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Los procedimientos de "activación" electroquímica, consistentes en la aplicación de ciclos sucesivos de oxidación y reducción de la superficie, conllevan generalmente modificaciones de la estructura de la misma [9]. Por lo tanto se necesita un método que permita la descontaminación de la superficie antes de ponerla en contacto con la disolución. Al mismo tiempo debe evitarse la readsorción de impurezas durante la transferencia del electrodo a la célula electroquímica.

Estos requisitos los cumple el tratamiento térmico del electrodo inicialmente propuesto por CLAVILIER et al.[10]. En este tratamiento, consistente en calentar el electrodo en la llama de un mechero gas-oxígeno, se aprovechan las propiedades catalíticas del platino para oxidar las especies adsorbidas en su superficie. Por otro lado, la movilidad de los átomos superficiales a alta temperatura favorece la reorganización de la superficie y la desaparición de defectos eventualmente existentes en ésta última. Finalmente, la readsorción de impurezas durante el traslado del electrodo a la célula electroquímica se evita aislando la superficie de la atmósfera del laboratorio por medio de una gota de agua ultrapura.

La formación de esta gota protectora se consigue vertiendo agua ultrapura sobre el electrodo mientras éste se enfria tras el tratamiento térmico. Este procedimiento produce una disminución rápida de la temperatura de la superficie hasta la temperatura ambiente y, en algunos



II.1. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M de dos superficies Pt(100) (curva a) y Pt(111) (curva b) recién preparadas y enfriadas en H_2+Ar tras el tratamiento a la llama.
 $v = 50 \text{ mV/s}$ (la misma en todas las figuras salvo que se indique lo contrario).

casos, puede tener un efecto sobre la estructura de la superficie. En adelante utilizaremos el término de temperatura de templado ("quenching" en inglés) para referirnos a la temperatura del electrodo en el momento en el que se vierte el agua ultrapura sobre el mismo.

Los primeros trabajos en los que se describía el tratamiento a la llama incluían la verificación con LEED de la calidad cristalina de las superficies tratadas térmicamente [10,11]. Posteriormente, la coincidencia de los voltamogramas obtenidos con superficies Pt(111) preparadas y caracterizadas en alto vacío [12,13] con los voltamogramas correspondientes a las superficies tratadas a la llama [10] ha demostrado definitivamente que el tratamiento térmico produce superficies Pt(111) ordenadas y limpias.

El orden cristalino de las superficies tratadas térmicamente puede deducirse igualmente a partir de su comportamiento electroquímico. La aparición de ciertos estados característicos de la adsorción de hidrógeno o de oxígeno sobre los defectos superficiales constituye un criterio electroquímico muy sensible para determinar la presencia de los mismos. Estos estados de adsorción aparecen a menudo en los voltamogramas de superficies que han sido juzgadas como ordenadas a partir de su diagrama de difracción de electrones. Como ejemplo de esta afirmación, en las figuras II.1,2 y 3 se muestran voltamogramas correspondientes a superficies Pt(111) y Pt(100). En la figura II.1 se recogen los correspondientes a superficies Pt(100) (curva a) y Pt(111) (curva b) recién preparadas y tratadas térmicamente. Los voltamogramas representados en las figuras II.2 [14] y II.3 [12] corresponden, en las mismas condiciones de adsorción específica, a superficies con la misma orientación y que dan un diagrama LEED "correcto". Tal y como se discutirá a lo largo de este trabajo, las diferencias entre estos voltamogramas pueden asociarse en su mayoría a diferencias en la cantidad de defectos superficiales existentes en la superficie del electrodo. La reducción al mínimo de esta cantidad es una condición necesaria para poder realizar un estudio significativo del comportamiento de la superficie.

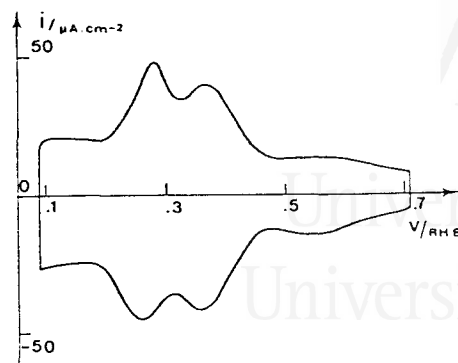


Fig. 3. Voltammogram of Pt(100) in 0.1 M HClO₄; Sweep rate: $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; dipping potential 0.7 V/RHE.

II.2. Voltamograma en HClO₄ 0.1 M de una superficie Pt(100) preparada y caracterizada en UHV. (tomada de la ref.[14]).

II.3. Voltamograma en HF 0.3 M de una superficie Pt(111) preparada y caracterizada en UHV. (tomada de la ref.[12]).

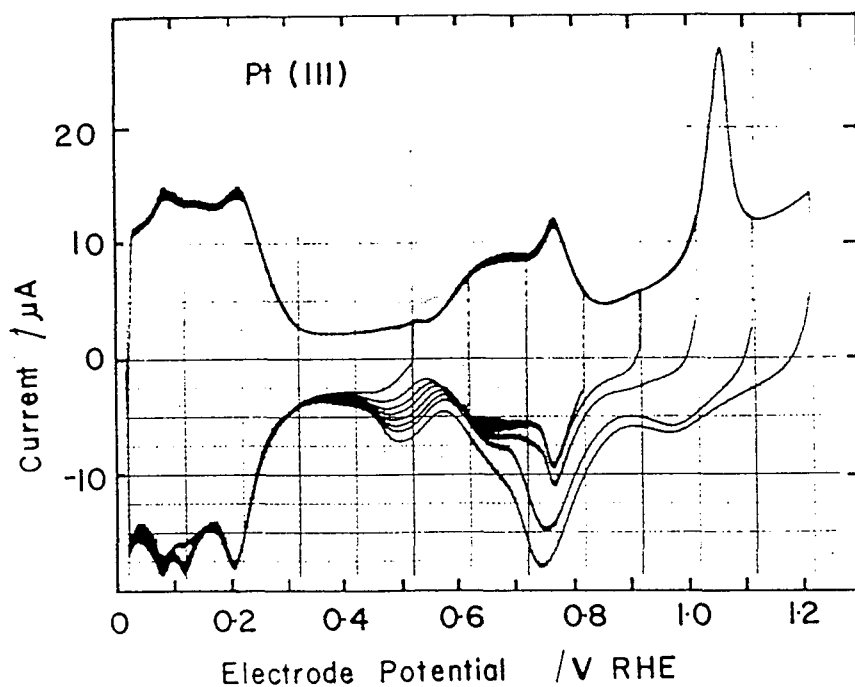


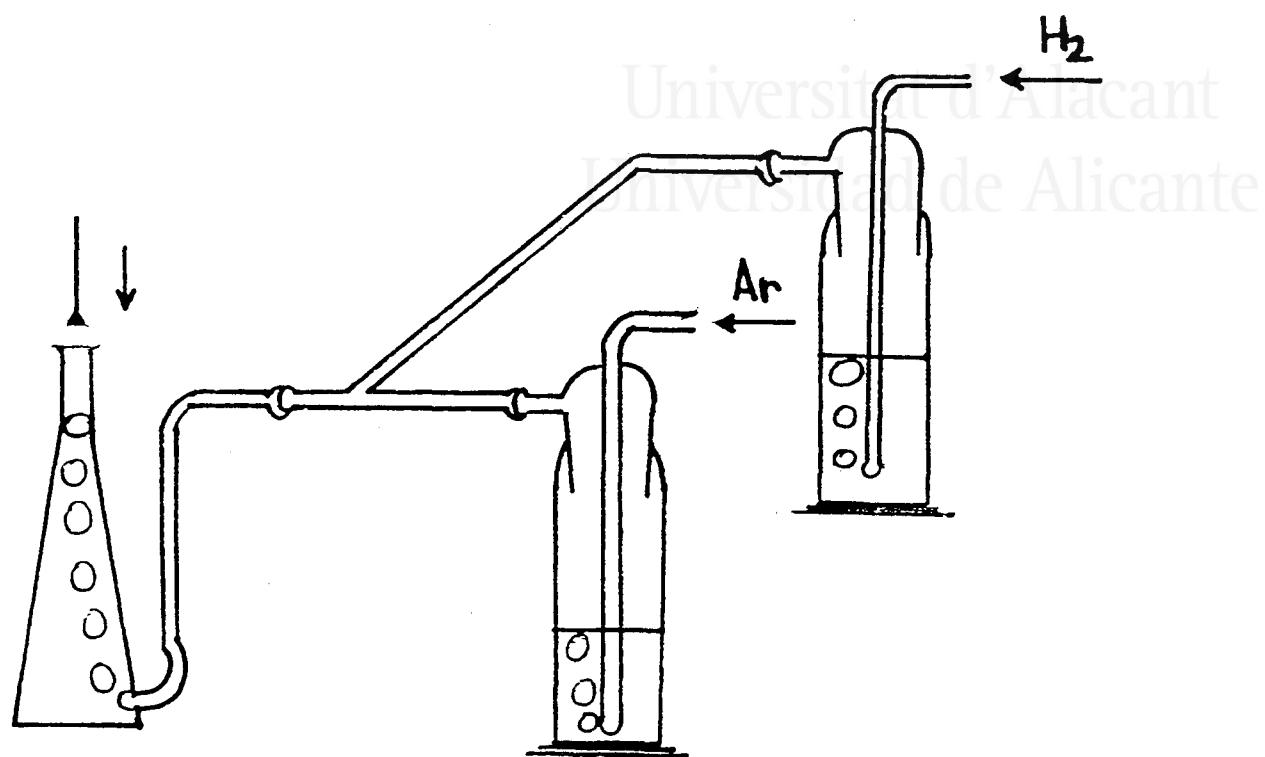
Fig. 13. Voltammograms for Pt(111) in 0.3 M HF swept at 100 mV s^{-1} to progressively higher potentials. Contact area 0.2 cm^2 .

Cabe destacar finalmente que la calidad de las superficies de platino obtenidas tras tratamiento a la llama, así como la sencillez y comodidad con la que se obtienen, están en el origen de la implantación creciente del tratamiento térmico de la superficie en numerosos centros de investigación. Partiendo de la misma idea de base (eliminación de las impurezas a alta temperatura), ciertas modificaciones relacionadas con las condiciones de enfriamiento [15,16] o de transporte a la célula electroquímica [17] han sido introducidas por diferentes autores.

II.3.1. MODIFICACION DE LAS CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO DE LA SUPERFICIE. ENFRIAMIENTO EN ATMOSFERA NO OXIDANTE.

Las condiciones en las que se realiza la descontaminación térmica de las superficies ordenadas se han modificado, a partir de las inicialmente propuestas, a medida que se ha profundizado en el conocimiento del efecto de las mismas sobre la estructura de superficie.

Uno de los efectos a considerar es el de la poligonalización del monocristal que, según ciertos autores [13], se produce al enfriarlo bruscamente. Este fenómeno, más importante cuanto mayor sean las dimensiones del cristal de platino, da lugar a la larga a una deformación de la superficie, inicialmente plana, del electrodo. Para evitarlo, debe procurarse disminuir en lo posible la temperatura de templado de la superficie tras el tratamiento a la llama. Esto se consigue aplicando un tratamiento térmico suave en el que sólo se calienta directamente el hilo en cuyo extremo se ha hecho crecer el monocristal. De esta manera, la superficie de éste último alcanza por conducción una temperatura de 200-300°C [18]. En el caso de alcanzar temperaturas más elevadas, la temperatura del electrodo se deja descender hasta esos valores antes de aislarla con agua ultrapura [4]. En ambos casos, la temperatura de la superficie antes de aislarla de la atmósfera del laboratorio es suficientemente alta para la oxidación de las impurezas adsorbidas.



II.4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para enfriar las superficies en una atmósfera de H₂+Ar tras el tratamiento térmico.

En algunas experiencias que se describen en la sección V.1 se ha aumentado voluntariamente la temperatura de templado del electrodo con el fin de estudiar la reorganización de la superficie a la que este tratamiento da lugar. Este procedimiento puede eventualmente permitir el estudio de estructuras superficiales que no son las de equilibrio a temperatura ambiente.

Otro aspecto importante a considerar, sobre todo en el caso de las orientaciones para las que adsorción de oxígeno juega un papel determinante sobre la estructura cristalina superficial, es el del control de la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico del electrodo. En trabajos anteriores se ha demostrado que la temperatura de templado de un electrodo Pt(100) y la presencia de hidrógeno o nitrógeno disueltos en el agua utilizada para proteger la superficie son factores que determinan la cantidad de oxígeno adsorbido [19].

A continuación describimos un nuevo método que permite reducir al mínimo esta cantidad. Este procedimiento consiste en enfriar el electrodo en una atmósfera, no oxidante, compuesta por una mezcla de hidrógeno y argón. A continuación la superficie del electrodo se protege con una gota de agua saturada en ambos gases [20].

El dispositivo experimental empleado se describe en la figura II.4. El recipiente contiene agua ultrapura que se mantiene saturada en hidrógeno y argón burbujeando continuamente a través de ella una mezcla de ambos gases. El flujo de cada uno de estos gases antes de mezclarse se controla a partir del burbujeo que producen al pasar un frasco lavador. La mezcla de gases se introduce en el recipiente por la parte inferior. La cantidad de agua que contiene el recipiente y el flujo de la mezcla se ajusta de manera que quede un volumen vacío en la parte superior del mismo. La forma del recipiente ha sido especialmente concebida de manera que, a cada burbuja que lo abandona, se produzca la renovación total del agua que se encuentra en la parte superior del mismo. De esta manera se impide la acumulación de impurezas en la superficie del agua. Por otro lado, la salida continua de gases y, en

particular, la mayor densidad del argón, impide la entrada de aire en esta especie de cámara en la que se mantiene una atmósfera reductora.

Tras el tratamiento a la llama del electrodo, éste se introduce en la cámara superior del recipiente en la que se deja enfriar lentamente. A continuación, se sumerge el monocristal en el agua contenida en el recipiente, a través de la superficie renovada de la misma, para formar la gota que va a proteger la superficie del electrodo durante su transferencia a la célula.

II.3.2. DESCONTAMINACION DE SUPERFICIES DE PLATINO PERTURBADAS.

La caracterización electroquímica de superficies de platino perturbadas requiere, como paso previo, el empleo de un método experimental que permita la eliminación de las impurezas adsorbidas sobre las mismas y que no afecte de manera importante a su estructura cristalina. Estos requisitos deben cumplirse, por ejemplo, para el estudio de las superficies obtenidas inmediatamente después del pulido del monocristal. A pesar del brillo especular que las caracteriza, éstas superficies se encuentran profundamente perturbadas desde un punto de vista cristalográfico y, además, altamente contaminadas por la adsorción de los lubricantes utilizados durante el pulido y del disolvente que se usa para eliminar la resina.

La utilización del tratamiento térmico en estas condiciones requiere la separación de los efectos de descontaminación y reorganización que se producen simultáneamente cuando la temperatura es lo suficientemente alta. Esta separación puede conseguirse controlando la temperatura que alcanza la superficie durante el tratamiento térmico. En la sección V.1.1. se describe como se ha establecido el procedimiento experimental utilizando como test una superficie Pt(111) perturbada electroquímicamente y contaminada a continuación con uno de los

productos utilizado como lubricante. El hecho de que en este tipo de superficie sólo la última capa de átomos ha sido perturbada por el proceso de adsorción-desorción de oxígeno, hace que su voltamograma sea muy sensible a cualquier modificación de la disposición de los átomos superficiales durante la descontaminación térmica.

El procedimiento utilizado es el siguiente [5]. El electrodo se enjuaga con agua ultrapura de manera que una gota permanezca unida a la superficie. A continuación, el hilo a partir del cual se ha hecho crecer el monocristal se calienta ligeramente en la llama de manera que la temperatura del cristal aumente por conducción. En estas condiciones, la evaporación de la gota de agua se produce súbitamente con la emisión de un sonido característico, momento en el que se interrumpe el calentamiento del hilo. A continuación, la superficie del electrodo se protege con una nueva gota de agua y se traslada a la célula electroquímica. Como se demostrará posteriormente, la temperatura alcanzada en estas condiciones, ligeramente superior a los 100°C es suficiente para eliminar las impurezas adsorbidas sobre el electrodo sin alterar, de manera apreciable, la distribución de átomos superficiales característica de la superficie perturbada.



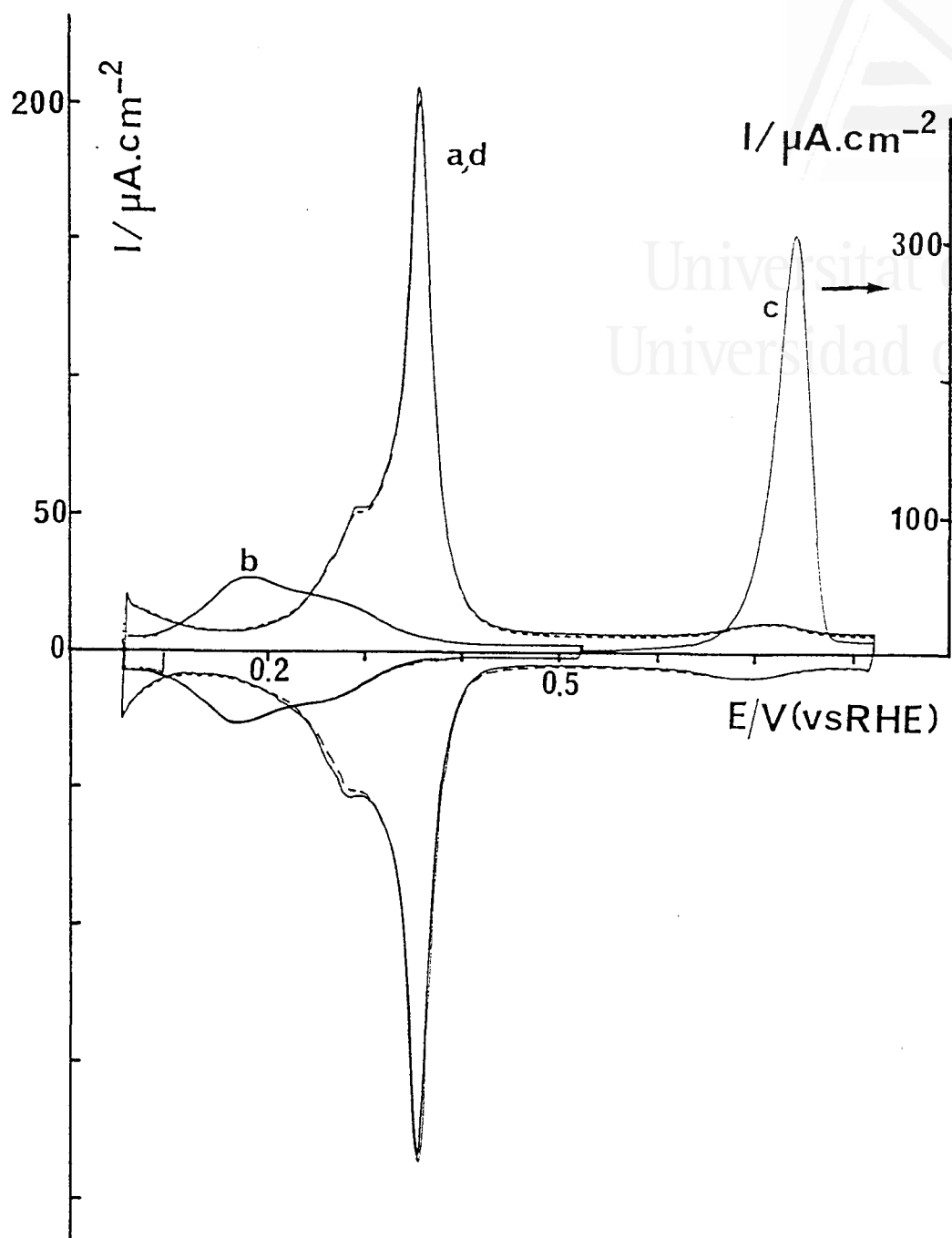
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.4. NUEVAS CONDICIONES PARA LA TRANSFERENCIA CONTROLADA DE SUPERFICIES DE PLATINO.

Un tipo de experiencia interesante para la asignación de los diferentes estados de adsorción que se observan para una superficie de platino determinada consiste en la caracterización sucesiva de la misma en dos electrolitos diferentes. Para ello la superficie, caracterizada en uno de los electrolitos, puede transferirse a otra célula conteniendo una disolución diferente. En este trabajo, esta clase de experiencia se ha realizado durante el estudio de la estructura de una superficie Pt(111) perturbada electroquímicamente (sección V.2) y durante el estudio de la orientación Pt(100) (sección VI.2.2.2).

Para ser significativas, estas experiencias deben realizarse bajo condiciones bien controladas de manera a evitar alteraciones de la estructura o composición de la superficie ocasionadas por la adsorción de oxígeno o de impurezas durante la transferencia del electrodo de una disolución a otra. Como se demostrará más adelante, estas condiciones no se cumplen para algunas orientaciones cuando se las transfiere solamente bajo la protección de una gota de electrolito. Por otro lado, la aplicación de un nuevo tratamiento térmico, antes de introducir el electrodo en la segunda célula, debe descartarse si se quiere tener la seguridad de mantener el mismo estado de la superficie que se ha caracterizado en el primer electrolito.

Las condiciones definidas en este trabajo para la realización de este tipo de experiencia se derivan del método de sustitución de I_{ads} por CO_{ads} sobre superficies de platino propuesto por primera vez por ZURAWSKI et al. [17]. En este procedimiento, las superficies descontaminadas térmicamente se protegen durante la transferencia a la célula por medio de una capa de yodo adsorbida durante el enfriamiento del electrodo. El yodo adsorbido es sustituido, ya en la célula electroquímica, por CO. La oxidación electroquímica de esta especie, que tiene lugar a potenciales menores que la adsorción de oxígeno, permite recuperar una superficie limpia sin que se altere la estructura de la misma [21]. La modificación de esta técnica empleada en este trabajo se



II.5A. Experiencias de adsorción disociativa de HCOOH sobre una superficie Pt(100) enfriada en H₂+Ar. H₂SO₄ 0.5 M.

curva a : voltamograma inicial de la superficie (—)

curva b : superficie parcialmente bloqueada tras su exposición a los vapores de una disolución de HCOOH.

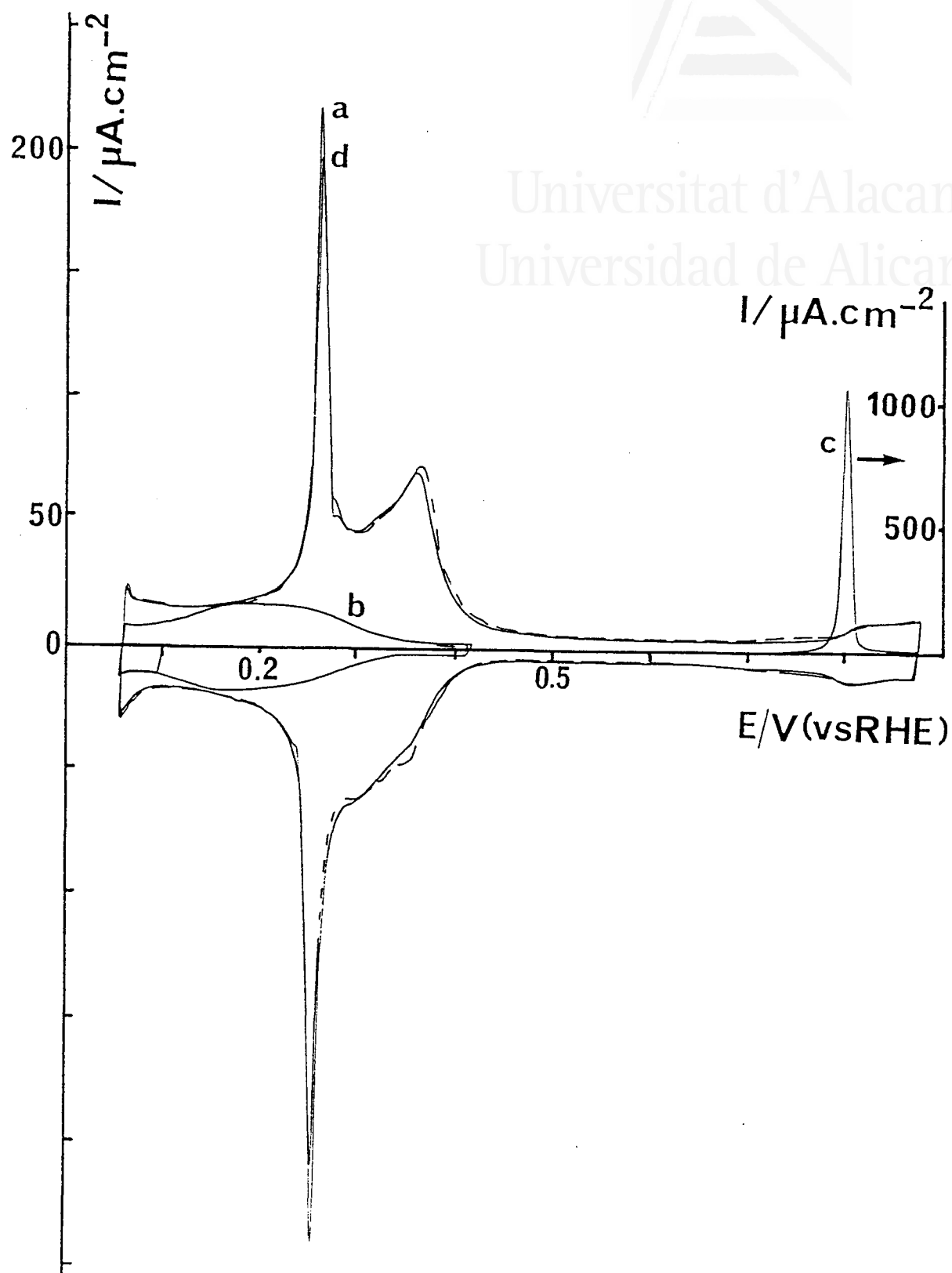
curva c : oxidación del intermedio venenoso de HCOOH.

curva d : recuperación del estado inicial de la superficie (- - -).

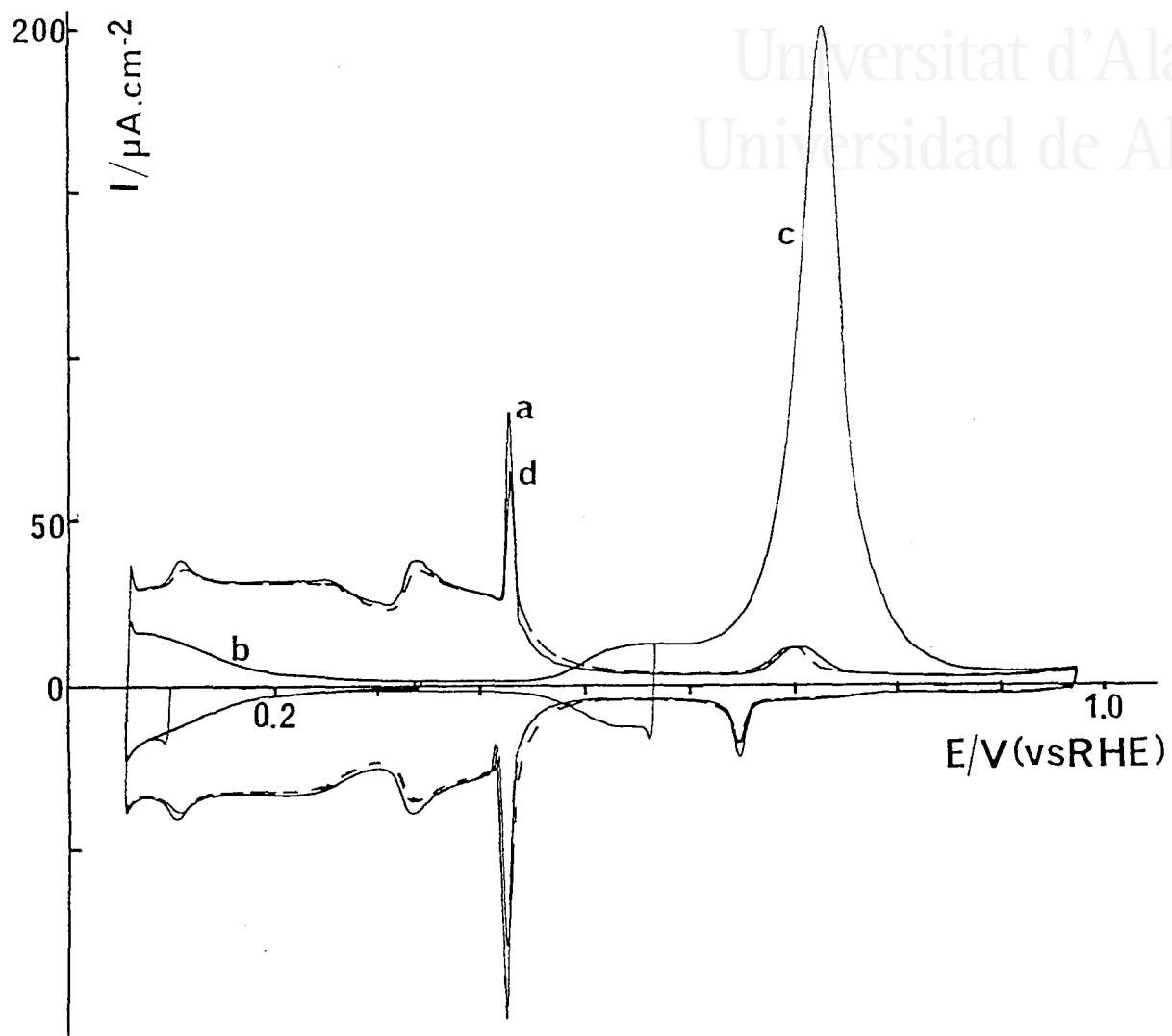
basa en la formación de una capa de CO constantemente renovada durante la transferencia al aire del electrodo por la presencia de un exceso de ácido fórmico. De esta manera se evita la etapa de sustitución y se facilita la formación de la capa protectora en la misma célula electroquímica.

El procedimiento utilizado es el siguiente. La célula empleada para contener el primer electrolito es una célula de pala. Después de registrar el voltamograma correspondiente y antes de transferir el electrodo a la segunda célula, la superficie se bloquea por adsorción disociativa de ácido fórmico en condiciones de circuito abierto. Este proceso produce CO_{ads} como única especie fuertemente adsorbida sobre la superficie [22,23]. La disolución de ácido fórmico está contenida en un recipiente especial que se introduce en la célula por la abertura lateral. Como diferencia con el método empleado anteriormente para estudiar éste mismo proceso en la atmósfera controlada de la célula [19], el electrodo no se pone en contacto directo con la solución de ácido fórmico sino que se sitúa en las proximidades de la superficie de la misma. Las concentraciones empleadas están en el rango entre 0.5 y 2.0 M, y los tiempos de exposición pueden variar entre 30 segundos y 1 minuto según la orientación de la superficie. En estas condiciones, la presión de vapor de la disolución de ácido fórmico es suficientemente alta para producir un flujo de moléculas que difunden hasta la superficie a través de la gota de electrolito que la cubre. Durante este proceso, se mantiene un burbujeo constante de Ar a través del electrolito de manera a evitar la contaminación del mismo con los vapores de ácido fórmico.

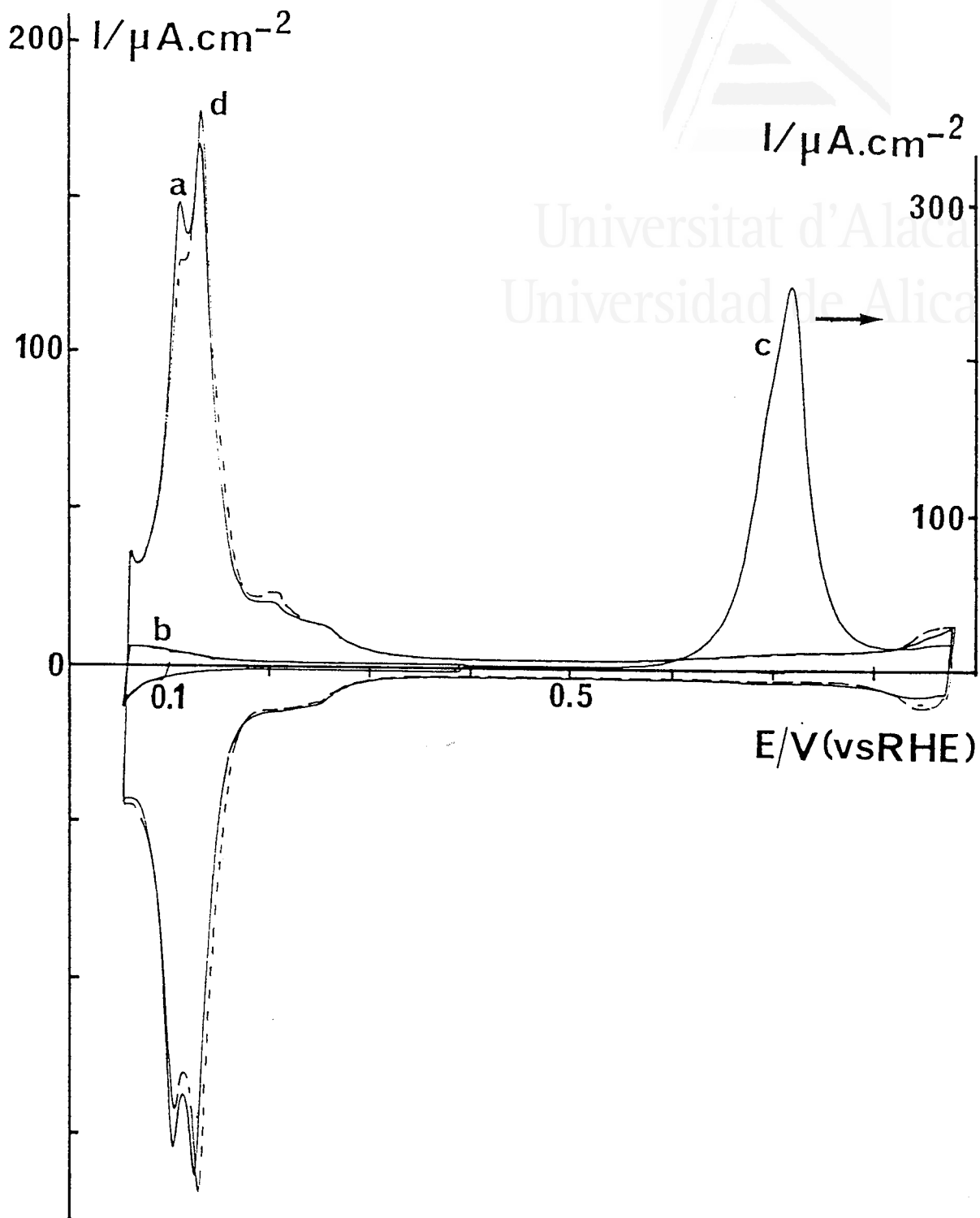
A continuación se retira el recipiente conteniendo la disolución del orgánico y el electrodo se transfiere a la segunda célula. La presencia de un exceso de ácido fórmico en la gota que se mantiene adherida a la superficie del electrodo garantiza el mantenimiento de la capa de CO_{ads} durante la transferencia al suministrar continuamente nuevas moléculas de adsorbato. El contacto con el segundo electrolito se realiza a un potencial controlado de 0.1 V, en el que el CO_{ads} es estable, y agitando la disolución para eliminar el exceso de ácido



II.5B. Experiencias de adsorción disociativa de HCOOH sobre una superficie Pt(100) enfriada al aire. H₂SO₄ 0.5 M. (mismas convenciones que en la figura II.5A)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.6. Experiencias de adsorción disociativa de HCOOH sobre una superficie $\text{Pt}(111)$ enfriada al aire. H_2SO_4 0.5 M. (mismas convenciones que en la figura II.5A)



II.7. Experiencias de adsorción disociativa de HCOOH sobre una superficie $\text{Pt}(110)$ enfriada al aire. H_2SO_4 0.5 M. (mismas convenciones que en la figura II.5A)

fórmico de los alrededores de la superficie. El voltamograma de adsorción-desorción de hidrógeno registrado en estas condiciones permite estimar la densidad de sitios no ocupados por CO. La oxidación de ésta especie permite la recuperación del resto de los sitios de adsorción.

Las adsorción disociativa de HCOOH en las condiciones experimentales que acabamos de describir conduce a la recuperación de un porcentaje muy elevado (97-99%) de los sitios superficiales tras la oxidación de CO_{ads}. Este resultado puede deducirse de la comparación de los voltamogramas obtenidos en el mismo electrolito antes y después del proceso de adsorción-oxidación de esta especie. Las figuras II.5, II.6 y II.7 corresponden a este tipo de experiencia realizada en H₂SO₄ 0.5 M con Pt(100), Pt(111) y Pt(110) respectivamente. En ellas las curvas a corresponden al estado inicial de la superficie mientras que las curvas b representan a ésta última tras su exposición a los vapores de HCOOH. Las curvas d, obtenidas en el barrido de potenciales inmediatamente posterior a la oxidación de CO_{ads} (curvas c) son prácticamente superponibles a las curvas a correspondientes. De su integración se deduce una densidad de sitios de adsorción que equivale al 99% (figuras II.5 A y B), el 98% (figura II.6) o incluso el 100% (figura II.7) de los sitios inicialmente disponibles. Estos valores son significativamente mayores que los obtenidos en las experiencias en las que la formación de la capa de CO se produce tras inmersión del electrodo en la disolución de ácido fórmico (90-95%) [3,22]. Esta diferencia puede explicarse por la disminución del riesgo de contaminar la superficie del electrodo con impurezas presentes en la disolución de HCOOH y que, durante la inmersión, se ponen en contacto directo con la superficie.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



II.5. BIBLIOGRAFIA.

1. J.CLAVILIER. Tesis Doctoral. Universidad de París (1968).
2. J.CLAVILIER, D.ARMAND, S.G.SUN y M.PETIT. JEC.205(1986)267
3. S.G.SUN. Tesis Doctoral. Universidad de París VI (1986).
4. J.CLAVILIER, K.EL ACHI y A.RODES. Chem.Phys.141(1990)1
5. J.CLAVILIER, K.EL ACHI, M.PETIT, A.RODES y M.A.ZAMAKHCHARI. JEC.295(1990)333
6. A.J.BARD y L.R.FAULKNER. "Electrochemical methods. Fundamental and applications." John Wiley & Sons, Nueva York. 1980.
7. D.ARMAND. Tesis Doctoral. Universidad de París VI. (1986)
8. D.DICKERTMANN, F.D.KOPPITZ y J.W.SCHULTZE. Electrochim.Acta, 21(1976)967
9. R.PARSONS. a)Surf.Sci.101(1980)316; b)J.Electrochem.Soc.127(1980)176C
10. J.CLAVILIER, R.FAURE, G.GUINET y R.DURAND. JEC.107(1980)205
11. J.CLAVILIER, R.DURAND, G.GUINET y R.FAURE. JEC.127(1981)281
12. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. JEC.150(1983)141
13. D.ABERDAM, R.DURAND, R.FAURE y F.EL OMAR. Surf.Sci.171(1986)303
14. D.ABERDAM, S.TRAORE, D.DURAND y R.FAURE. Surf.Sci.180(1987)319
15. S.MOTOO y N.FURUYA. JEC.172(1984)339
16. N.MARKOVIC, M.HANSON, G.McDOUGALL y E.YEAGER. JEC.214(1986)555
17. D.ZURAWSKI, L.RICE, M.HOURANI y A.WIECKOWSKI. JEC. 230(1987)221
18. J.CLAVILIER, J.P.GANON y M.PETIT. JEC.265(1989)231
19. J.CLAVILIER, D.ARMAND y B.L.WU. JEC.135(1982)159
20. A.RODES, K.EL ACHI, M.A.ZAMAKHCHARI y J.CLAVILIER. JEC.284(1990)245
21. A.WASBERG, L.PALAIKIS, S.WALLEN, M.KAMRATH y A.WIECKOWSKI. JEC.256(1988)51
22. J.CLAVILIER y S.G.SUN. JEC.199(1986)471
23. S.G.SUN, J.CLAVILIER y A.BEWICK. JEC.240(1988)147
24. A.FERNANDEZ-VEGA. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.(1989)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



III. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $\{1\bar{1}0\}$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- III.1. Revisión de resultados en fase gaseosa.
 - III.1.1. Estructura y estabilidad de las superficies.
 - III.1.2. Estructura superficial y función de trabajo.
 - III.1.3. Estudio de la adsorción de hidrógeno.
 - III.1.4. Estudio de la adsorción de oxígeno.
 - III.1.5. Adsorción de CO.
 - III.1.6. Conclusiones.
- III.2. Descripción del modelo de esferas duras de $\text{Pt(S)}[n(111) \times (111)] = \text{Pt(S)}[(n-1)(111) \times (110)]$.
- III.3. Caracterización en disoluciones de ácido sulfúrico.
 - III.3.1. Análisis de la distribución de sitios superficiales.
 - III.3.1.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.
 - III.3.1.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.
 - III.3.1.3. Comparación de los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de enfriamiento (aire vs H_2 -Ar).
 - III.3.2. Distribución de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).
 - III.3.3. Análisis de la estructura fina de los estados inhabituales de adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).
 - III.3.4. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.
- III.4. Caracterización en disoluciones de ácido perclórico.
 - III.4.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.
 - III.4.2. Análisis de los estados de adsorción sobre las terrazas (111).
 - III.4.3. Revisión de los resultados con Pt(111) en medio perclórico : efecto de la adición de aniones específicamente adsorbidos.
 - III.4.4. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.
- III.5. Bibliografía.

III.1. REVISION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN FASE GASEOSA CON SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Tras las primeras observaciones LEED de una estructura escalonada regular para las superficies vecinales (superficies con una orientación cercana a la de una superficie de bajos índices de Miller) [1,2], el estudio de las propiedades físicas y químicas de este tipo de superficies se ha considerado como la aproximación más directa para la determinación de las propiedades asociadas a la presencia de defectos superficiales [3]. Con esta perspectiva diferentes autores han abordado una serie de estudios relacionados con la caracterización de la estructura superficial de superficies vecinales de diferentes materiales, su estabilidad, tanto térmica como frente a la adsorción de diferentes especies, y sobre las variaciones que introduce la presencia de escalones en las propiedades electrónicas y de adsorción en fase gaseosa de la superficie [4].

Los resultados sobre el comportamiento de la interfase Pt(hkl)/gas, obtenidos con diferentes técnicas de caracterización superficial que operan en condiciones de ultra-alto vacío (UHV), representan un punto de partida interesante para la comprensión del comportamiento electroquímico de las superficies vecinales de platino estudiadas en este trabajo. En particular, los resultados concernientes a la estabilidad de las diferentes estructuras superficiales pueden relacionarse con las condiciones necesarias para obtener superficies ordenadas mediante el tratamiento a la llama descrito en la sección experimental, o con la estabilidad de estas superficies frente a la adsorción electroquímica de diferentes especies.

Como veremos más adelante, la comparación entre los resultados electroquímicos y los obtenidos en condiciones de alto vacío con superficies vecinales de platino va a estar limitada en parte por el reducido número de sistemas y de orientaciones estudiadas en fase gaseosa. Por otro lado, a la hora de establecer una analogía entre los resultados obtenidos en fase gaseosa y el comportamiento electroquímico

de una superficie determinada, debe tenerse presente que las condiciones existentes en las interfases sólido/gas y sólido/electrolito son muy diferentes. En concreto, la presencia de agua (o de un disolvente, en general) y de aniones provenientes del electrolito, así como las condiciones de campo eléctrico en la superficie, controladas por el potencial que se aplica al electrodo, representan aspectos fundamentales de la experiencia electroquímica que están ausentes en la interfase sólido/gas. Este hecho puede determinar que la estructura superficial de una determinada orientación, el efecto que sobre ella tiene un determinado adsorbato o la energía de adsorción de éste último sobre la superficie no sean necesariamente los mismos en ambas interfases. Además, debe tenerse en cuenta que muchas de las estructuras superficiales observadas en fase gaseosa dependen de las condiciones de presión [5] y temperatura utilizadas. En particular, cabe remarcar que la mayoría de los estudios relativos a la adsorción sobre superficies monocristalinas de platino se han realizado a bajas presiones (10^{-8} - 10^{-6} Torr) y temperaturas (100-300 K).

Los resultados obtenidos para la adsorción electroquímica sobre superficies escalonadas de platino así como los relacionados con la adsorción de hidrógeno y CO en fase gaseosa han sido analizados recientemente por PARSONS y RITZOULIS [6]. En esta sección extenderemos este análisis a los resultados UHV sobre la estabilidad y la adsorción de oxígeno sobre superficies de platino vecinales de (111) en la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$. Estos resultados se compararán con los obtenidos en las mismas condiciones con superficies situadas en la zona $[0\bar{1}1]$ cuando así se haya planteado en los trabajos originales. Por lo demás, los resultados que conciernen específicamente a las superficies situadas en otras zonas del triángulo estereográfico se discutirán, junto a los resultados electroquímicos correspondientes, en capítulos posteriores.

III.1.1. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LAS SUPERFICIES.

El primer trabajo que describe el estudio LEED de la estructura de superficies de platino con índices de Miller altos, fue publicado en 1972 por LANG et al. [7]. En este estudio se determinó, tal como se había concluido anteriormente con superficies vecinales de UO_2 [1] y Ge [2], que este tipo de superficie estaba formada por una disposición regular de terrazas de longitud constante separadas por escalones monoatómicos. Las superficies estudiadas, Pt(997), Pt(755) y Pt(911) estaban talladas respectivamente a 6.5° de (111) en la zona $[1\bar{1}0]$, a 9.5° de (111) en la zona $[0\bar{1}1]$ y a 9° de (100) en la zona $[0\bar{1}1]$. Los diagramas LEED obtenidos en cada caso correspondían respectivamente a las estructuras $9(111) \times (111)$, $6(111) \times (100)$ y $5(100) \times (111)$. En este estudio se demostró que estas estructuras permanecen estables en vacío hasta temperaturas cercanas a 1500K.

Un estudio más exhaustivo de la estructura de superficies vecinales de platino utilizando la misma técnica fue realizado posteriormente por BLAKELY y SOMORJAI [8]. En este trabajo se determinó la estructura de 22 superficies repartidas en diferentes zonas del triángulo estereográfico. La estabilidad de la estructura superficial se estudió en vacío y en presencia de oxígeno o carbono adsorbidos sobre las mismas. La presencia de cada uno de estos dos elementos proporciona respectivamente un ejemplo de las condiciones oxidantes o reductoras a las que pueden verse sometidas estas superficies, consideradas como modelos de un catalizador, en el curso de una reacción. Al mismo tiempo, carbono y oxígeno son dos de las especies comúnmente más detectadas en la superficie de un cristal de platino durante las diferentes etapas de la preparación de éste último. La figura III.1 resume los resultados obtenidos por estos autores para cada tipo de superficie vecinal estudiada.

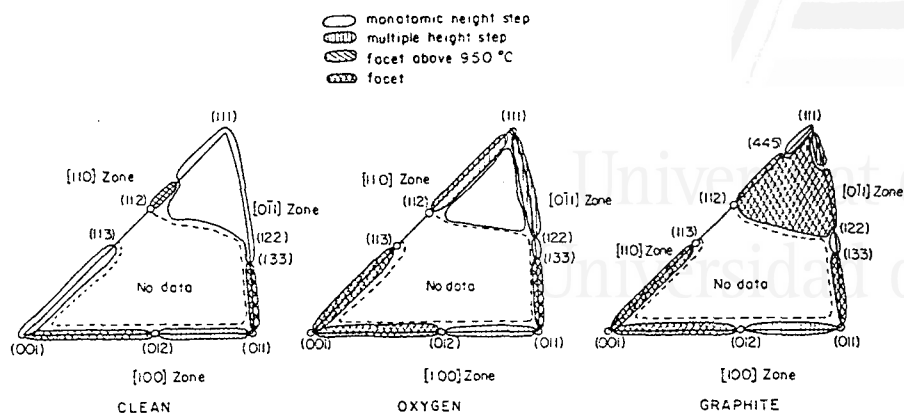


Fig. 8. Stereographic projection unit triangles indicating regions of stability in monatomic height steps, regions where reversible faceting occurs, regions where multiple height steps are stable, and regions where steps are unstable and a hill and valley structure forms for (a) the clean Pt surfaces, (b) Pt surfaces heated in an oxygen ambient, and (c) Pt surfaces covered with a monolayer of graphitic carbon.

III.1. (tomada de la referencia [8])

G. Comsa et al. / He beam scattering and partial faceting of Pt(997)

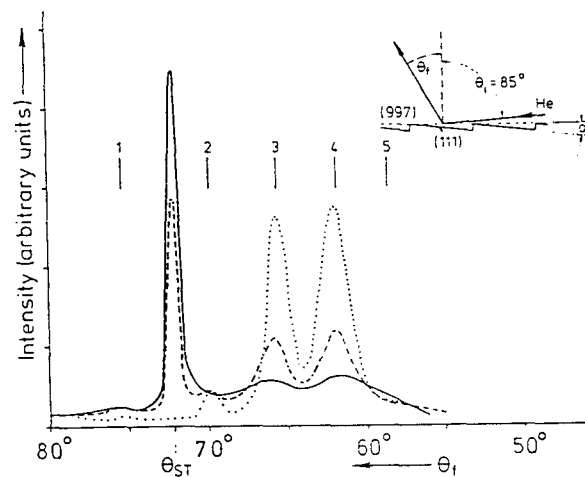


Fig. 1. Scattered He intensity versus scattering angle. Geometry and definitions are shown in the insert. The vertical bars indicate the theoretical positions of the beams diffracted from the step grating ($\lambda_{He} = 0.56 \text{ \AA}$). The specular direction with respect to the (111) plane is $\theta_{ST} = \theta_i - 2\alpha = 72.1^\circ$. Dotted curve: clean Pt(997); solid curve: after annealing at 970°C in 10^{-8} mbar oxygen and flash at 1100°C ; dashed curve: same treatment followed by a short flash at 1300°C .

III.2. (tomada de la referencia [12])

Las superficies de platino vecinales de (111) en la zona [110] estudiadas por BLAKELY y SOMORJAI [8] corresponden a los índices de Miller (331), (221), (553), (332) y (997). Una estructura escalonada regular $n(111) \times (111)$ se deduce del diagrama LEED obtenido en vacío para cada una de estas superficies. Los valores obtenidos para la anchura de las terrazas (111) coinciden con los deducidos a partir del modelo de esferas duras de una estructura $n(111) \times (111)$, es decir, $(n-1) + 1/3$, con $n = 3, 4, 5, 6$ y 9 . La precisión de estos valores experimentales es de $\pm 1/3$ de distancia interatómica medida perpendicularmente al escalón y viene dada por la incertidumbre en la orientación de las superficies que introduce el proceso de corte y pulido de las mismas [8]. La ausencia de cambios en el diagrama LEED de estas superficies cuando la temperatura se hace aumentar hasta 1500 K refleja la estabilidad en vacío de la estructura con escalones monoatómicos.

Para estudiar el efecto de la adsorción de oxígeno, BLAKELY y SOMORJAI [8] observan la evolución del diagrama de difracción tras 10-30 minutos de calentamiento de las superficies a 1120 K en atmósfera 10^{-6} Torr de oxígeno. Estas condiciones son similares a las empleadas anteriormente por LANG y SOMORJAI [9]. En todos los casos, salvo para Pt(997), el diagrama permanece inalterado sugiriendo que la estructura $n(111) \times (111)$ permanece estable en estas condiciones [8]. En el caso de Pt(997) se observa una disminución de la separación entre las señales del doblete a la mitad del valor inicial. El análisis de la intensidad de las señales en función del voltaje indica la formación de escalones biatómicos. A partir de estas observaciones LANG et al. [9] habían designado la nueva estructura de la superficie como Pt(S)[17(111) × 2(111)]-0. La recuperación del diagrama inicial al calentar la superficie en ausencia de oxígeno indica el papel de este último en la estabilización de los escalones biatómicos.

COMSA et al. [10] observan la misma evolución del diagrama LEED de Pt(997) en atmósfera de oxígeno ($0.4-8 \times 10^{-8}$ Torr) entre 600 y 900 K. En las mismas condiciones en las que la difracción de electrones indica la formación de escalones biatómicos, estos autores señalan la aparición de picos de difracción de He de orden fraccionario que asocian a la

superficie reconstruida. La variación del diagrama de difracción de He bajo el efecto de la adsorción de oxígeno corresponde a un aumento de la dimensión de las terrazas aunque con una distribución de la anchura de las mismas más compleja que la sugerida por el diagrama LEED [11].

El proceso de formación y desaparición de los escalones biatómicos puede analizarse siguiendo, en función de la temperatura y de la presión de oxígeno, la variación de la intensidad de uno de los picos de difracción de helio característico de la superficie reconstruida. COMSA et al.[10] concluyen que el oxígeno adsorbido sobre los escalones biatómicos, con una energía de enlace de aproximadamente 340 kJ/mol, juega un papel importante en la estabilización de los mismos. Mientras que a bajas temperaturas es la difusión superficial de átomos de platino quien determina la velocidad de formación de los escalones biatómicos, la disponibilidad de oxígeno adsorbido controla este proceso [10] a temperaturas altas.

La difracción de He había sido utilizada anteriormente por COMSA et al.[12] para estudiar el facetado parcial de Pt(997) que se produce tras recocer la superficie a 1240 K y una presión de aproximadamente 10^{-8} Torr de oxígeno y, posteriormente, aumentar bruscamente la temperatura a 1380 K. Este tratamiento produce la aparición de un pico de difracción característico correspondiente a la reflexión especular con respecto a las facetas (111) (figura III.2). A partir de la anchura a media altura de este pico, los autores deducen la presencia, junto a zonas no perturbadas, de facetas cuyas dimensiones sobrepasan los 1000 Å.

Por último, el efecto de la presencia de carbono adsorbido sobre este tipo de superficies ha sido estudiado por diferentes autores, a partir del carbono segregado por el cristal recién preparado [9] o a partir de la descomposición de un hidrocarburo a alta temperatura [8,13]. En el caso de Pt(111) se observa la formación de una capa de grafito de espesor limitado. La formación de esta capa, paralela a la superficie y desordenada rotacionalmente con respecto a la normal a la misma, no produce el facetado de la superficie [13]. Las superficies con

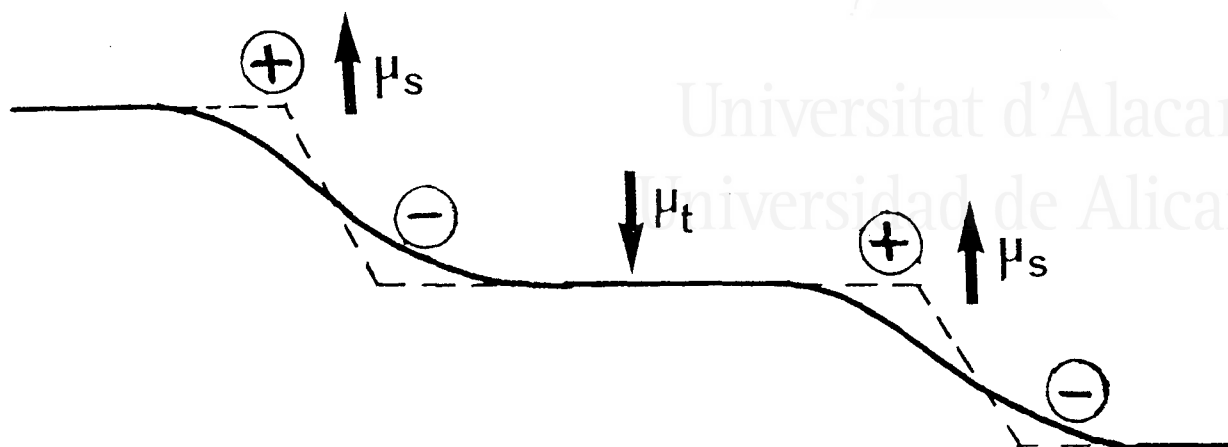
alta densidad de escalones ($n = 3,4$) se mantienen también estables en presencia de una monocapa de carbono [8].

El resto de las superficies $n(111)x(111)$ estudiadas por BLAKELY y SOMORJAI [8] facetan en una combinación de planos cuyas orientaciones corresponden a las estructuras (111), $3(111)x(111)$ y $2(111)x(111)$. LANG et al.[9] habían detectado la aparición de un diagrama LEED correspondiente a una estructura $Pt(S)[25(111)x3(111)]$ cuando calientan entre 1020 y 1170 K una superficie Pt(997) recién preparada. Calentando la misma superficie en presencia de etileno se observa el facetado en planos pertenecientes siempre a la zona $[\bar{1}10]$.

Cabe resaltar que, para todas estas superficies, la configuración regular con escalones monoatómicos se recupera rápidamente si se calienta el cristal en presencia de oxígeno para eliminar el carbono adsorbido. Este comportamiento indica la gran estabilidad de la configuración con escalones monoatómicos para las superficies vecinales de platino [13].



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



III.3A. Representación del efecto de la presencia de un escalón sobre la densidad electrónica superficial (efecto de Smoluchowski).

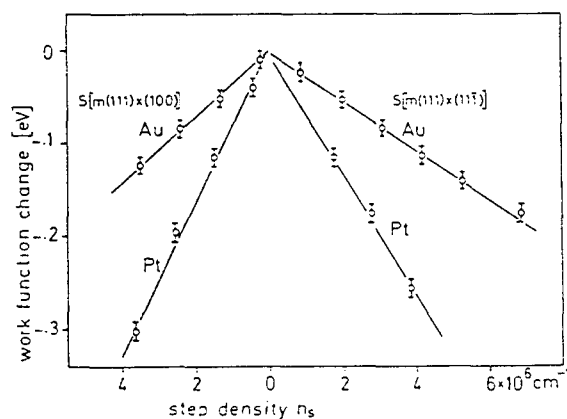


Fig. 5. Relative work function change versus step density for Pt and Au surfaces with (110) terraces and steps parallel to the $[1\bar{1}0]$ direction.

III.3B. (Lomada de la referencia [17]).

III.1.2. ESTRUCTURA SUPERFICIAL Y FUNCION DE TRABAJO.

La función de trabajo de un metal (es decir, el trabajo mínimo, a 0 K y en ausencia de campo eléctrico externo, para extraer fuera del metal un electrón situado en el nivel de Fermi) depende fuertemente de la disposición de las últimas capas de átomos. La estructura de la superficie determina la distribución de carga electrónica y, consecuentemente, la contribución de dipolos de superficie a la función de trabajo. Esta dependencia estructural de la función de trabajo se manifiesta tanto en su variación con la orientación, en el caso de superficies monocristalinas, como en el marcado efecto que tiene sobre ella la rugosidad a escala atómica de la superficie. Este último efecto fue racionalizado por primera vez por SMOLUCHOWSKI [14] en términos de un "alisamiento" de la densidad de carga electrónica paralela a la superficie. Esta no sigue el contorno agudo de los escalones dando lugar a un defecto de carga (dipolo) que hace más positivo el potencial de superficie y disminuye la función de trabajo (figura III.A). Las mismas consideraciones pueden utilizarse en caso de superficies monocristalinas para explicar la existencia de valores más bajos de la función de trabajo para las estructuras superficiales más abiertas.

La influencia de los defectos superficiales sobre la función de trabajo y la posibilidad de utilizar las medidas de ésta última como un método de caracterización superficial, han sido revisadas en diferentes trabajos [3,4,15,16]. La evidencia más directa la proporcionan los resultados obtenidos con superficies conteniendo una cantidad controlada de defectos superficiales. BESOCKE et al.[17] han estudiado la dependencia de la función de trabajo con la densidad de sitios de escalón en superficies de wolframio, oro y platino. Con estos dos últimos metales los autores utilizaron cristales cilíndricos de 4 cm de diámetro con el eje en la dirección $[1\bar{1}0]$. Desplazándose a cada uno de los lados del plano (111) situado en la parte central, se encuentran porciones de la superficie de estructura $n(111) \times (111)$ y $n(111) \times (100)$ y con densidades de escalón (verificadas por LEED) crecientes. Los resultados obtenidos se reproducen en la figura III.3. En todos los

casos se encuentra una disminución lineal de la función de trabajo al aumentar la densidad de sitios de escalón. Esta disminución es mayor para el platino que para el oro y, en los dos casos, mayor cuando los sitios de escalón tienen la simetría (100). En el caso del platino, la máxima densidad de escalones estudiada en este trabajo, $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, corresponde a una anchura media de las terrazas entre 9 y 10 filas de átomos. Cabe resaltar que el límite de detección de defectos a partir de estas medidas es del orden del 2%.

Los resultados de BESOCKE et al. [17] han sido confirmados y extendidos a densidades de escalón mayores por ROSS [18], quien ha utilizado para ello una serie de superficies planas Pt(S)[n(111)x(111)] con $n = 9, 7, 6, 5$ y 3 . De esta manera se ha podido comprobar que la zona de variación lineal se extiende hasta $n=5$ ($9.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) y que, para densidades de escalón mayores, se alcanza un valor constante que coincide con el de la superficie Pt(110) (1x2) [18]. Los valores obtenidos con una superficie Pt(111) bombardeada con Ar y parcialmente recocida reflejan la densidad de defectos existentes en la misma. Una pendiente ligeramente superior a la obtenida con la serie n(111)x(111) indica la presencia de escalones (100) en este tipo de superficie perturbada.

La linealidad de la variación de la función de trabajo con la densidad de escalones, racionalizada por BESOCKE et al. [17] en términos de un momento dipolar por unidad de longitud o por átomo de escalón, sugiere que la redistribución de carga inducida por la presencia de los escalones está confinada en las cercanías de éstos últimos. Este carácter localizado, que no puede probarse con las medidas ordinarias de la función de trabajo [19] (que proporcionan un valor medio a través de la superficie de la muestra), ha sido confirmado gracias a la sensibilidad del espectro de fotoemisión de xenon adsorbido (PAX) al potencial superficial local [20-23]. En estos espectros, las energías de enlace electrónica de los niveles $5p_{3/2,1/2}$ del Xe adsorbido, están relacionadas con la función de trabajo del sustrato [21]. De esta manera la adsorción de Xe permite calcular la diferencia de función de trabajo asociada a las diferentes estructuras de un sustrato o los diferentes

tipos de sitios existentes en el mismo [20,21]. Por otro lado, el espectro obtenido con una superficie saturada en Xe permite calcular la abundancia relativa de cada tipo de sitio [21,16].

En el caso de una superficie de estructura Pt(S)[20(111)x(111)], DAISER y WANDELT [22] han encontrado una diferencia de 1eV entre los niveles correspondientes al Xe adsorbido sobre los escalones y las terrazas. Por su parte ALNOT et al.[23] encuentran una diferencia de 0.7 eV entre los niveles correspondientes a los dos tipos de sitio de adsorción existentes en una superficie Pt(111) en la que se han creado "islas" por bombardeo iónico o por depósito de submonocapas de platino. Estos sitios corresponderían a los situados en los bordes de los clusters de platino ($E(\text{Xe}5p_{1/2}) = 7.0 \text{ eV}$) y los que se encuentran en lo alto de los mismos ($E(\text{Xe}5p_{1/2}) = 6.3 \text{ eV}$). Según ALNOT et al.[23], éstos últimos son diferentes a los existentes en una superficie Pt(111) ordenada y limpia ($E(\text{Xe}5p_{1/2}) = 6.1 \text{ eV}$). Los resultados obtenidos por ALNOT et al [23] en experiencias en las que se han hecho variar la dimensión y la densidad de las islas de platino, han sido extrapolados por ROSS [19] al caso de superficies escalonadas regulares para concluir que la densidad de sitios de escalón no altera la función de trabajo local ligada a este tipo de sitio.



III.1.3. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO.

LANG et al.[9] estudiaron la modificación de los diagramas LEED de Pt(997) y Pt(755) en presencia de hidrógeno. En ambos casos observan la aparición de nuevas estructuras superficiales en condiciones en las que una superficie Pt(111) no adsorbe hidrógeno de manera apreciable. De este comportamiento concluyen que la presencia de escalones favorece la adsorción de hidrógeno. Por otro lado, la aparición de estas estructuras tiene lugar a más bajas sobre Pt(997) que sobre Pt(755). Este comportamiento sugiere que la actividad de los escalones (100) presentes en esta última superficie es menor que la de los sitios (111) existentes en Pt(755).

El aumento de la reactividad debido a la presencia de sitios de escalón se deduce igualmente al estudiar la reacción de recombinación entre H_2 y D_2 sobre superficies escalonadas. La cinética de esta reacción está directamente relacionada con la cinética de adsorción de ambas moléculas sobre la superficie [24]. Los trabajos más significativos en este campo son los realizados utilizando la técnica de haces moleculares. En estas experiencias, un haz de moléculas de H_2 se hace incidir sobre la superficie que se mantiene en una atmósfera de D_2 o viceversa. Otro procedimiento consiste en utilizar un haz conteniendo una mezcla de ambas moléculas. Las cantidades de HD producido y de H_2 y/o D_2 no reaccionados se determinan por espectrometría de masas. Los estudios realizados por BERNASECK y SOMORJAI [25], sobre Pt(997) y Pt(553), y por SALMERON et al.[26], sobre Pt(332), ponen de manifiesto un aumento de la velocidad de formación de HD sobre estas superficies con respecto a la observada con Pt(111).

La mayor reactividad de los escalones se confirma en el estudio, realizado por SALMERON et al.[27] sobre Pt(553) y Pt(332), de la dependencia de la velocidad de reacción con el ángulo de incidencia del haz molecular. La figura III.4 muestra los resultados correspondientes a Pt(332) a 1070 K (curvas a y b) utilizando un haz de moléculas de H_2 y D_2 . Estos resultados se comparan con los obtenidos con Pt(111) en las



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

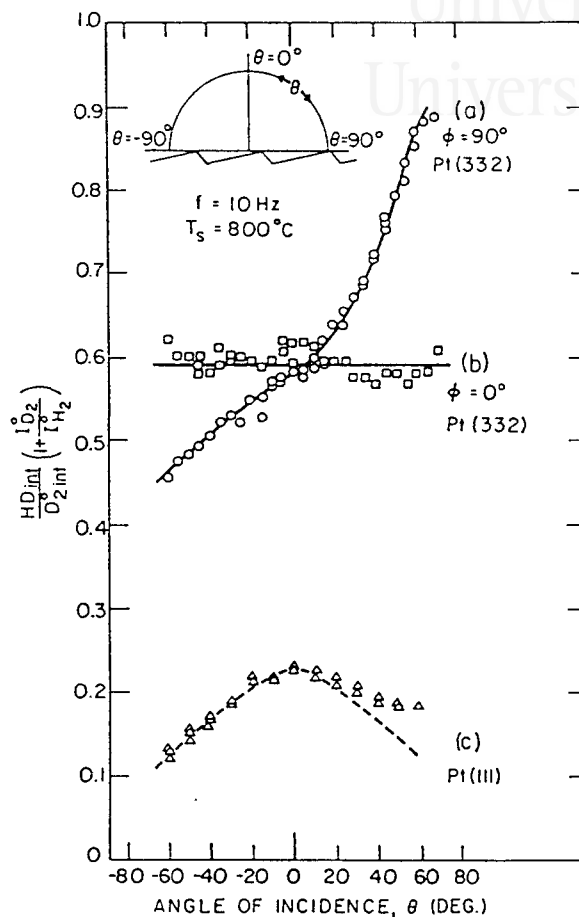


FIG. 7. HD production as a function of angle of incidence θ of the molecular beam normalized to the incident D_2 intensity. The expression in the parentheses is a correction factor which accounts for the relative proportions of H_2 and D_2 in the beam, as explained in Sec. V. C. (a) Pt(332) {or Pt(S) - [6(111) \times (111)]} surface, with the step edges perpendicular to the incident beam ($\phi = \pm 90^\circ$), (b) Pt(332), where the projection of the beam on the surface is parallel to the step edges ($\phi = 0^\circ$). (c) Pt(111) surface.

[11.4. (tomada de la referencia [27]).



K. Christmann, G. Ertl / Interaction of hydrogen with Pt(111)

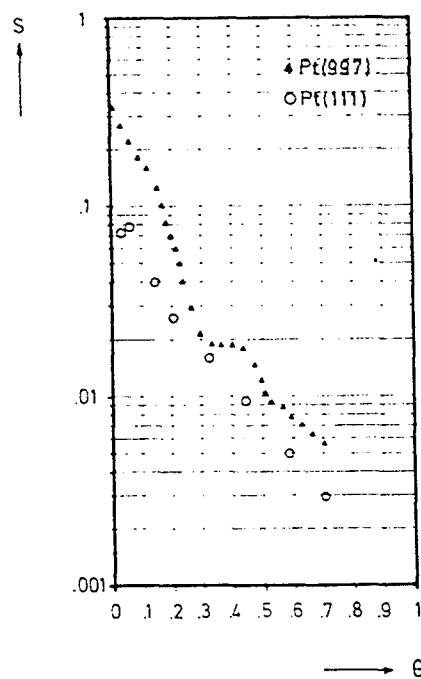


Fig. 7. Sticking coefficient as a function of coverage at 120 K for H_2 on Pt(111) (circles) and on Pt(997) (triangles).

III.5A. (tomada de la referencia [28]).

mismas condiciones (curva c). La producción de HD sobre la superficie escalonada, siempre mayor que la observada con Pt(111), no varía con el ángulo de incidencia cuando éste se hace variar en un plano paralelo a la dirección de los escalones (curva b). Sin embargo, cuando el haz se hace incidir en un plano perpendicular a los escalones (curva a), se observa una marcada dependencia angular. La mayor velocidad de reacción se obtiene cuando el haz, rasante con respecto al plano de las terrazas, incide directamente sobre los escalones. Este comportamiento refleja la anisotropía de los sitios de escalón.

CHRISTMAN y ERTL [28] utilizaron LEED, AES, EELS, TDS y medidas de variación de la función de trabajo, para estudiar la adsorción de hidrógeno sobre Pt(997). El comportamiento de esta superficie es comparado con el observado anteriormente con Pt(111) [29]. Estudiando la reacción de formación de HD a presiones de H_2 y D_2 constantes, estos autores observan, a una temperatura dada, una mayor actividad en condiciones de estado estacionario para la superficie escalonada. Por otro lado, los coeficientes de "sticking" (relación entre el número de colisiones que dan lugar a la adsorción de una molécula y el número de colisiones totales) para la adsorción de hidrógeno a 120 K que se deducen de los espectros de desorción térmica de Pt(997) son mayores que los de Pt(111) en todo el rango de recubrimientos (figura III.5A).

La presencia de escalones en la superficie se manifiesta sobre la variación de la función de trabajo al aumentar el recubrimiento en hidrógeno (figura III.5B). Mientras que, para Pt(111), la función de trabajo disminuye de forma constante en todo el rango de recubrimientos en hidrógeno, esta magnitud aumenta inicialmente sobre Pt(997) en dos etapas diferenciadas, para disminuir luego a recubrimientos superiores a 0.25 [28]. Resultados similares han sido descritos por COLLINS y SPICER [30] con Pt(332) y Pt(755). El aumento inicial de la función de trabajo al adsorber hidrógeno sobre estas superficies escalonadas sugiere la compensación de la densidad de carga positiva asociada a los sitios de escalón [17,18]. Esta conclusión implica que el hidrógeno se adsorbe antes sobre los sitios de escalón que sobre los sitios de terraza al mismo tiempo que permite asociar definitivamente a la heterogeneidad de

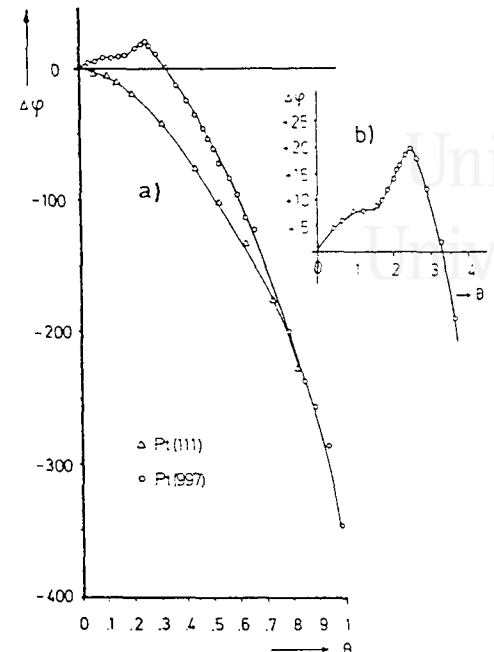


Fig. 9. (a) Variation of the work function with coverage at 130 K for Pt(111) (triangles) and Pt(997) (circles). (b) Pt(997): region of small coverages with enlarged scales.

III.5B. (tomada de la referencia [28]).

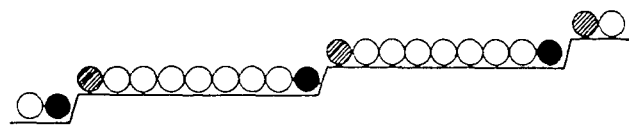


Fig. 10. Schematic model for the adsorption of H atoms on a (stepped) Pt(997) surface.

III.5C. (tomada de la referencia [28]).

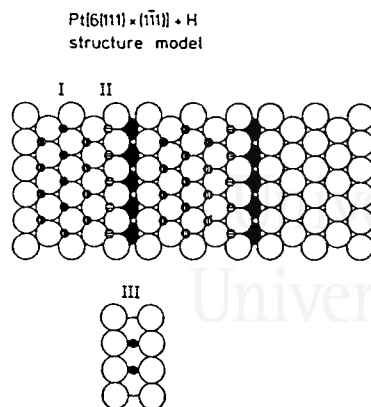


Fig. 6. Structure model for hydrogen adsorption on Pt[6(111) × (1 $\bar{1}$ 1)]. The black atoms are these forming the inner corner of the step. Site I: three-fold site on the (111) terrace. Site II: three-fold site on the top of the step atom. Site III: bridge site on the inner corner of the step. This site is shown by drawing the geometry of the (101) plane formed by the inner corner of the step and the two nearest arrays.

III.6. (tomada de la referencia [32]).

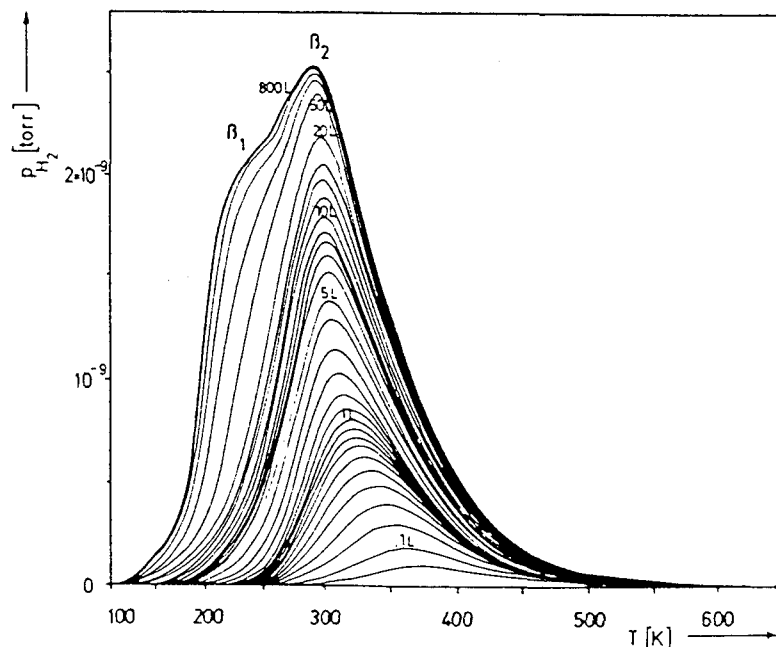


Fig. 4. Thermal desorption spectra from a well annealed Pt(997) surface after varying H₂ exposures.

III.7A. (tomada de la referencia [28]).

la superficie la presencia de los dos tipos de hidrógeno detectados a partir de la medida de la función de trabajo sobre superficies policristalinas de platino [31].

La evolución del coeficiente de sticking y de la variación de la función de trabajo con el recubrimiento de hidrógeno sobre Pt(997) sugiere a CHRISTMAN y ERTL [28] el modelo para la distribución de sitios de adsorción que se reproduce en la figura III.5C. Según este modelo, existirían dos tipos de hidrógeno, con polaridad diferente, asociados a los sitios de escalón y un tercero, responsable de la disminución de la función de trabajo a alto recubrimiento, adsorbido sobre las terrazas.

BARO e IBACH [32], estudiando con EELS el espectro de vibración del hidrógeno adsorbido a 90 K sobre Pt(332), observan la presencia de dos bandas de vibración. Comparando con el comportamiento de Pt(111) asignan una de ellas al hidrógeno adsorbido sobre los sitios de simetría triangular en las terrazas (111), mientras que la otra, que alcanza su máxima intensidad para exposiciones menores, correspondería al hidrógeno adsorbido sobre los escalones. Para éste último, identifican los sitios de adsorción como los sitios puente situados en la intersección de la terraza y el escalón. La figura III.6 representa el modelo propuesto por estos autores. Los sitios tipo II, que corresponden al segundo tipo de sitio de adsorción que CHRISTMAN y ERTL [28] asocian a los escalones, no pueden distinguirse de los sitios de tipo I a partir del espectro de vibración del hidrógeno adsorbido sobre los mismos.

A partir de sus experiencias de desorción térmica, CHRISTMAN y ERTL [28] estudian la variación de la energía de adsorción de hidrógeno en función del recubrimiento. Para recubrimientos pequeños encuentran para Pt(997) un valor de 50 kJ/mol, mayor que los 40 kJ/mol encontrados con Pt(111) [29]. Para recubrimientos superiores a 0.3, la energía de adsorción disminuye para las dos orientaciones de forma similar.

Según CHRISTMAN y ERTL [28,29] los estados de desorción térmica de obtenidos para el hidrógeno adsorbido a 120 K sobre Pt(997) (figura III.7A) son los mismos que los obtenidos con Pt(111). Por el contrario,

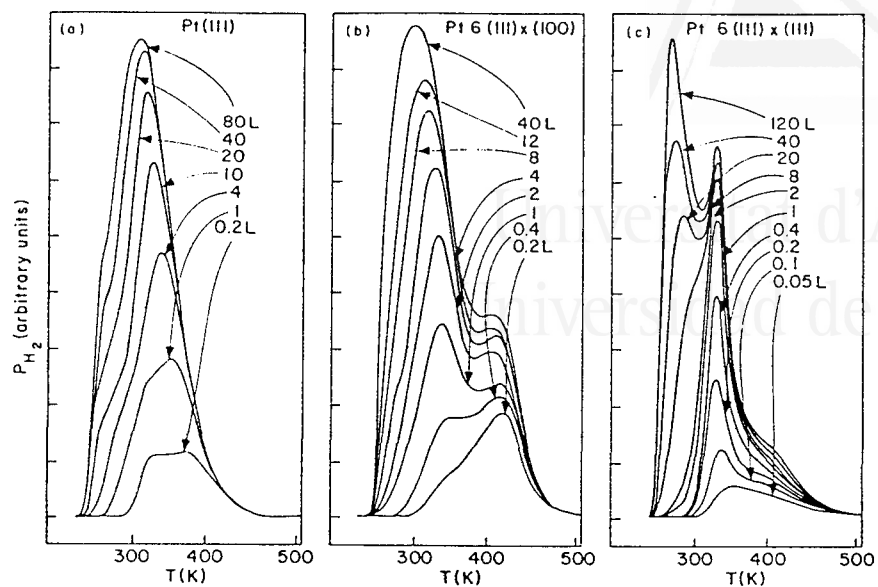


Fig. 15. TDS of H_2 from the Pt single crystals. Heating rate $\approx 17 \text{ K sec}^{-1}$. Temperature of H_2 exposure $\approx 200 \text{ K}$. The desorption for $T > 400 \text{ K}$ in (b) and (c) is attributed to adsorption at steps, while that at $T < 400 \text{ K}$ is attributed to adsorption on the terraces.

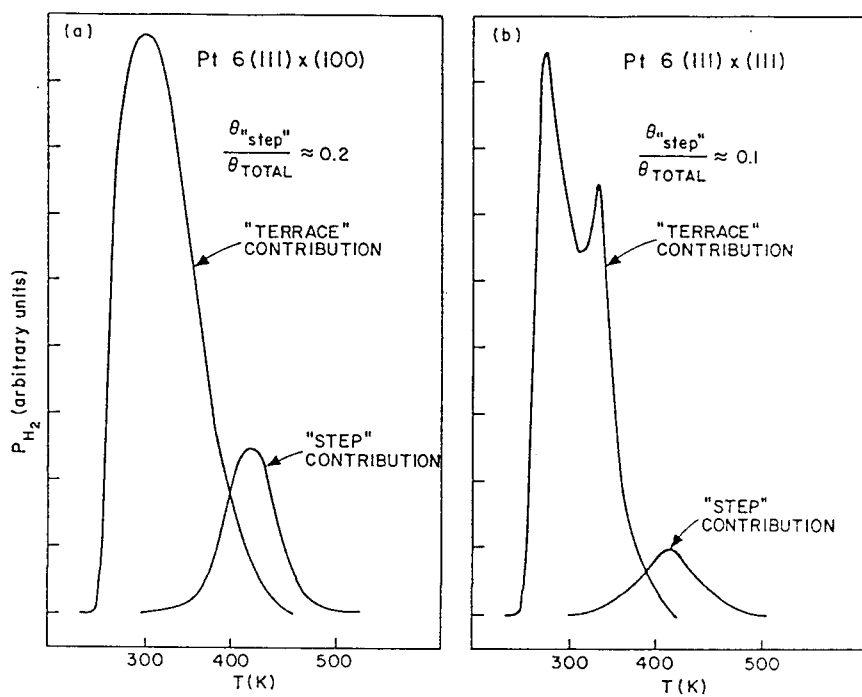


Fig. 16. TDS for saturation H coverage on the stepped Pt surfaces. The data has been separated into "step" and "terrace" contributions so that the step coverage to total coverage ratio can be estimated.

III.7B,C. (tomada de la referencia [33]).

COLLINS y SPICER [33] observan, tras adsorber hidrógeno a 200 °K sobre Pt(332) y Pt(755), estados de desorción a alta temperatura que no se observan con Pt(111) y que atribuyen a la desorción del hidrógeno adsorbido sobre los sitios de escalón (figura III.7B). La figura III.7C muestra la deconvolución del espectro de desorción propuesta por estos autores. A partir de esta separación se obtiene que la relación entre la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre los los sitios de escalón y la cantidad total adsorbida sobre la superficie es mayor en el caso de los escalones (100) existentes en Pt(755) que para los escalones (111) de Pt(332).

Finalmente, POELSMA et al.[34] estudian la adsorción de hidrógeno entre 250 y 370 K sobre Pt(997) a partir de su efecto sobre el espectro de difracción de He. En este último, la altura de los picos de difracción en presencia de una especie adsorbida puede utilizarse para determinar recubrimiento de la misma [35]. Este principio aplicado al diagrama de difracción de una superficie escalonada permite discriminar entre las propiedades correspondientes a los sitios de escalón y de terraza [34]. De esta manera obtienen valores para la energía de adsorción de hidrógeno sobre los escalones, 92 kJ/mol, mayores que los correspondientes a la adsorción sobre las terrazas, 79 kJ/mol, e independientes del recubrimiento en hidrógeno hasta 0.6. La discrepancia con los valores encontrados para la misma orientación por CHRISTMAN y ERTL [28] es atribuida por estos autores a los diferentes métodos empleados para la preparación del cristal [34].

POELSEMA y COMSA [36] han utilizado el mismo procedimiento para estudiar la adsorción de hidrógeno sobre una superficie Pt(111) en la que se ha aumentado la densidad de defectos al azar por bombardeo iónico. La difracción de helio puede utilizarse igualmente para determinar la densidad de defectos existentes sobre la superficie limpia [37]. Basándose en el análisis del coeficiente de sticking en función del recubrimiento de hidrógeno para densidades crecientes de defectos superficiales, POELSEMA y COMSA [28] proponen un modelo según el cual la disociación de hidrógeno se produce exclusivamente sobre los defectos superficiales. Esta puede tener lugar a partir de la difusión de un

precursor fisisorbido inicialmente en las terrazas o directamente a partir de moléculas adsorbidas en los escalones o cerca de ellos. Este mecanismo es similar al propuesto por BERNASECK y SOMORJAI [25] a partir del estudio de la reacción de intercambio isotópico entre H_2 y D_2 sobre superficies escalonadas regulares. Por otro lado la simulación, basada en este mecanismo, de la adsorción de hidrógeno sobre superficies escalonadas [38] reproduce cualitativamente los resultados experimentales de COMSA y POELSEMA [36].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

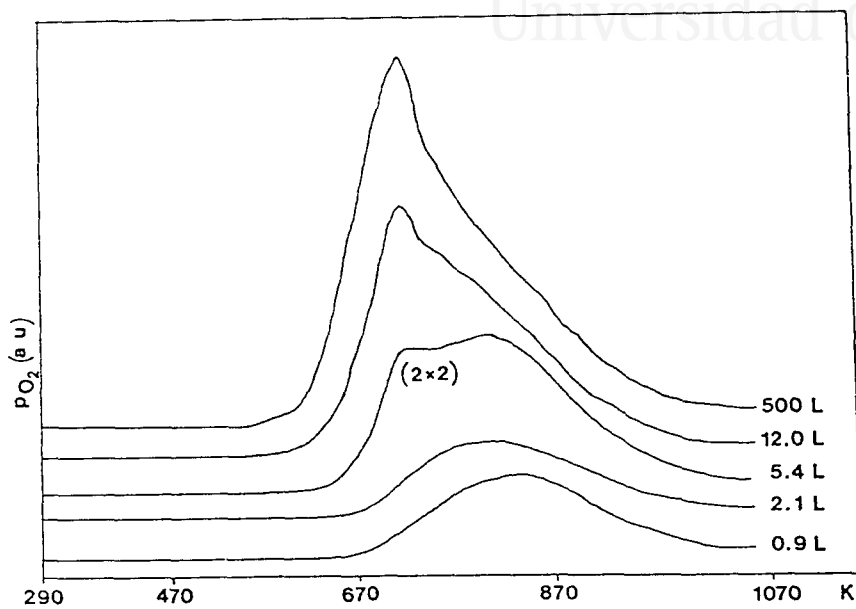


Fig. 2. Flash desorption spectra of oxygen, adsorption temperature 300 K. Heating rate 50 deg/sec. The appearance of the (2×2) -O LEED pattern is indicated.

III.8A. (tomada de la referencia [41]).

III.1.4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE OXÍGENO.

LANG et al.[9] no encontraron modificación alguna del diagrama LEED de una superficie Pt(997) tras exponerla a temperatura ambiente en una atmósfera de 3×10^{-8} Torr de oxígeno. SCHWAHA y BECHTOLD [39] observan para Pt(997) dos estados de desorción térmica de oxígeno que coinciden con los obtenidos con Pt(111) tras adsorción de oxígeno en el mismo rango de temperaturas. De este comportamiento deducen que la presencia de escalones en una superficie de platino no afecta de manera apreciable a la adsorción de oxígeno sobre la misma.

Contrariamente a estos resultados, HOPSTER et al.[40] encuentran un aumento exponencial del coeficiente de sticking para la adsorción de oxígeno a 550 K al aumentar la densidad de escalones sobre una superficie cilíndrica de platino.

NETZER y WILLE [41] observan para Pt(997) dos estados de desorción térmica de oxígeno tras adsorción a 300 K. El espectro correspondiente se reproduce en la figura III.8A. El oxígeno asociado al estado que aparece para exposiciones más bajas desorbe a temperaturas más altas. El segundo estado, correspondiente a la desorción a temperaturas más bajas, aparece al mismo tiempo que una estructura LEED (2x2). Representando el recubrimiento en oxígeno en función de la exposición, los autores observan una primera zona correspondiente a una adsorción más rápida, acompañada de un aumento brusco de la función de trabajo. Este conjunto de resultados es asociado por los autores a la adsorción preferente de oxígeno sobre los sitios de escalón presentes en la superficie.

La desorción térmica de oxígeno ha sido también estudiada sobre otras superficies de este tipo. COLLINS y SPICER [33] lo hacen sobre Pt(332). La figura 8B reúne los espectros de desorción térmica obtenidos por estos autores. En las mismas condiciones en las que el recubrimiento en oxígeno sobre Pt(111) es 0.04, el valor obtenido para Pt(332) es 0.24. De este comportamiento deducen un mayor coeficiente de sticking sobre los escalones que sobre las terrazas. Al igual que NETZER y WILLE

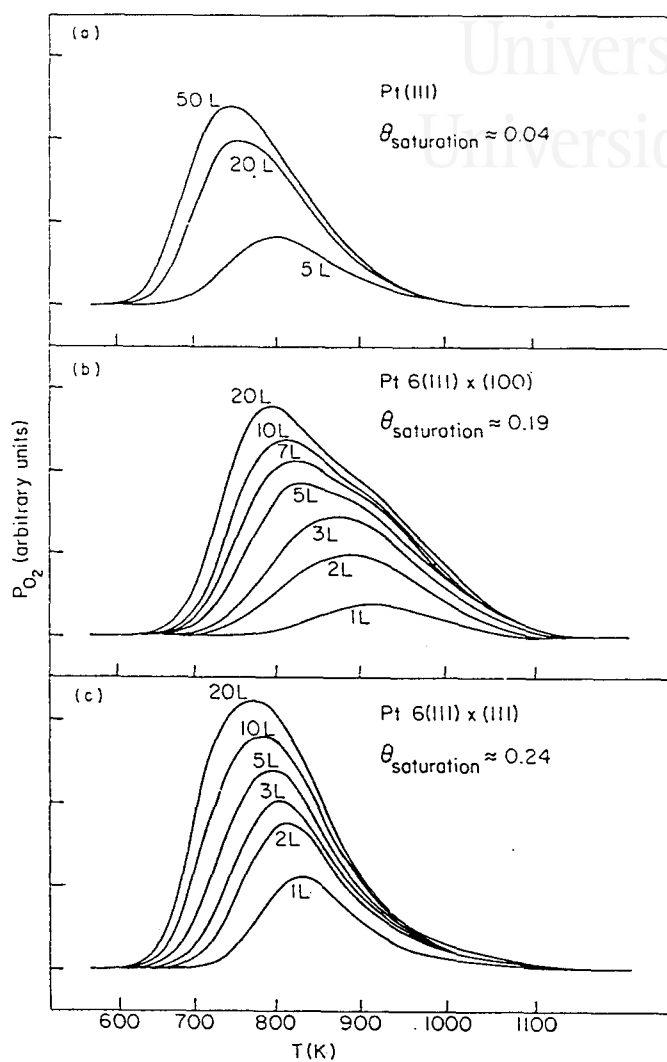


Fig. 18. TDS of O_2 from the Pt single crystals. Heating rates: (111), 40 K sec^{-1} ; $6(111) \times (100)$, 20 K sec^{-1} ; $6(111) \times (111)$, 20 K sec^{-1} .

III.8B. (tomada de la referencia [33]).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[41], estos autores observan un aumento de la función de trabajo al aumentar el recubrimiento en oxígeno [30].

GLAND y KORCHACK [42] han estudiado, con LEED y TDS, la adsorción de oxígeno a 200 K sobre Pt(665), detectando dos tipos de oxígeno adsorbido sobre esta superficie (figura III.8C). Según estos autores, la adsorción de oxígeno se produce primero sobre los escalones, caracterizándose por un coeficiente de sticking elevado, una energía de adsorción mayor en un 15% que la correspondiente a la adsorción sobre las terrazas y la formación de una estructura ordenada correspondiente a la adsorción de un átomo de oxígeno por cada dos átomos de platino en el escalón. La saturación de todos los sitios superficiales se produce con una disminución del coeficiente de "pegado" y la aparición de un diagrama LEED correspondiente a una estructura (2x2).

La adsorción de oxígeno a 100 K sobre Pt(10,10,9) ha sido estudiada por DAISER y WANDEL [22] utilizando la fotoemisión de xenon adsorbido (PAX). Utilizando esta técnica los autores detectan la presencia de dos tipos de oxígeno adsorbido, uno sobre las terrazas y otro sobre los escalones. El oxígeno adsorbido sobre éstos últimos aparece más cargado negativamente y puede considerarse como una especie molecular con el enlace O-O muy debilitado o incluso como oxígeno atómico. Dado el carácter localizado de las variaciones de la función de trabajo que se deducen del espectro PAX, DAISER y WANDEL [22] concluyen que la disminución del potencial de la superficie que favorece una mayor transferencia de carga sobre las especies adsorbidas sobre los sitios de escalón, está confinado a las cercanías de éstos últimos. Este resultado sugiere una visión localizada del efecto catalítico inducido por la presencia de escalones en una superficie.

Finalmente, SALMERON et al.[43] han estudiado la estructura y la estabilidad de los óxidos de platino formados sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(332). En las condiciones de exposición utilizadas (30 minutos en 10^{-6} - 10^{-5} Torr O_2 a una temperatura 970 K) los autores detectan la presencia de un recubrimiento de oxígeno superior a la monocapa. Para todas las superficies estudiadas aparecen estructuras ordenadas que

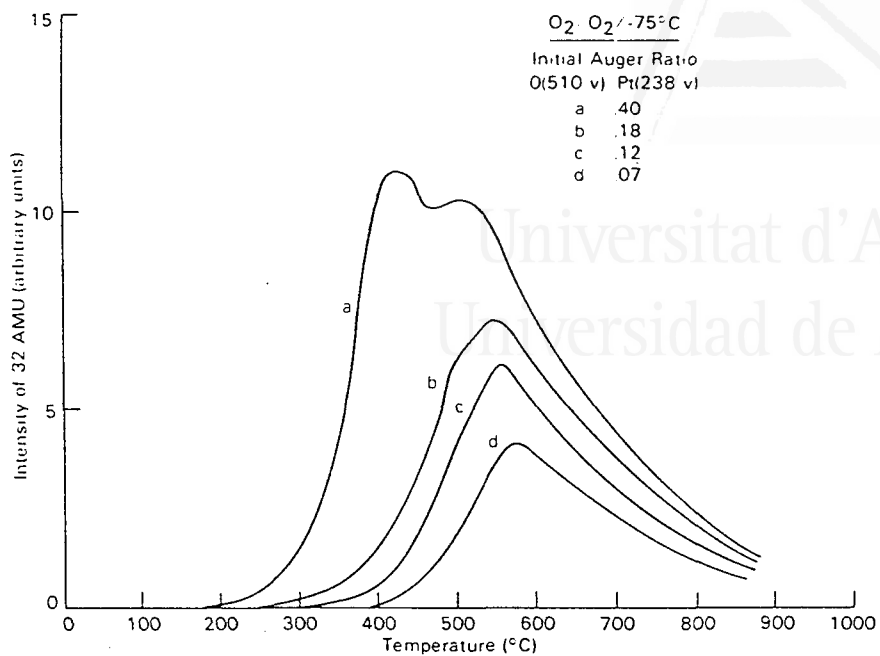


Fig. 3. Oxygen thermal desorption spectra for various initial surface coverages resulting from oxygen adsorption on Pt(S) 12(111) × (111) at -75°C.

III.8C. (tomada de la referencia [42]).

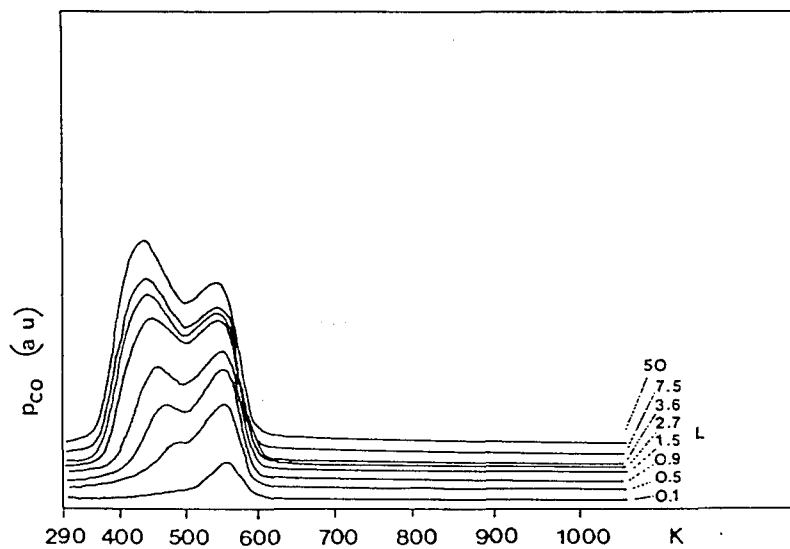


Fig. 6. Desorption spectra of CO from Pt(S)-[9(111) × (111)] adsorbed at 300 K as a function of surface coverage. Heating rate 50 deg/sec.

III.9A. (tomada de la referencia [41])

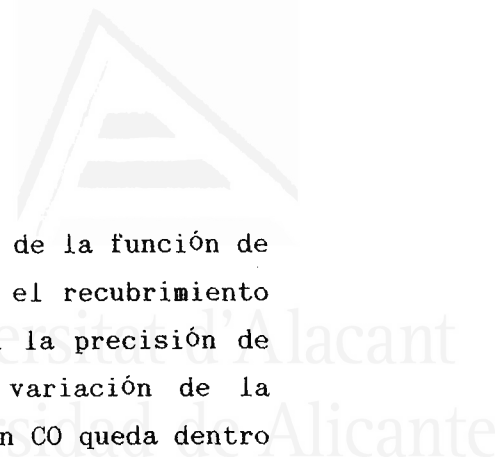
pueden relacionarse con la estructura hexagonal de PtO_2 . La capa de óxido formada, aunque termodinámicamente desfavorecida, permanece estable indefinidamente a temperaturas inferiores a 670-770 K debido a una velocidad de descomposición muy lenta. Esta última está controlada por la difusión de oxígeno desde el seno del metal a la superficie.

III.1.5. ESTUDIOS SOBRE LA ADSORCIÓN DE CO.

LANG et al.[9] observan una adsorción desordenada de CO sobre Pt(997) a temperatura ambiente. Este resultado, comparado con la adsorción ordenada observada sobre Pt(111), les sugiere una posible disociación de la molécula.

También sobre Pt(997), NETZER y WILLE [41] observan una adsorción desordenada de CO a temperatura ambiente pero que tras enfriamiento a 140°K da lugar a un diagrama LEED correspondiente a una estructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Tras una exposición adicional se observa una estructura $c(4\times 2)$. Estas dos estructuras han sido también observadas por ERTL et al.[44] para la adsorción de CO sobre Pt(111). La desorción térmica del CO adsorbido a 300°K (figura III.9A) da lugar a dos estados, asociados por los autores a la desorción de la especie adsorbida sobre escalones y terrazas respectivamente.

COLLINS y SPICER [33] observan con Pt(332) y Pt(755) dos estados de desorción térmica de CO (figura III.9B). Uno de ellos, que aparece en el mismo rango de temperaturas que el del único estado observado con Pt(111), lo asocian a la desorción del CO adsorbido sobre los sitios de terraza. El otro, correspondiente a la desorción del CO a temperaturas más altas, lo relacionan con los sitios de escalón. La energía de activación para la desorción de CO, estimada a partir del espectro de desorción, es de 138 kJ/mol para los sitios de escalón y entre 100 y 113 kJ/mol, dependiendo del recubrimiento, para los sitios de terraza. En la figura III.9C se muestra la deconvolución del espectro de desorción térmica de las superficies escalonadas saturadas. En estas condiciones los recubrimientos obtenidos corresponden a una molécula de CO adsorbida por cada átomo de Pt en escalón y una molécula por cada dos átomos en las terrazas. Finalmente, estos autores señalan una disminución de la función de trabajo acompañando la adsorción de CO sobre los escalones (111) de Pt(332). El inicio de la adsorción de CO sobre las terrazas produce un aumento de la función de trabajo que luego permanece constante hasta alcanzar la saturación de la superficie [30].



Debe señalarse a este respecto que las variaciones de la función de trabajo detectadas por COLLINS y SPICER [30] al variar el recubrimiento en CO son del orden de 0.1 eV, valor que coincide con la precisión de las medidas realizadas. Según NIEUWENHUYS [45], la variación de la función de trabajo al saturar una superficie Pt(111) con CO queda dentro del error experimental [45]. El mismo resultado se deduce de las medidas realizadas por LI y VANSELOW [46] con superficies con kinks. La variación de función de trabajo producida al saturar estas superficies con CO a temperatura ambiente aumenta a medida que disminuye la función de trabajo de la superficie limpia, o lo que es lo mismo, al aumentar la densidad de sitios de escalón. El valor extrapolado para una densidad de sitios de escalón cero coincide, dentro del error experimental, con el valor de la función de trabajo de la superficie Pt(111) limpia [46].

POELSEMA et al.[47] utilizan la difracción de He y medidas de la variación de la función de trabajo para estudiar la adsorción de CO a 300 K sobre Pt(111), Pt(31,31,30), Pt(997) y Pt(12,11,9). Esta última orientación corresponde a la estructura Pt(S)[9(111)x(211)]. Estos autores encuentran un efecto de la densidad de sitios de escalón sobre el mínimo de la función de trabajo que caracteriza la adsorción de CO sobre Pt(111) a bajo recubrimiento. Este mínimo, que es del orden de -0.2 eV para un recubrimiento de aproximadamente 0.1 en el caso de Pt(111), se hace menos marcado a medida que la densidad de sitios de escalón aumenta.

De los espectros de difracción de He, POELSEMA et al.[47] deducen la adsorción preferente de CO sobre los sitios de defecto. Entre estos últimos, los sitios de kink presentes sobre Pt(12,11,9) hacen esta superficie más activa que Pt(997). Si este tipo de sitio se bloquea selectivamente adsorbiendo oxígeno sobre ellos, el comportamiento de estas dos orientaciones es prácticamente el mismo.

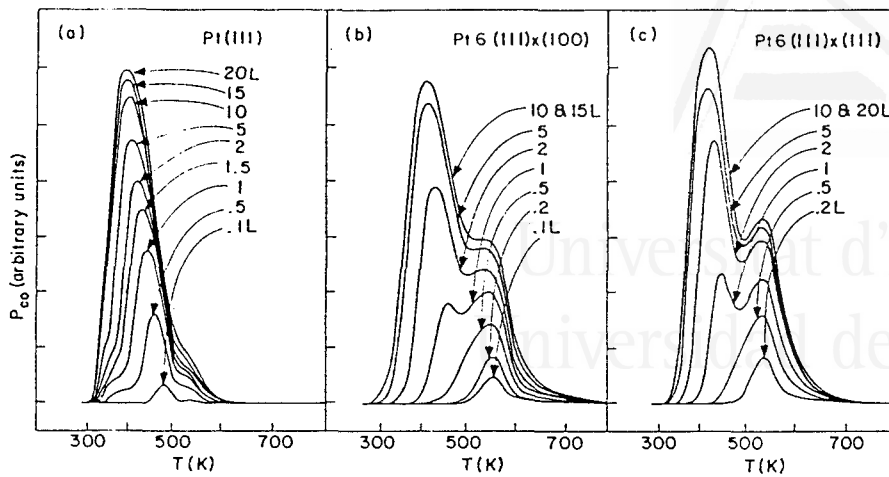


Fig. 10. TDS of CO from Pt as a function of CO exposure (1 L = 1 Langmuir = 10^{-6} Torr sec). (a) Pt (111). Heating rate ≈ 15 K sec^{-1} . The small amount of desorption for $T > 500$ K is attributed to desorption from a small density of defects present on the (111) surface, as well as to desorption from the edges of the crystal. (b) Pt 6(111) \times (100). Heating rate ≈ 12 K sec^{-1} . (c) Pt 6(111) \times (111). Heating rate ≈ 14 K sec^{-1} . The desorption for $T > 500$ K in (b) and (c) is attributed to adsorption at steps while that at $T < 500$ K is attributed to adsorption on the terraces.

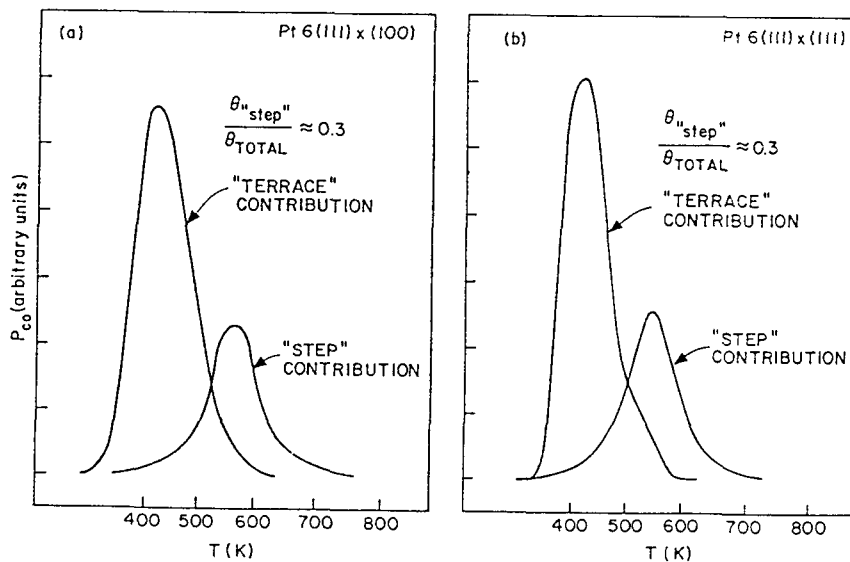
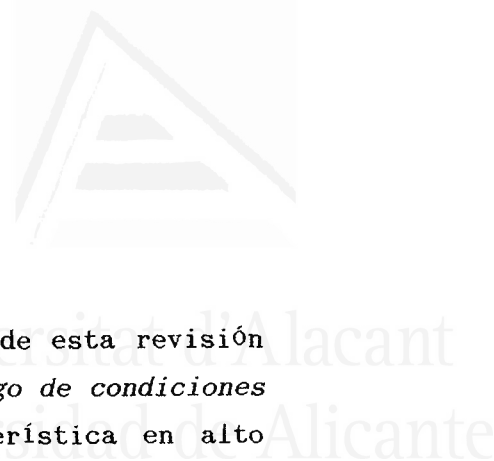


Fig. 11. TDS for saturation coverage of CO (10 L) on the stepped Pt surfaces. The data has been separated into "step" and "terrace" contributions so that the step coverage to total cover-

111.9B,C. (Tomadas de la referencia [33])



III.1.6. CONCLUSIONES.

La conclusión más importante que podemos deducir de esta revisión bibliográfica es *la gran estabilidad, en un amplio rango de condiciones experimentales, de la estructura $n(111)x(111)$ característica en alto vacío de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[1\bar{1}0]$ [7,8]. Esta conclusión concuerda con los cálculos de energía de relajación para las estructuras $n(111)xm(111)$ de metales de transición f.c.c. realizados por ALLAN [48] y de los que se deduce una mayor estabilidad de la configuración con $m=1$.*

Sólo en presencia de un recubrimiento cercano a la monocapa de carbono se observan fenómenos de facetado de las orientaciones con una baja densidad de escalones [8]. La eliminación del carbono adsorbido conduce a la recuperación inmediata de la estructura inicial. Por el contrario, el plano de base (111) y *las superficies con una alta densidad de escalones son particularmente estables bajo todas las condiciones estudiadas* por BLAKELY y SOMORJAI [8].

En el caso de la *adsorción de oxígeno*, el único proceso de reconstrucción descrito ha sido, *a alta temperatura, la aparición de la estructura con escalones biatómicos para Pt(997)* [9-11]. No existen datos relativos a la existencia de un proceso similar para otras superficies de este tipo que permitan relacionar este fenómeno con la densidad de sitios de escalón. Del comportamiento descrito en [9] y [10], se deduce que *este la estructura Pt(S)[17(111)x2(111)]-0* está estabilizada por la presencia de oxígeno adsorbido sobre los escalones biatómicos, de manera que la superficie vuelve a la configuración con escalones monoatómicos cuando el oxígeno se desorbe calentando en vacío. Los estudios de adsorción de oxígeno *a temperatura ambiente* no señalan *ningun cambio en la estructura* de las superficies estudiadas [9,33,39-42].

Finalmente, el facetado de Pt(997) descrito por COMSA et al.[12], parece estar determinado por las condiciones de enfriamiento a las que se somete a la superficie.

En cuanto a los resultados concernientes a la adsorción de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono sobre superficies Pt(S)[n(111)x(111)], puede concluirse que en todos los casos la presencia de escalones favorece la adsorción de estas especies. La mayoría de los autores señalan un aumento en la velocidad de adsorción con respecto a la observada con Pt(111) que relacionan con la adsorción de la especie sobre los sitios de escalón. Para cada una de las especies estudiadas, la adsorción consecutiva sobre escalones y terrazas se ve reflejada en una variación característica de la función de trabajo. Los resultados obtenidos por DAISER y WANDELT [22] utilizando la fotoemisión de xenon adsorbido (PAX) sugieren que las variaciones de la función de trabajo relacionadas con la adsorción de oxígeno sobre los sitios de escalón reflejan una variación del potencial de la superficie que, al igual que la producida por la presencia de escalones, está localizada en las cercanías de los mismos.

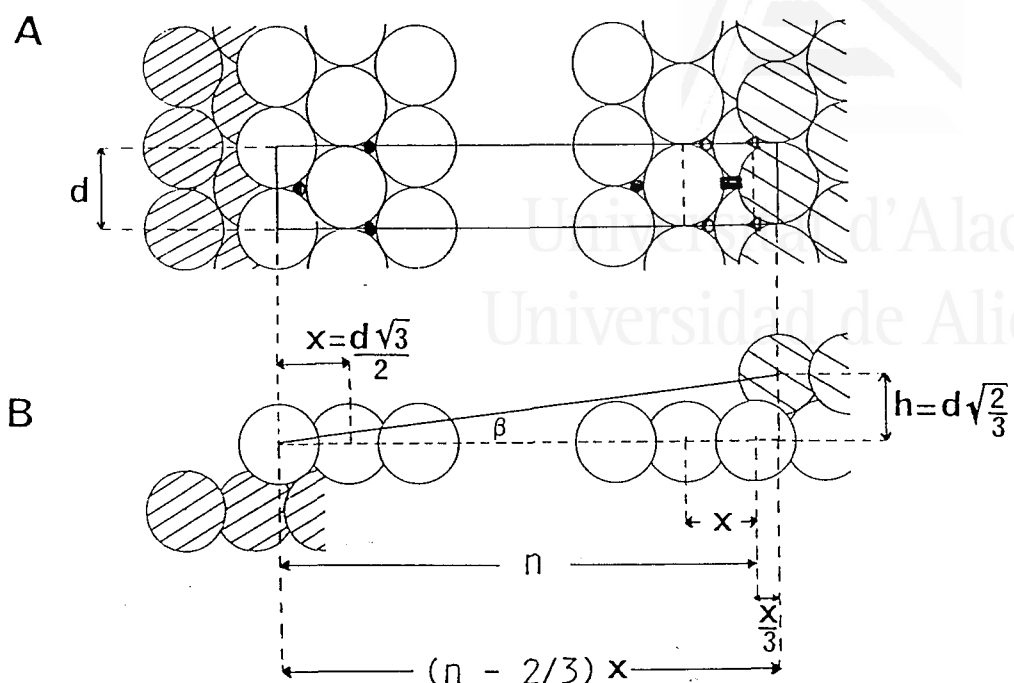
En lo que concierne a la identificación de los sitios de adsorción cabe destacar las conclusiones de BARO e IBACH [32] sobre la simetría (110) de los sitios de adsorción de hidrógeno sobre los escalones de una superficie del tipo Pt(S)[n(111)x(111)]. Como veremos más adelante, este resultado coincide con el deducido de la interpretación del comportamiento electroquímico de este tipo de superficies. Un segundo tipo de sitio de adsorción ligado a los escalones, propuesto por CHRISTMAN y ERTL [28] a partir de la variación de función de trabajo, no puede identificarse a partir de los resultados descritos por otros autores.

El análisis de los espectros de desorción térmica programada obtenidos por diferentes autores indica en todos los casos una mayor energía de adsorción sobre los sitios de escalón que sobre los sitios de terraza. Sin embargo, la comparación de los resultados obtenidos con superficies conteniendo sitios de escalón de simetría diferente,

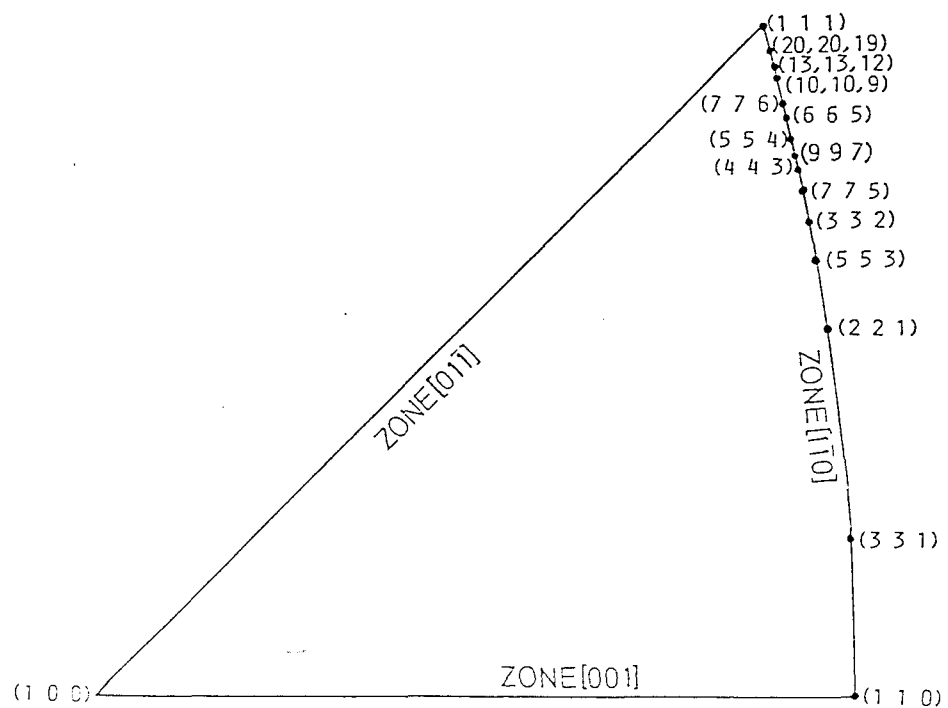
distribuidos regularmente o al azar, no proporciona información específica a la simetría o la distribución de los sitios de escalón. Las variaciones de función de trabajo parecen ser más sensibles, tanto a la densidad [17,18] como a la simetría [17] de los escalones presentes en una superficie de platino.

En algunos trabajos, la aparición de estados de desorción térmica bien diferenciados parece indicar la posibilidad de estimar la densidad superficial de sitios de terraza y de escalón a partir de la cantidad de especie asociada a cada estado [33,41]. Sin embargo, esta aproximación, que requeriría en primer lugar la determinación del modo de enlace de la especie sobre cada tipo de sitio, no parece factible a partir del reducido número de orientaciones que se han estudiado. Datos obtenidos por diferentes autores son a veces difícilmente comparables debido, en parte, a las diferentes condiciones de adsorción utilizadas y al efecto importante sobre las propiedades de adsorción de la superficie que tienen los defectos incontrolados existentes en las mismas.

A este respecto, podemos decir que el control de la calidad cristalina de las superficies utilizadas en nuestro trabajo, así como la posibilidad de preparar y estudiar un gran número de superficies vecinales de platino, con un protocolo experimental relativamente sencillo, representan una contribución original de la electroquímica interfacial a la ciencias de superficies.



III.10 A-B. Representación del modelo de esferas duras de una estructura $n(111)x(111) = (n-1)(111)x(110)$
 A) proyección sobre el plano de la terraza.
 B) vista lateral.



III.11. Triángulo estereográfico con las superficies estudiadas en la zona $[1\bar{1}0]$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.2. DESCRIPCION DEL MODELO DE ESFERAS DURAS DE Pt(S)[n(111)x(111)] = Pt(s)[(n-1)(111)x(110)].

Las figuras III.10A y B representan el modelo de esferas duras de una superficie escalonada del tipo $n(111)x(111)$ de un cristal cúbico centrado en las caras. Este tipo de superficie contiene una disposición regular de terrazas de orientación (111) separadas por escalones monoatómicos. En la figura III.10A, que corresponde a la proyección del modelo sobre el plano de la terraza, se ha delimitado la celdilla unidad, definida de manera que contenga solamente un átomo de escalón. En la celdilla unidad se han señalado los sitios octaédricos sobre la terraza y el escalón, considerándolos como sitios de adsorción.

La representación del modelo muestra que en este tipo de superficie existen dos configuraciones posibles para el sitio definido por el átomo de escalón. La primera de ellas, correspondiente a la notación $n(111)x(111)$, asume la simetría (111) para el sitio de escalón. Este tipo de sitio se ha representado con un triángulo en la figura III.10A. La segunda configuración posible tiene en cuenta la simetría (110) del sitio, señalado con un rectángulo en la figura III.10A, que definen el átomo de escalón y el penúltimo átomo de la terraza. Si definimos el número de átomos en la terraza, n , tal y como se indica en esta figura, esta configuración correspondería a la notación $(n-1)(111)x(110)$. Puede observarse sobre el modelo de la figura que para la configuración $n(111)x(111)$ existen tantos sitios octaédricos como átomos superficiales mientras que, para $(n-1)(111)x(110)$, el sitio de escalón (110) hace desaparecer un sitio de adsorción sobre la terraza.

A partir de la figura III.1A puede calcularse la superficie de la celdilla unidad proyectada sobre el plano de la terraza :

$$S = d (n-2/3) x = (n-2/3)d^2\sqrt{3}/2 \quad (\text{III.1})$$

donde d es el diámetro atómico del platino y x es la distancia que separa dos filas de átomos de la terraza medida en la dirección

perpendicular a los escalones. En esta celdilla unidad, que contiene un sitio de escalón, existen (n-1) o (n-2) sitios de terraza según se considere que simetría del sitio de escalón es, respectivamente, (111) o (110). A partir de estos datos y haciendo una hipótesis sobre :

- el número de electrones intercambiados durante la adsorción/desorción de la especie adsorbida.
- el número de sitios de terraza o escalón ocupados por especie adsorbida
- el número de sitios de terraza o de escalón ocupados a saturación

puede calcularse la densidad de carga transferida correspondiente a la adsorción de una especie determinada sobre los sitios de terraza o de escalón.

Para analizar los datos experimentales, admitiremos en principio que :

- la especie adsorbida es la misma tanto sobre las terrazas como sobre los escalones, ocupándose en cada caso un sitio octaédrico por especie adsorbida.
- a un potencial determinado para cada tipo de sitio, todos los sitios octaédricos se encuentran ocupados.
- la adsorción/desorción de la especie tiene lugar con la transferencia de un electrón.

Con estas hipótesis, la densidad de carga eléctrica asociada a la saturación de los sitios de escalón, Q_s , vendría dada por la expresión

$$Q_s = e/S = (2e/\sqrt{3} d^2)/(n-2/3) \quad (\text{III.2})$$

independientemente de la simetría del escalón.

La densidad de carga transferida asociada a la saturación de los sitios de terraza, Q_t , sería

$$Q_t = (n-1)e/S = (2e/\sqrt{3} d^2) - (2e/3\sqrt{3} d^2)/(n-2/3) \quad (\text{III.3})$$

para la configuración $n(111)x(111)$, y

$$Q_t = (n-2)e/S = (2e/\sqrt{3} d^2) - (8e/3\sqrt{3} d^2)/(n-2/3) \quad (\text{III.4})$$

para la configuración $(n-1)(111)x(110)$.

Al haberse calculado las densidades de carga con respecto a la superficie de la celdilla unidad proyectada sobre el plano de la terraza, las relaciones obtenidas son lineales con respecto a $1/(n-2/3)$. Puede comprobarse en el modelo que el término $(n-2/3)$ corresponde a la longitud de la celdilla unidad expresada en función de la distancia, x , que separa dos filas de átomos de la terraza. El término $1/(n-2/3)$ representa entonces la densidad de sitios de escalón existentes en la superficie. La linealidad de las expresiones (III.2), (III.3) y (III.4) indica una relación constante entre el número de sitios de cada tipo y la superficie de la celdilla unidad.

Por otro lado, el término $(2e/\sqrt{3} d^2)$ equivale a $241 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y corresponde a la densidad de carga eléctrica, $Q_{(111)}$, asociada a una superficie de platino de orientación (111).

Combinando las expresiones (III.2), (III.3) y (III.4), puede obtenerse, para cada configuración del sitio de escalón, la relación existente entre las densidades de carga asociadas a cada tipo de sitio. Para la configuración $n(111)x(111)$, esta relación es

$$Q_t = Q_{(111)} - (1/3) Q_s \quad (\text{III.5})$$

mientras que para $(n-1)(111)x(110)$ se obtiene

$$Q_t = Q_{(111)} - (4/3) Q_s \quad (\text{III.6})$$

Estas dos relaciones indican de forma explícita el tipo de información que puede obtenerse a partir del análisis de cargas asociadas a cada tipo de sitio, suponiendo que éstas sean separables entre sí y que, tanto el modelo de esferas duras como las hipótesis enunciadas anteriormente, sean válidas para este tipo de superficies de platino.

La variación de Q_t y Q_s al variar la anchura de la terraza, n , refleja la existencia de diferentes densidades de sitios de terraza y escalón para cada superficie escalonada. Según las expresiones (III.5) y (III.6), el aumento de la densidad de sitios de escalón hace disminuir la densidad de sitios de terraza con respecto a la existente en el plano de base Pt(111). Si, tal como se ha admitido, la especie adsorbida sobre los sitios de terraza y escalón es la misma, el valor absoluto de las pendientes en (III.5) y (III.6) debe corresponder a la relación existente entre la superficie ocupada por un sitio de escalón de simetría (111) o (110), respectivamente, y la superficie ocupada por un sitio de terraza (111).

En la figura III.10, puede comprobarse que un sitio de escalón (111) ocupa, sobre el plano de la terraza, una superficie que es $1/3$ de la ocupada por un sitio de terraza. Si la simetría del sitio de escalón es (110), la superficie ocupada por éste será $4/3$ de la ocupada por un sitio de terraza. En ambos casos, la superficie ocupada por el sitio de escalón incluye el desplazamiento del átomo que define el escalón en $1/3$ de distancia interatómica con respecto al último átomo de la terraza subyacente.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación correspondiente a una de las configuraciones permitirá determinar cuál es la simetría del sitio de escalón para la especie adsorbida. Una indicación sobre la identidad de ésta última puede obtenerse a través del número de electrones transferidos por átomo de platino que se ha admitido al deducir estas expresiones.

La representación del modelo de esferas duras en la figura III.10B puede utilizarse para deducir la expresión que relaciona el número de filas de átomos en la terraza, n , con el ángulo, β , existente entre el plano de la superficie y el plano de base (111)

$$\operatorname{tg}(\beta) = h/((n-2/3)x) = 2\sqrt{2}/(3n-2) \quad (\text{III.7})$$

El coseno de este ángulo relaciona el area (experimental) de la superficie (hkl) del electrodo, $A_{(hkl)}$, con la proyección de ésta última con respecto al plano (111) de las terrazas, $A_{(111)}$.

$$\cos(\beta) = A_{(111)}/A_{(hkl)} \quad (\text{III.8})$$

La relación III.7 puede utilizarse a su vez para deducir la relación existente entre los n y los índices de Miller para las superficies vecinales de (111) en la zona $[\bar{1}10]$. En esta zona, la condición de ortogonalidad entre el vector que define la zona y el vector (hkl) que define a una superficie perteneciente a ésta última, exige que

$$(h,k,l)(1,1,0) = 0 \quad (\text{III.9})$$

$$h = k \quad (\text{III.10})$$

De esta manera, la expresión (I.3) que relaciona β con los índices de Miller se convierte en

$$\operatorname{tg}(\beta) = \sqrt{2}(h-1)/(2h+1) \quad (\text{III.11})$$

Igualando (III.10) y (III.7) obtenemos

$$h/l = k/l = n/(n-2) \quad (\text{III.12})$$

Por lo tanto, los índices de Miller para una superficie del tipo $n(111)x(111)$ o $(n-1)(111)x(110)$, de un cristal cúbico centrado en las caras como es el platino, son $(n,n,n-2)$.



Las trece superficies de este tipo preparadas y estudiadas en este trabajo se han representado sobre el triángulo estereográfico de la figura III.11 junto con sus correspondientes índices de Miller.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

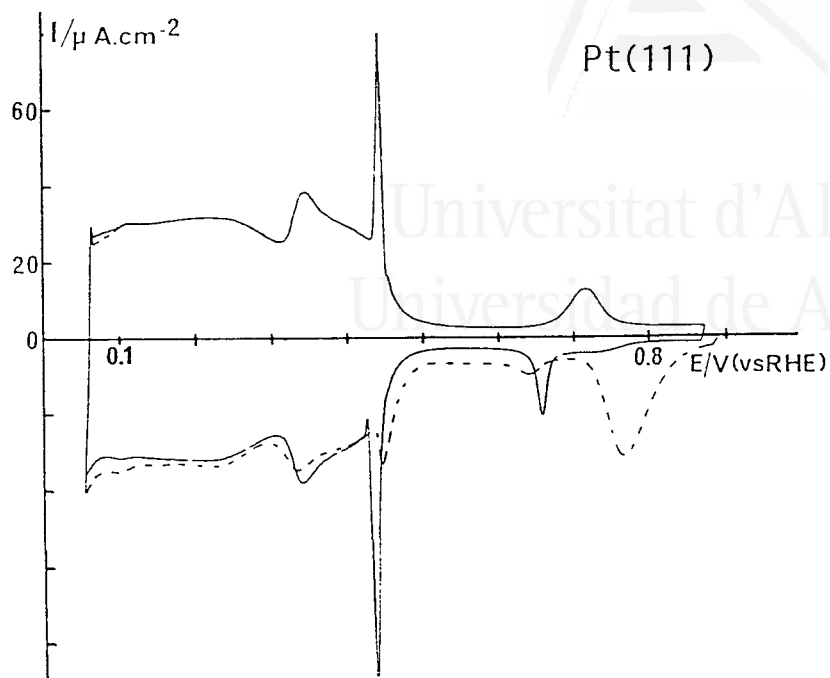
III.3. CARACTERIZACION EN DISOLUCIONES DE ACIDO SULFURICO.

Los resultados LEED revisados en la sección III.1 para las superficies de platino vecinales de (111) en la zona $[1\bar{1}0]$, indican la especial estabilidad de la estructura escalonada $n(111) \times (111)$ de este tipo de superficie [8]. En particular, la ausencia de transformaciones de la estructura superficial tras la desorción del oxígeno adsorbido en fase gaseosa puede aprovecharse en la preparación de superficies limpias mediante el tratamiento a la llama descrito en la sección experimental. La similitud de los voltamogramas publicados por diferentes autores para superficies de este tipo tras tratamiento a la llama y enfriamiento al aire [49-51] o en atmósfera reductora [52], no parece indicar un gran efecto de las condiciones de enfriamiento sobre la estructura superficial del electrodo.

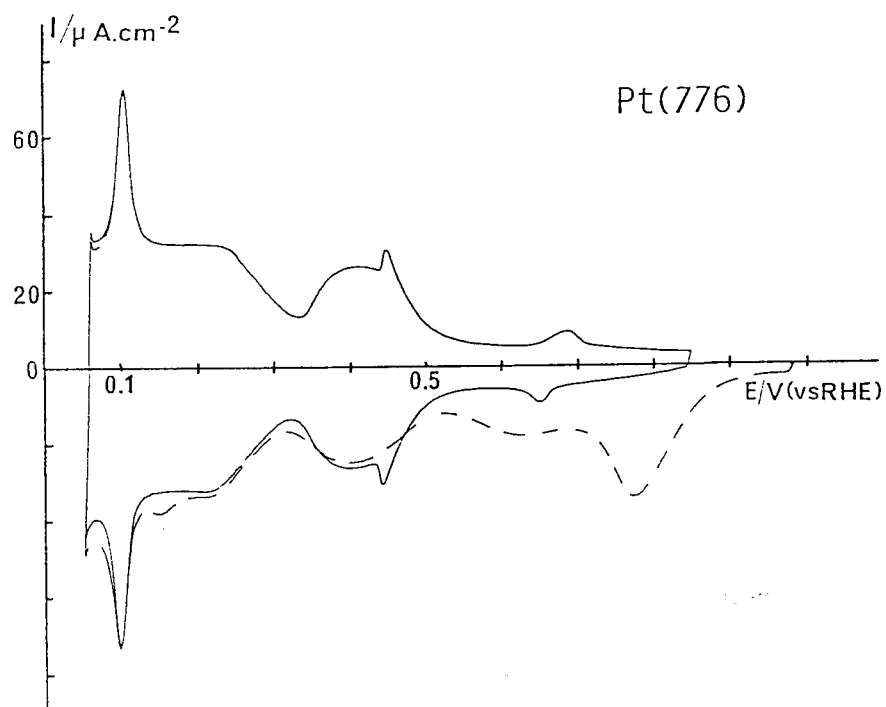
Es por esta razón por la que se ha estudiado inicialmente, como primera aproximación, el comportamiento electroquímico de estas superficies tras tratamiento a la llama y posterior enfriamiento al aire. En una sección posterior se compararan estos resultados con los obtenidos bajo otras condiciones de enfriamiento.

En las figuras III.12 A, B y C se recogen el primer y segundo ciclos voltamétricos obtenidos en H_2SO_4 0.5 M para Pt(111) y dos superficies escalonadas, Pt(776) y Pt(443). En todos los casos, el electrodo se puso en contacto con la disolución a un potencial controlado, entre 0.9 y 1 V, con una corriente transitoria despreciable. El perfil del primer barrido negativo es característico de las condiciones iniciales de la superficie. Puede destacarse que, en todos los casos, la distribución de los estados de adsorción entre 0.5 y 0.055 V observada en el primer barrido es prácticamente la misma que la correspondiente al voltamograma estacionario.

La corriente de reducción que aparece, sólo en el primer barrido negativo, entre 0.9 y 0.5 V puede asignarse a la desorción de una especie oxigenada adsorbida en el curso del tratamiento térmico del electrodo. Se ha demostrado en trabajos anteriores que la carga máxima



III.12A. Primer (línea discontinua) y segundo ciclos del voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M con Pt(111) tratado a la llama y enfriado al aire.

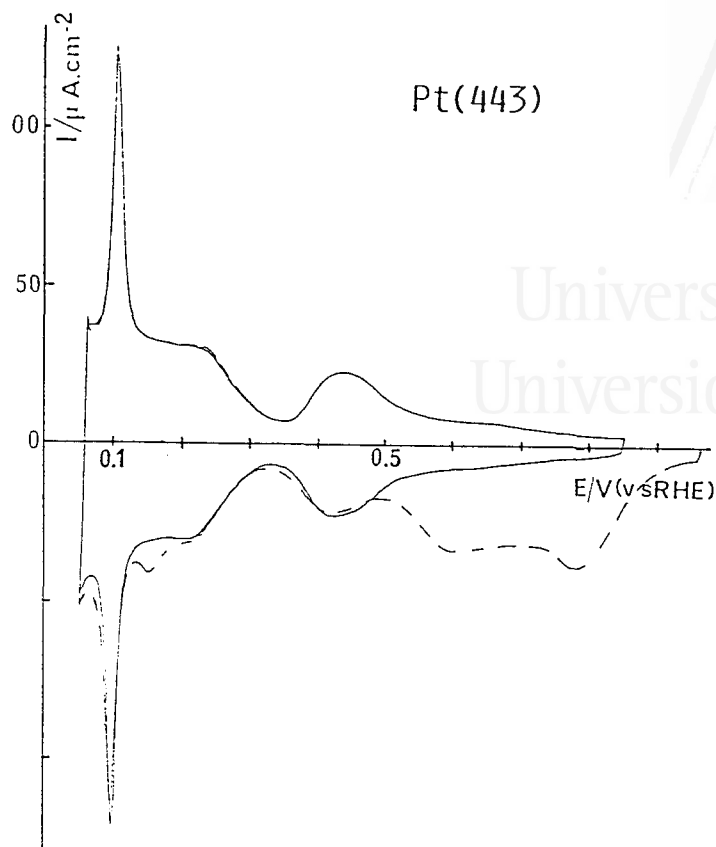


III.12B. Voltamogramas de Pt(776) en H_2SO_4 0.5 M. (mismas condiciones que en la figura III.12A)

medida bajo el pico a 0.78 V para una superficie Pt(111) es cercana a la correspondiente a una estructura (2x2) de oxígeno adsorbido sobre la superficie no reconstruida [53].

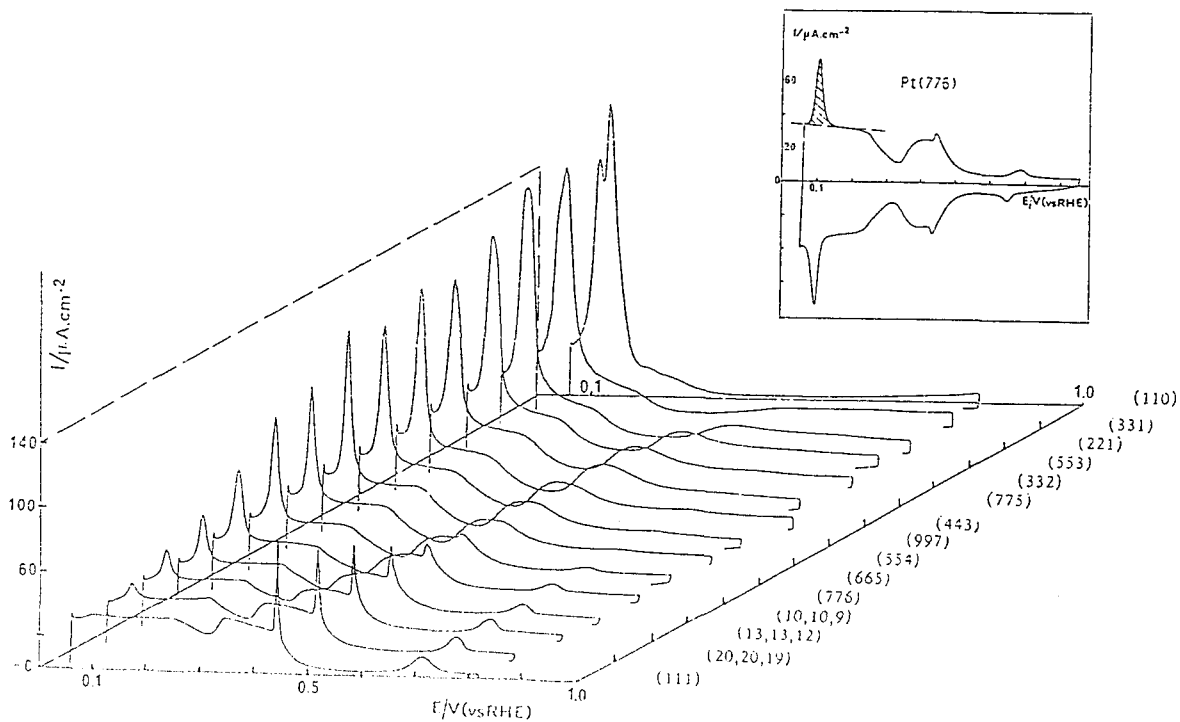
La falta de un control preciso de la temperatura del electrodo en las condiciones en las que se ha realizado el tratamiento térmico hace que la cantidad de oxígeno adsorbido durante el mismo pueda variar considerablemente de una experiencia a otra. Este hecho hace que el estudio detallado de la desorción del oxígeno térmico sobre superficies escalonadas quede fuera de los límites de este trabajo. El efecto del aumento de la densidad de sitios de escalón sobre este proceso puede apreciarse sin embargo si se compara el primer barrido positivo en las figuras III.12 A, B y C. En estas figuras se observa la desorción de cantidades crecientes de oxígeno a potenciales inferiores al del pico de desorción a 0.78 V característico de Pt(111). Este hecho puede asignarse inicialmente al efecto de la presencia de escalones sobre el proceso de desorción del oxígeno térmico. La asignación de cada estado a la contribución de cada tipo de sitio necesitaría de un estudio cuantitativo de la carga asociada a cada uno de ellos. En todo caso, la asignación de los estados a potenciales menos positivos a la desorción del oxígeno adsorbido sobre los sitios de escalón estaría de acuerdo con los resultados de desorción térmica programada que muestran, en fase gaseosa, que el oxígeno está más fuertemente adsorbido sobre estos sitios que sobre los sitios de terraza [41,42].

Tras invertir el sentido del barrido de potenciales a 0.055 V, se obtiene la distribución estacionaria de los diferentes estados de adsorción entre 0.055 y 0.88 V. Es sobre este tipo de voltamograma, obtenido sin necesidad de ningún tipo de "activación" electroquímica de la superficie, sobre el que va a centrarse nuestro análisis de los diferentes estados de adsorción. Cabe destacar que el potencial de inmersión del electrodo, entre 0.055 y 1.0 V, no tiene ningún efecto sobre la curva estacionaria que se obtiene.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

III.12C. Voltamogramas de Pt(443) en H₂SO₄ 0.5 M.
 (mismas condiciones que en la figura III.12A)

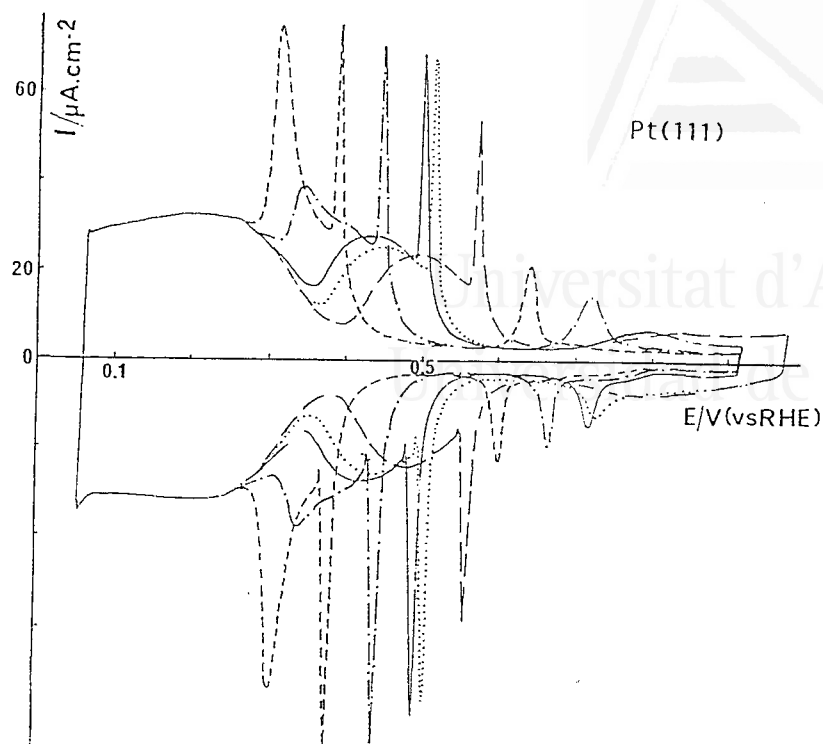


III.13. Representación del barrido positivo de los voltamogramas estacionarios de las superficies Pt(n,n,n-2) y Pt(110) en H₂SO₄ 0.5 M.

En la figura III.13 se representa el barrido positivo del voltamograma estacionario, registrado en H_2SO_4 0.5 M entre 0.055 y 0.88 V, para cada una de las superficies escalonadas estudiadas así como los correspondientes a las orientaciones de base Pt(111) y Pt(110). El límite positivo del barrido de potenciales se ha elegido de forma a evitar en lo posible cambios en la distribución de sitios superficiales bajo el efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno. A este respecto, cabe citar un trabajo reciente de ROSS [54] en el que se obtienen voltamogramas con una distribución de los estados de adsorción similar para superficies preparadas con técnicas de alto vacío y caracterizadas por LEED. La misma técnica, aplicada a estas superficies tras la experiencia electroquímica, no detecta cambios estructurales cuando el límite positivo del barrido de potenciales se mantiene por debajo de 1.0 V [54].

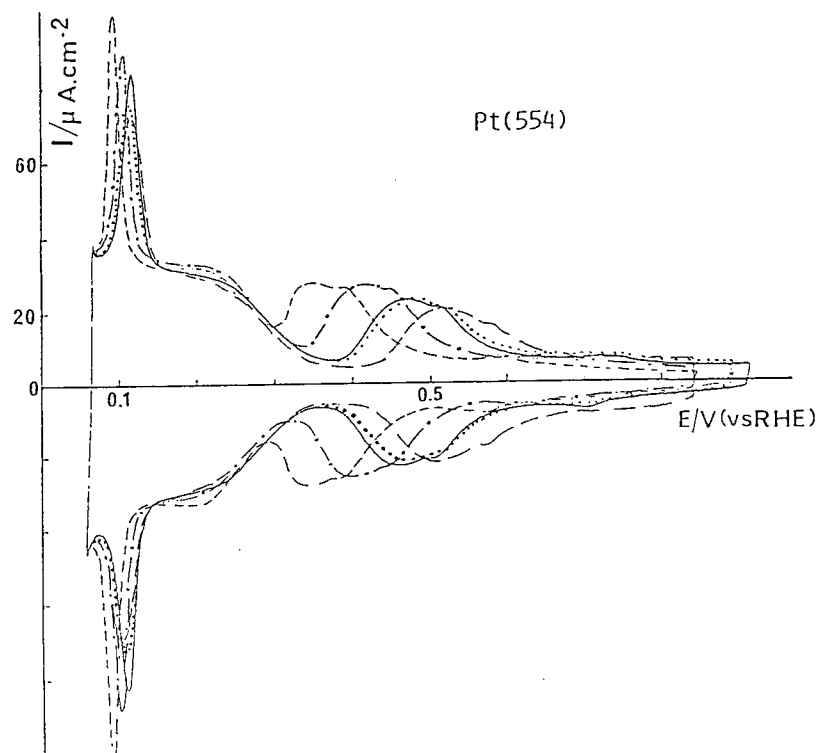
A partir de la evolución de los voltamogramas representados en la figura III.13, puede proponerse una interpretación cualitativa de los diferentes estados de adsorción. A partir del voltamograma de Pt(111), se deduce que la contribución de las terrazas (111) está constituida por dos estados de adsorción amplios que se extienden, respectivamente, entre 0.055 y 0.3 V y entre 0.3 y 0.5 V. Este último posee una estructura fina caracterizada por un pico agudo a 0.45 V, característico del voltamograma de esta orientación en H_2SO_4 0.5 M [55,56]. Está bien establecido en la actualidad que este tipo de voltamograma corresponde a una superficie Pt(111) bien ordenada [57]. En particular, la ausencia de estados de adsorción a 0.110 V puede relacionarse con la ausencia de defectos en la superficie. Este punto, importante tanto para una interpretación cualitativa como cuantitativa de los voltamogramas, se discutirá en detalle en la sección V.1.

Los dos estados de adsorción característicos de Pt(111) se modifican a medida que la anchura nominal de las terrazas (111) disminuye. En particular, el estado inicialmente entre 0.3 y 0.5 V disminuye en amplitud al mismo tiempo que se desplaza a potenciales más positivos. El pico agudo a 0.45 V permanece aproximadamente al mismo potencial pero disminuye de altura hasta desaparecer para $n \leq 10$.

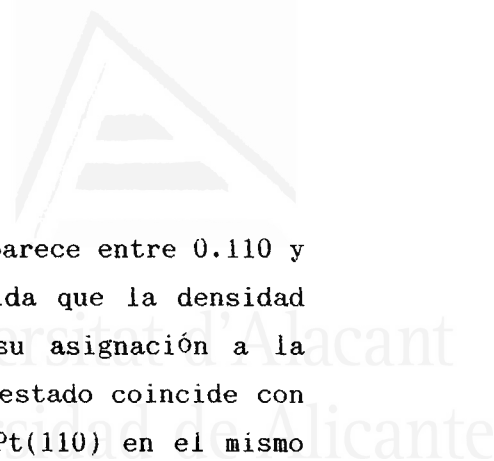


III.14. Voltamogramas estacionarios obtenidos con Pt(111) en disoluciones de H_2SO_4 de distinta concentración.

(- - -) 2.0 M ; (-.-.-) 0.5 M ; (—) 0.1 M
 (.....) 0.05 M ; (— —) 0.01 M



III.15. Voltamogramas estacionarios de Pt(554) en disoluciones de H_2SO_4 (mismas concentraciones que en la figura III.14).



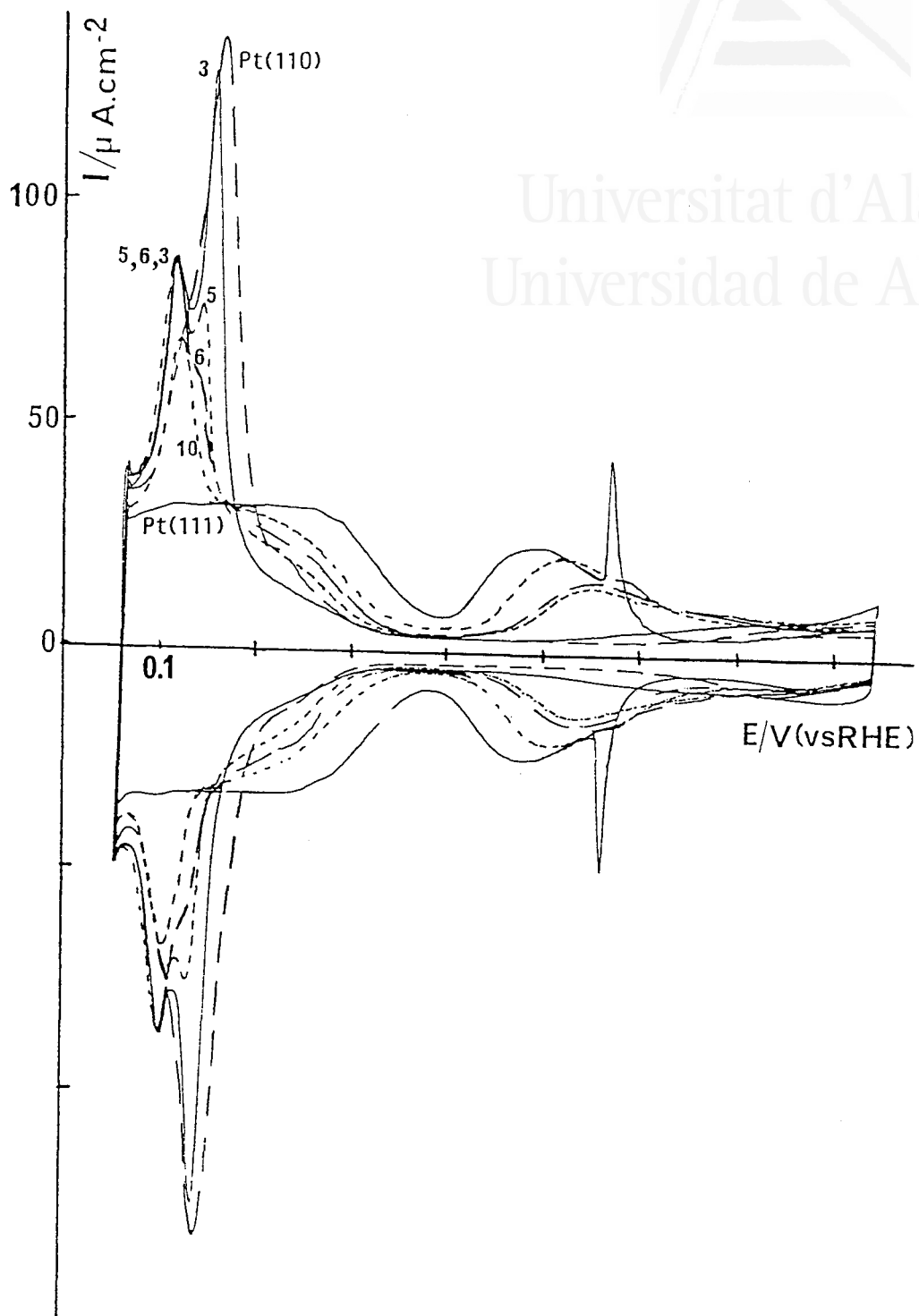
Al mismo tiempo, un nuevo estado de adsorción aparece entre 0.110 y 0.120 V. La población de este estado aumenta a medida que la densidad nominal de sitios de escalón aumenta, sugiriendo su asignación a la contribución de éstos últimos. El potencial de este estado coincide con el del principal estado de adsorción observado con Pt(110) en el mismo electrolito [51]. Este hecho sugiere que la simetría de los sitios de escalón en Pt(S)[n(111)x(111)] es la misma que la de los sitios mayoritariamente presentes en una superficie de orientación (110). Dado que la reconstrucción (1x2) de la superficie de Pt(110) hace aparecer sitios de simetría (111), la determinación de la simetría de los sitios asociados a este estado de adsorción necesita de más evidencias.

Los voltamogramas de Pt(111) y todas las superficies escalonadas n(111)x(111) han sido registrados en disolución de H_2SO_4 2.0, 0.5, 0.1, 0.05 y 0.01 M. La distribución de los diferentes estados de adsorción y su variación con la densidad de sitios de escalón es la misma que la descrita para la disolución 0.5 M. Un ejemplo característico de el efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre las propiedades de adsorción de la superficie se da en las figuras III.14 y III.15 para Pt(111) y Pt(554) respectivamente. En ambos casos puede observarse que la reversibilidad de los procesos de adsorción y desorción se mantiene en todo el rango de concentraciones estudiado. Tanto para Pt(554) como para Pt(111), el efecto de la dilución sobre los estados de adsorción a alto potencial es un desplazamiento de los mismos a potenciales más positivos en la escala RHE. Para Pt(111) en una disolución 2.0 M puede observarse un cambio importante en la forma de los estados inhabituales, con la aparición de un pico a 0.31 V.

En cuanto al estado correspondiente a los sitios de escalón, éste se hace más ancho y se desplaza ligeramente a potenciales más positivos al disminuir la concentración de ácido sulfúrico. Este efecto puede explicarse por una disminución de la competición entre la adsorción de los aniones del electrolito y la de la especie que da origen a este estado de adsorción.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



III.16A. Voltamogramas estacionarios de $Pt(n,n,n-2)$ y $Pt(110)$ H_2SO_4 0.01 M. Los números indican el valor de n correspondiente a cada orientación representada.

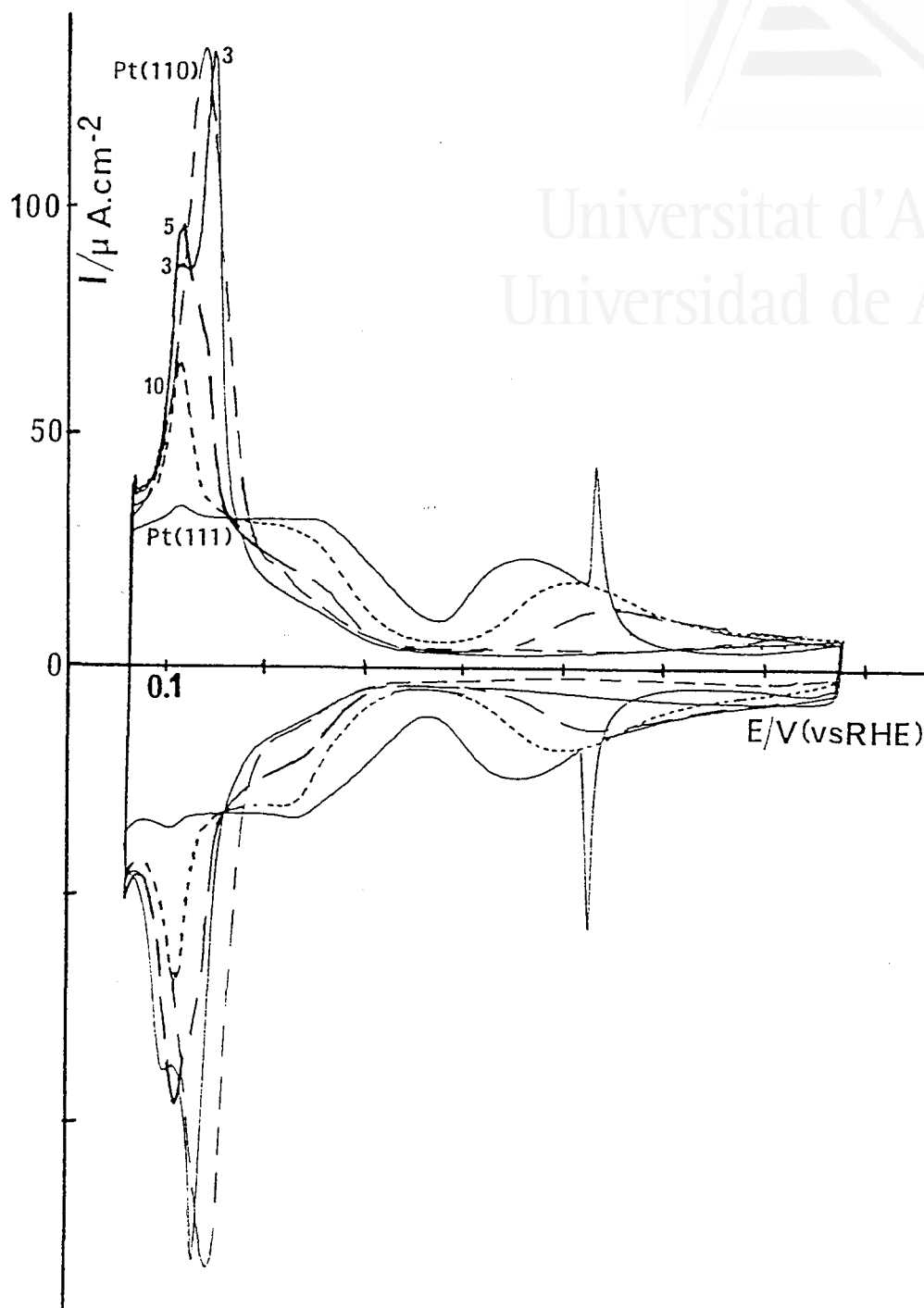
Al mismo tiempo existe, para una concentración dada del electrolito, un efecto de la dimensión de las terrazas sobre la anchura del pico a 0.110 V observado tras el tratamiento al aire de estas superficies. Este efecto, que se apunta ya en la figura III.13 para la concentración 0.5 M, es mucho más claro en disoluciones más diluidas en ácido sulfúrico. En la figura III.16A se han superpuesto los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.01 M para algunas de las superficies escalonadas. Puede observarse en esta representación que, para las superficies con terrazas anchas, el estado de adsorción correspondiente a los escalones aparece a 0.115 V. A partir de $n=6$ se desarrolla un nuevo estado a 0.14 V bajo la forma de un hombro, que se desplaza a potenciales más positivos y crece a medida que n disminuye. Para $n=3$ este estado es mayoritario y se sitúa a 0.16 V. En la misma disolución el potencial del estado principal de Pt(110) es 0.17 V.

El efecto de la adsorción específica sobre el desdoblamiento del estado correspondiente a la adsorción sobre los escalones puede deducirse de la comparación de los voltamogramas representados en la figura III.16A con los obtenidos en H_2SO_4 10^{-2} M + HClO_4 0.1M y que se representan en la figura III.16B. La disminución del pH en estas condiciones hace que, para un mismo potencial en la escala RHE, le corresponda un potencial más positivo en una escala absoluta y por lo tanto una mayor adsorción de los aniones del electrolito. En consecuencia, la contribución de los sitios de escalón aparece a potenciales ligeramente menos positivos y el desdoblamiento del mismo sólo se hace evidente para valores de n más pequeños.

Los resultados que se expondrán a continuación confirmarán que, independientemente de su grado de desdoblamiento, el estado de adsorción situado, según la concentración, entre 0.110-0.16 V corresponde en su conjunto a la adsorción de la misma especie sobre los sitios de escalón. Por otro lado, y a partir de la densidades de sitios de escalón y de terraza determinadas experimentalmente, se deducirá que la dimensión real de las terrazas (111) corresponde a la anchura nominal de las mismas. Las mismas conclusiones pueden deducirse de los voltamogramas obtenidos con las superficies enfriadas en H_2+Ar , en los que el



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



III.16B. Voltamogramas estacionarios de Pt(n,n,n-2) y Pt(110) H₂SO₄ 0.01 M + HClO₄ 0.1 M los numeros indican el valor de n correspondiente a cada orientación representada.

desdoblamiento apenas es perceptible (sección III.3.1.3.). Este resultado complica un poco la asignación del origen de este desdoblamiento del estado a 0.110 V aunque, en general, pueda pensarse en algún tipo de interacción entre los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre los sitios de escalón, interacción que estaría modulada de alguna manera por la distancia entre las filas de escalones y la adsorción de los aniones.

III.3.1. ANALISIS DE LA DISTRIBUCION DE SITIOS SUPERFICIALES UTILIZANDO EL MODELO DE ESFERAS DURAS.

Tal como se deduce de la discusión cualitativa de los resultados que acabamos de presentar para las superficies del tipo $n(111)x(111)$, los diferentes estados de adsorción observados en los voltamogramas obtenidos en medio sulfúrico pueden asociarse a la adsorción de una especie sobre los sitios de escalón o de terraza. A partir de esta asignación se puede intentar relacionar la densidad de carga eléctrica de cada estado de adsorción con la densidad superficial del tipo de sitio correspondiente. Esta relación dependerá, por supuesto, de la especie responsable de cada estado, es decir, del número de sitios ocupados por especie adsorbida y del número de electrones intercambiados con la superficie del electrodo. Si se admite un determinado valor para estos dos parámetros, la comparación de las cargas experimentales con las deducidas para una determinada distribución de los sitios en la superficie del electrodo permite comprobar si la distribución real coincide con la del modelo utilizado o no. Al mismo tiempo, este análisis puede aportar información complementaria sobre la naturaleza de la especie adsorbida.

En esta sección compararemos las cargas experimentales obtenidas por integración de los diferentes estados de adsorción con las cargas deducidas a partir del modelo de esferas duras descrito en la sección III.2. Este último representa la distribución regular de escalones monoatómicos, $n(111)x(111)$, característica de este tipo de superficies en condiciones UHV. Cabe recordar que las densidades de carga eléctrica asociadas a este modelo han sido calculadas suponiendo que la especie adsorbida se oxida y se reduce con el intercambio de un electrón por sitio superficial.

La densidad de carga experimental asociada al proceso de adsorción o desorción sobre una superficie de orientación (hkl) se ha determinado en primer lugar para el total de sitios superficiales. Para ello, el voltamograma correspondiente se ha integrado, para el conjunto de ambas

direcciones del barrido de potenciales, entre 0.055 V y un límite positivo igual para todas las superficies a una determinada concentración del electrolito. Al disminuir la concentración en ácido sulfúrico, este límite se ha hecho variar de 0.755 a 0.88 V, de manera a incluir, para todas las superficies, los estados de adsorción inhabituales.

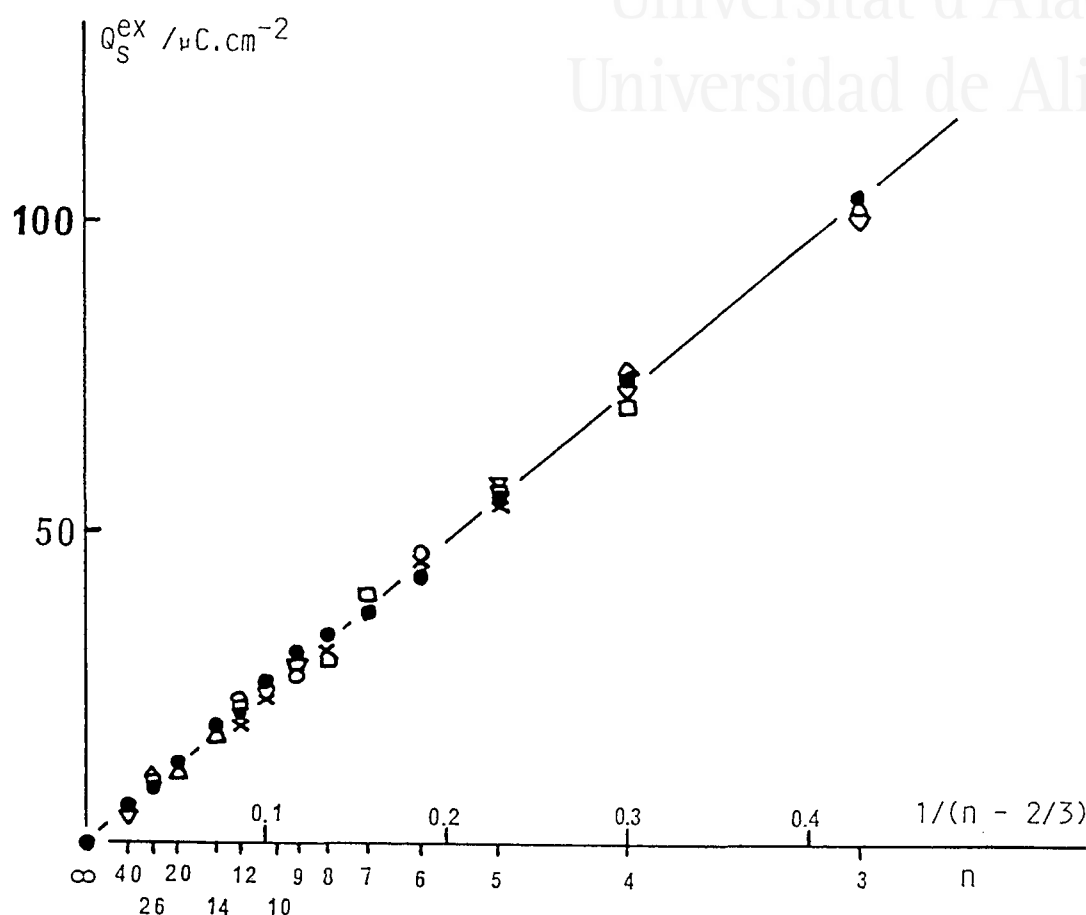
La mitad de la carga así obtenida se ha adscrito a la carga correspondiente a cada dirección de barrido, o, lo que es lo mismo, a la adsorción o desorción sobre el total de sitios superficiales, $Q_{(hkl)}^{ex}$. Este procedimiento evita el efecto del desplazamiento de la línea de corriente cero que separa los procesos de adsorción y desorción y que puede producirse a causa de, por ejemplo, la reducción de trazas de oxígeno presentes en la disolución o de la disimetría del voltamograma que introduce el inicio del desprendimiento de hidrógeno en el límite inferior del barrido de potenciales. Ambos procesos darían lugar a la obtención de cargas diferentes para cada sentido del barrido de potenciales.

Finalmente, los valores de las cargas experimentales, obtenidos inicialmente con respecto al área del plano (hkl) (medida experimentalmente) del electrodo, se han recalculado, dividiendo por $\cos(\beta)$, con respecto a la superficie proyectada sobre el plano (111) de las terrazas. Tal y como se ha discutido anteriormente, es esta superficie proyectada la que proporciona una relación constante entre área y número de sitios superficiales. Los valores experimentales así obtenidos pueden compararse con los proporcionados por las ecuaciones calculadas en la sección III.2.

Tal como se ha definido, la densidad de carga total, $Q_{(hkl)}^{ex}$, contendrá, además de las cargas asociadas a la adsorción o desorción de la especie sobre los sitios de terraza o de escalón, una contribución importante de la carga correspondiente a la doble capa, Q_{DC} . Si el modelo de esferas duras es válido podremos escribir la siguiente relación



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



III.17. Valores teóricos (línea continua) y experimentales de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón de $Pt(n, n, n-2)$ en diferentes disoluciones de H_2SO_4 .
 (□) 2.0 M ; (△) 0.5 M ; (○) 0.1 M ; (×) 0.05 M ;
 (▽) 0.01 M ; (●) valores idénticos para dos o más concentraciones.

$$Q_{(hkl)}^{ex} = Q_{DC} + Q_{(hkl)} = Q_{DC} + Q_s + Q_t \quad (III.13)$$

en la que Q_s y Q_t corresponden a los valores definidos por las ecuaciones (III.2), (III.3) y (III.4). La separación de cada uno de estos términos con vistas a la determinación de la densidad de cada tipo de sitio se discute a continuación.

III.3.1.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.

La forma de los voltamogramas de las superficies con una baja densidad de sitios de escalón sugiere que la corriente correspondiente a la adsorción (o desorción) de la especie sobre los sitios de escalón está superpuesta al conjunto de las corrientes asociadas a la adsorción (o desorción) sobre los sitios de terraza y a la carga de la doble capa. Por lo tanto ambas contribuciones pueden separarse tal como se indica en la figura III.13. La carga calculada a partir del área sombreada bajo el pico a 0.110 V, Q_s^{ex} , corresponde a la desorción de la especie de los sitios de escalón. Este valor puede determinarse sin necesidad de hacer ninguna hipótesis sobre el valor de la corriente de carga de la doble capa.

Los valores de Q_s^{ex} se han determinado para todas las superficies en todas las concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas. Los valores obtenidos se han representado en la figura III.17 en función de la densidad teórica de sitios de escalón, $1/(n-2/3)$. La línea continua representa la relación (III.2). Puede observarse en esta figura que los valores experimentales se ajustan, dentro de un error experimental de $\pm 2 \mu C.cm^{-2}$, a los valores deducidos a partir del modelo de esferas duras admitiendo una transferencia de un electrón por sitio de escalón. Con esta condición, los resultados experimentales muestran que el área del

pico a 0.110 V proporciona una medida directa de la densidad de este tipo de sitio independientemente de la concentración de ácido sulfúrico.

En una sección posterior, esta conclusión se extenderá a las experiencias realizadas en disoluciones de ácido perclórico, demostrándose de esta manera el carácter intrínseco a la superficie de los valores de Q_s^{ex} . La simetría (111) o (110) del sitio de escalón no puede deducirse a partir de la coincidencia de los valores de Q_s^{ex} y Q_s , ya que la ecuación (III.2) es válida para ambas configuraciones del sitio de escalón.

El valor de un electrón por sitio de platino sugiere que la especie adsorbida sobre los escalones es un átomo de hidrógeno.

III.3.1.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.

Una vez que se han determinado los valores de Q_s^{ex} , éstos pueden restarse de $Q_{(hkl)}^{ex}$. El valor resultante, Q_t^{ex} , contendrá, si la relación (III.13) es válida, la densidad de carga eléctrica correspondiente a la adsorción sobre los sitios de terraza más la contribución de la doble capa, es decir :

$$Q_t^{ex} = Q_{(hkl)}^{ex} - Q_s^{ex} = Q_t + Q_{DC} \quad (III.14)$$

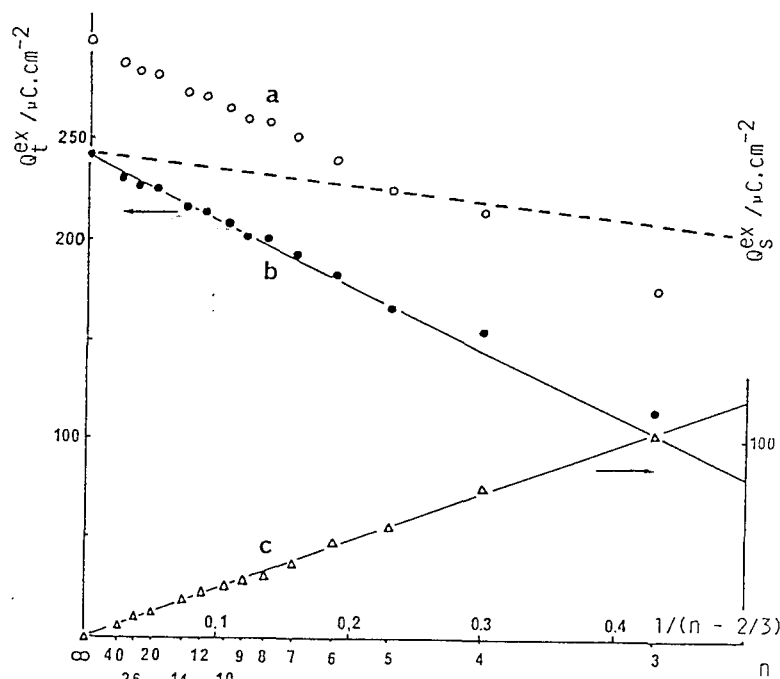
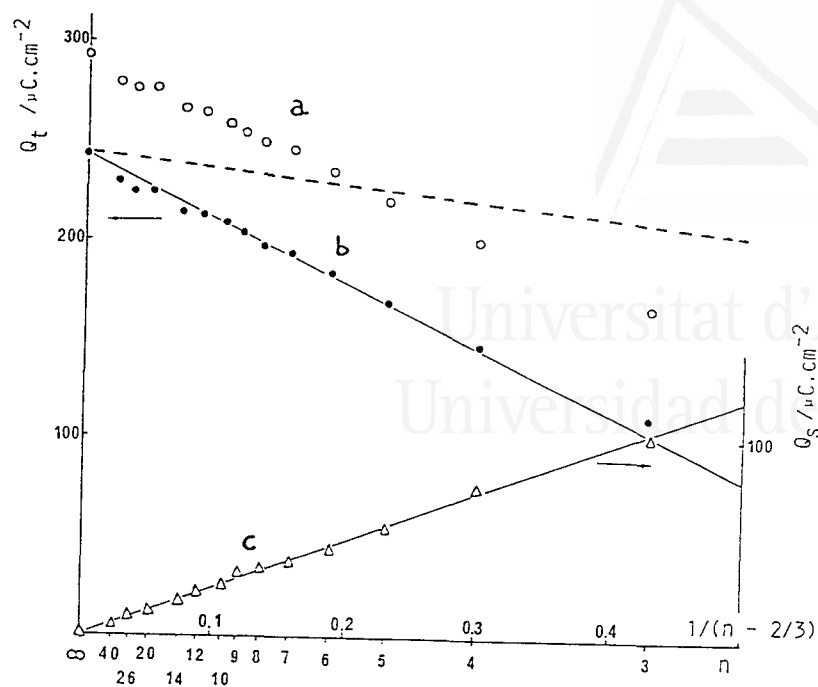
En trabajos anteriores, en los que se estudiaba una sólo orientación, Q_{DC} se ha estimado asumiendo que, en todo el dominio de polarización, la corriente de carga de la doble capa era constante e igual a la corriente medida en una zona de potenciales en la que se

admite la ausencia de todo proceso farádico. Este método no es practicable cuando no existe una separación clara entre los diferentes procesos farádicos que tienen lugar en la superficie. Este es el caso, por ejemplo, de las superficies escalonadas $n(111)x(111)$ con valores de n pequeños. El hecho de disponer de toda una serie de superficies del mismo tipo va a permitir la determinación de Q_{DC} utilizando un método alternativo.

Los valores de Q_t^{ex} obtenidos en H_2SO_4 0.5 M entre 0.055 y 0.755 V se representan en la curva a de la figura III.18 en función de $1/(n-2/3)$. En la misma figura, la curva c representa los valores de Q_s^{ex} junto a la recta correspondiente a la relación (III.2). La línea continua en la curva b representa los valores de Q_t para la configuración $(n-1)(111)x(110)$, calculados a partir de la relación (III.4). Puede observarse que los valores representados en la curva a se disponen practicamente en paralelo con esta recta. Este comportamiento de Q_t^{ex} sugiere que la densidad de sitios de terraza corresponde a la predicha por el modelo para la configuración $(n-1)(111)x(110)$ y que la diferencia entre cada valor de Q_t^{ex} y el valor correspondiente de Q_t equivale a la contribución de la doble capa, constante para todas las orientaciones. Para facilitar la comparación con los valores de Q_t asociados a la configuración $n(111)x(111)$, la relación (III.3) se ha representado en forma de línea discontinua.

Para la superficie Pt(111), que contiene una cantidad despreciable de sitios de escalón, la carga medida entre 0.055 y 0.755 V equivale a $292 \mu C.cm^{-2}$. La parte de esta carga que corresponde a la contribución de la doble capa puede estimarse si se asume que el resto corresponde a la carga asociada a la saturación de todos los sitios octaédricos. Si se admite que ésta última equivale a $241 \mu C.cm^{-2}$, como corresponde a un electrón transferido por átomo superficial, el valor de Q_{CD} para Pt(111) es de $51 \mu C.cm^{-2}$.

La disposición de los valores de Q_t^{ex} para el resto de las orientaciones de la serie en una línea recta de pendiente próxima a la teórica sugiere que podría aplicarseles la misma corrección de doble



III.18,19. Valores experimentales de la densidad de carga asociada a los sitios de terraza en H_2SO_4 0.5 M (FIG.III.18) y H_2SO_4 0.1 M (fig.III.19), antes (curva a) y después (curva b) de la corrección de la contribución de la doble capa. Las líneas continua y discontinua corresponden respectivamente a los valores teóricos para las configuraciones $n(111) \times (111)$ y $(n-1)(111) \times (110)$. La curva c corresponde a los valores de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón.

capa que a la orientación Pt(111), recalculándola, para cada superficie, con respecto a la superficie proyectada sobre el plano de la terraza. Esta suposición implica que el valor de Q_{CD} está determinado principalmente por la contribución de las terrazas (111). De esta manera se obtienen los valores que se representan en la curva b y que concuerdan bastante bien con los predichos por el modelo para $(n-1)(111)x(110)$.

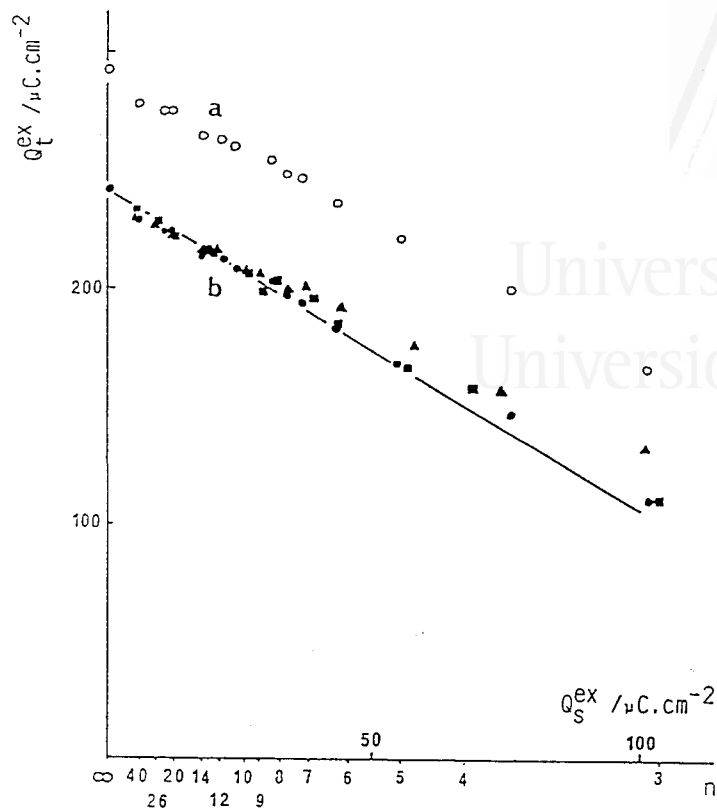
El mismo resultado se deduce del análisis, representado en la figura III.19, de los valores de Q_t^{ex} obtenidos en H_2SO_4 0.1 M entre 0.055 y 0.88 V. La corrección de doble capa deducida a partir del valor de Q_t^{ex} obtenido para Pt(111) es de $57 \mu C.cm^{-2}$. Tras aplicar la misma corrección a los valores obtenidos para el resto de la serie, éstos coinciden con los valores de Q_t calculados para $(n-1)(111)x(110)$. Una cierta discrepancia puede observarse en el caso de las superficies con valores de n más pequeños. Pueden darse dos explicaciones diferentes para este comportamiento. En primer lugar es posible que la suposición de que la contribución de la doble capa sea la misma que la calculada para Pt(111) no sea válida cuando las terrazas (111) son demasiado cortas.

Por otro lado es posible que una cierta cantidad de oxígeno comience a adsorberse sobre estas superficies en la parte más positiva del rango de potenciales integrado, haciendo aumentar el valor de la carga experimental. Este comportamiento estaría de acuerdo con el desplazamiento del inicio de la adsorción de oxígeno a potenciales cada vez menores a medida que aumenta la densidad de sitios de escalón. El aumento de este exceso de carga a medida que la concentración de ácido sulfúrico disminuye se explicaría entonces por la disminución de la competición entre la adsorción de oxígeno y la de los aniones del electrolito.

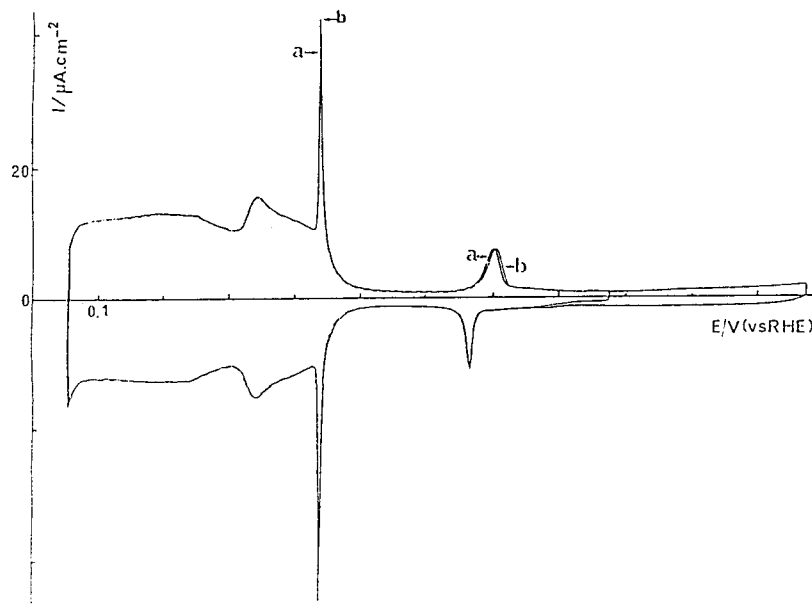
Los resultados descritos en H_2SO_4 0.5 y 0.1 M, extensibles al resto de las concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas, ponen de manifiesto la posibilidad de obtener información sobre la densidad de sitios de terraza (111) existentes sobre una superficie de platino a



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



III.20. Representación de la densidad de carga experimental asociada a los sitios de terraza en función de la densidad carga experimental de los sitios de escalón.
 curva a : valores en H₂SO₄ 0.5 M sin corregir.
 curva b : valores en H₂SO₄ 2.0 M (■), 0.5 M (●) y 0.01 M (▲) corregidos.



III.21. Voltamogramas en H₂SO₄ 0.5 M de una superficie Pt(111) recién preparada. 20 mv/s.
 a) enfriamiento en He+Ar ; b) enfriamiento al aire.

partir del análisis de su voltamograma. Este resultado se obtiene considerando en su conjunto los estados de adsorción "habituales" e "inhabituales", lo cual hace poco probable que estos estados correspondan a la adsorción de especies diferentes. Finalmente, el ajuste de los datos experimentales a los valores calculados suponiendo una transferencia de un electrón por átomo de platino superficial, independientemente de la concentración, aporta un argumento más a la asignación de los estados de adsorción inhabituales sobre terrazas (111) a la formación de una estructura característica de hidrógeno fuertemente adsorbido.

El ajuste, tras corrección de la doble capa, entre los valores de Q_t^{ex} y los valores de Q_t calculados para la configuración $(n-1)(111)x(110)$, indica la simetría (110) de los sitios de escalón para este tipo de superficie. Esta conclusión puede deducirse de manera más explícita a partir de la representación de Q_t^{ex} en función de Q_s^{ex} propuesta en la figura III.20. Tal como se ha establecido anteriormente al discutir la figura III.17, los valores de Q_s^{ex} dan una medida directa de la densidad de sitios de escalón y pueden, por lo tanto, utilizarse como un parámetro experimental para representar cualquier otra cantidad que dependa de este parámetro.

La curva a en la figura III.20 corresponde a los valores de Q_t^{ex} medidos en H_2SO_4 0.5 M antes de corregir la doble capa. En la curva b se dan los mismos valores corregidos así como los obtenidos en 2.0 y 0.01 M. La línea continua, con una pendiente de $(-4/3)$, representa la relación entre Q_t y Q_s dada por la relación (III.6). Los valores experimentales en la curva a se disponen paralelamente a la línea continua tal y como puede esperarse del comportamiento de Q_t^{ex} y Q_s^{ex} observado en la figura III.9. Las causas posibles de la desviación observada en b para los valores correspondientes a superficies con terrazas cortas se han discutido anteriormente.

La pendiente, calculada por el método de los mínimos cuadrados, de la recta definida por los puntos representados en a con $n \geq 5$ es -1.22 . Por otro lado el ajuste de los valores corregidos de Q_t^{ex}

correspondientes a $n \geq 5$, para 2.0, 0.5 y 0.1 M, y $n \geq 8$, para 0.01 M, (en total 44 puntos experimentales), da una pendiente de -1.26 y una ordenada en el origen de $239 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ambos valores están en razonable acuerdo con la pendiente y la ordenada en el origen de la relación (III.6).

Tal como se ha discutido al describir el modelo de esferas duras para este tipo de superficies escalonadas, la pendiente de la representación de Q_t en función de Q_s coincide con la relación existente entre la superficie ocupada por un sitio de escalón y la correspondiente a un sitio de terraza. De esta manera, puede deducirse, a partir de los datos experimentales representados en la figura III.20, que un sitio de escalón ocupa una superficie que es aproximadamente (4/3) de la ocupada por un sitio de terraza. Este valor, que concuerda con la pendiente de la relación (III.6), indica que la simetría de los sitios de escalón es (110) y no (111), ya que en este caso la relación de superficies es (1/3). Esta conclusión confirma la indicación proporcionada por la coincidencia del potencial del estado de adsorción asociado a la presencia de escalones en este tipo de superficie y el del principal estado de adsorción observado con Pt(110).

Por otro lado, cabe remarcar que los valores de las pendientes en la figura III.20 contienen información sobre la disposición de la fila de átomos que definen el escalón con respecto a los átomos de la terraza subyacente. En efecto, los valores obtenidos, cercanos a (-4/3), reflejan el desplazamiento de (1/3) de distancia interatómica existente entre el átomo de escalón y el último átomo de la terraza. La casi coincidencia de las pendientes de a y b en la figura III.11 indica que esta conclusión puede obtenerse sin necesidad de hacer ninguna hipótesis sobre el valor de la contribución de la doble capa.

La posibilidad de obtener información a nivel atómico sobre la configuración de los sitios de escalón a partir del análisis de datos electroquímicos podría considerarse, en un principio, como poco

esperable. Sin embargo, las medidas electroquímicas utilizadas en este análisis han demostrado una alta sensibilidad y especificidad, conduciendo de manera razonable a una descripción detallada de las condiciones superficiales del electrodo.

III.3.1.3. Comparación de los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones de enfriamiento.

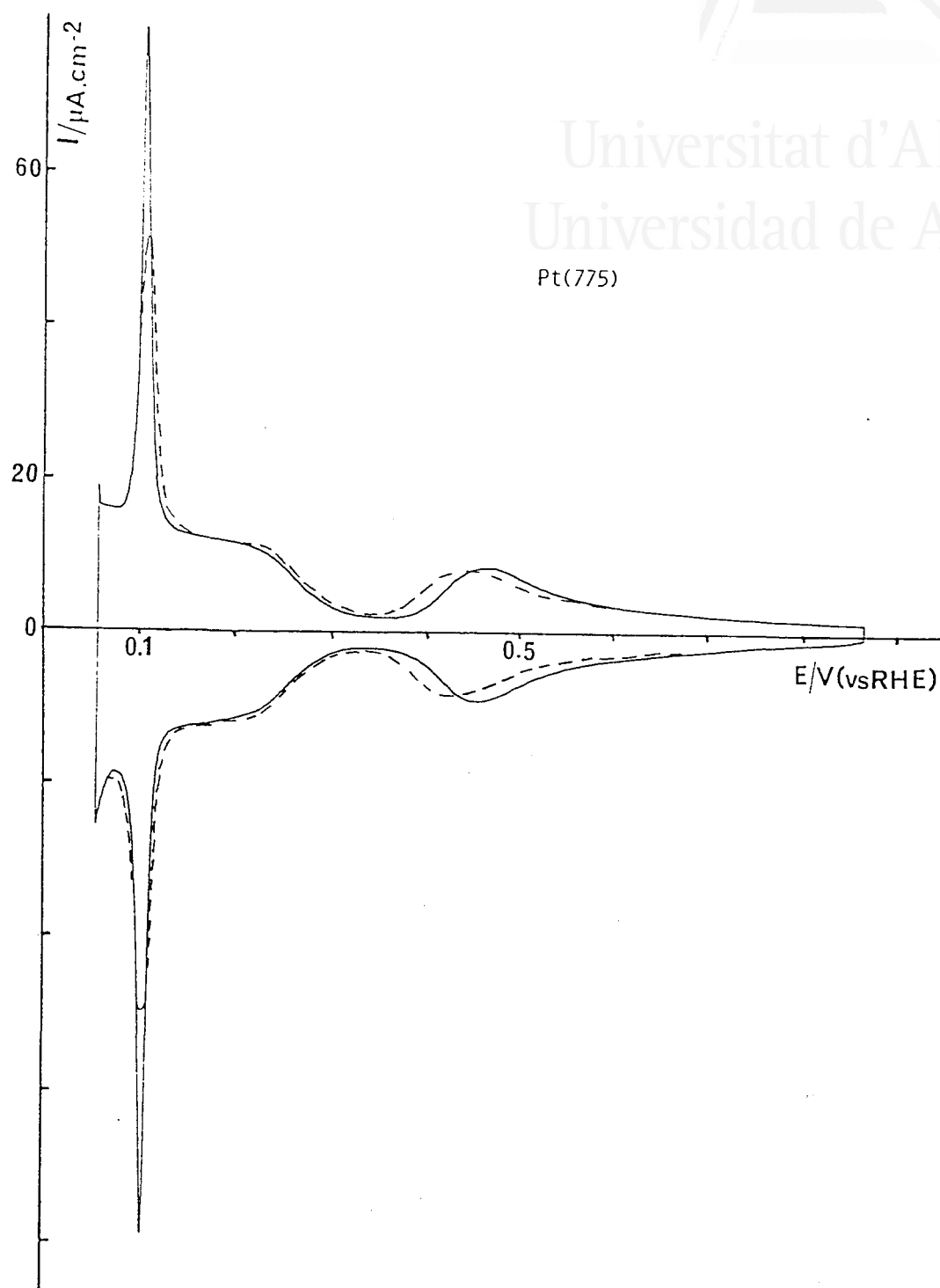
Los resultados analizados en las secciones anteriores corresponden a las superficies de platino vecinales de (111) en la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ tratadas a la llama y enfriadas al aire. Como puede apreciarse en las figuras III.12 A, B y C, estas condiciones experimentales dan lugar a la adsorción de una cantidad importante de oxígeno térmico. El análisis cuantitativo de los voltamogramas obtenidos tras la reducción electroquímica del mismo es consistente con el modelo de esferas duras de una estructura regular $(n-1)(111)x(110)$. Este resultado sugiere que, de acuerdo con los resultados obtenidos en fase gaseosa, el proceso de adsorción y posterior reducción de oxígeno térmico no afecta de forma apreciable a la estructura de este tipo de superficie.

Un argumento adicional en favor de esta conclusión es la similitud de los voltamogramas obtenidos bajo diferentes condiciones de preparación de este tipo de superficie. A este respecto, cabe citar los resultados obtenidos por MOTOO y FURUYA [52] con superficies enfriadas en atmósfera de H_2 y los presentados recientemente por ROSS [54] para superficies preparadas y caracterizadas en vacío. En ambos casos la distribución de los estados de adsorción en el voltamograma y la variación de la misma al aumentar la densidad de sitios de escalón son similares a las observadas para las superficies enfriadas al aire. Sin embargo, estos autores no realizan un estudio cuantitativo de los diferentes estados de adsorción que pueda compararse con los resultados expuestos en las secciones anteriores. El análisis de los voltamogramas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Pt(775)



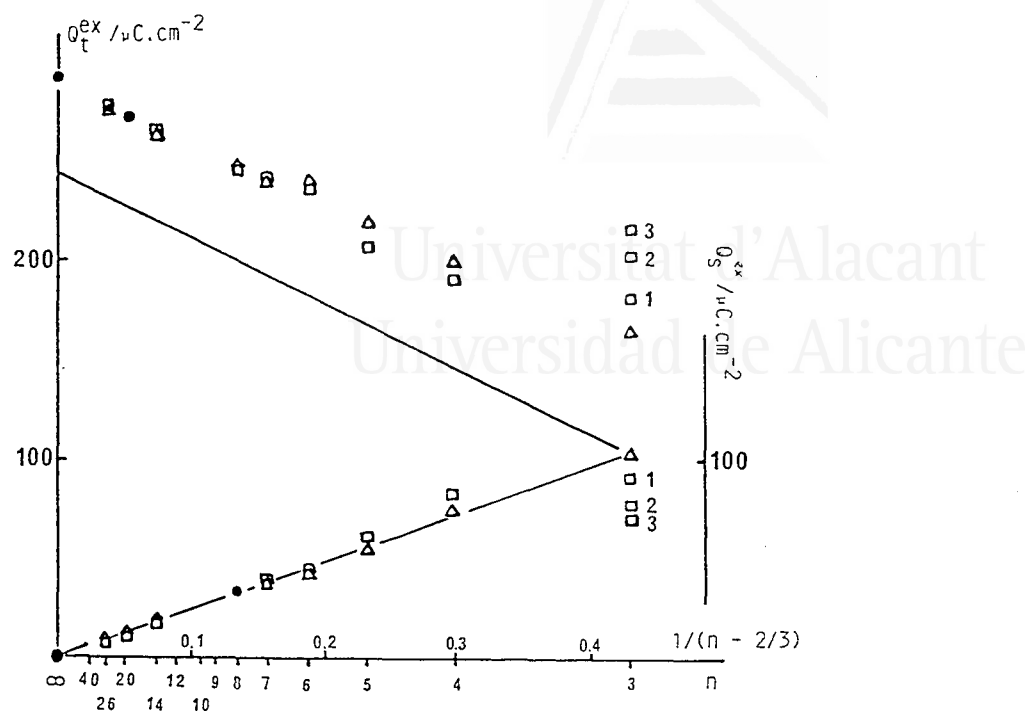
III.22. Voltamogramas en H₂SO₄ 0.5 M de Pt(775). 20 ml/s
a) enfriamiento al aire ; b) enfriamiento en H₂+Ar.

obtenidos bajo diferentes condiciones de preparación puede establecer una relación definitiva entre el comportamiento electroquímico de una superficie y su estructura superficial.

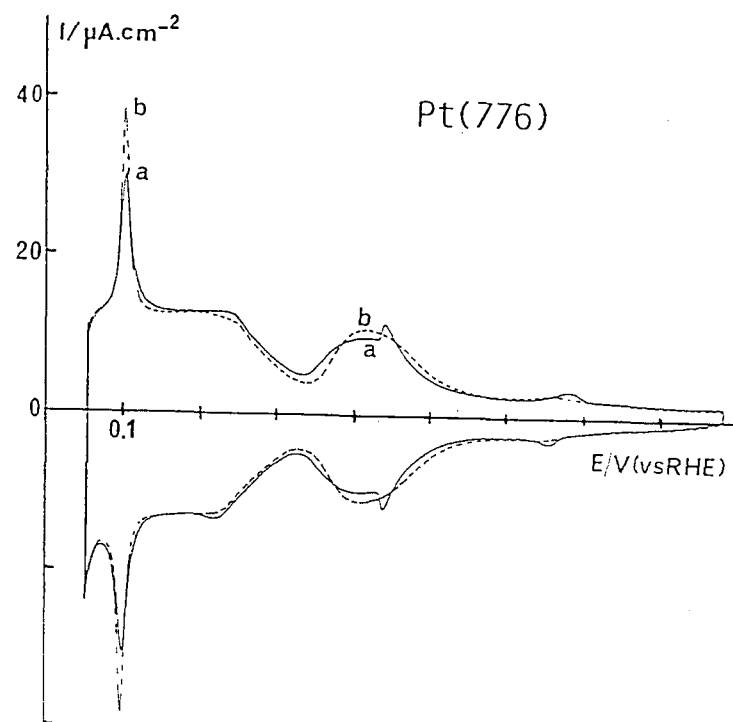
En esta sección analizaremos los voltamogramas obtenidos en disolución H_2SO_4 0.5 M con las superficies enfriadas en atmósfera reductora. El dispositivo experimental empleado para ello se describe en la sección II.3.2. En resumen, los electrodos, tratados a la llama gas-oxígeno, se enfrían en una mezcla de hidrógeno y argón, protegiéndose a continuación con una gota de agua saturada en ambos gases.

En la figura III.21 pueden compararse los voltamogramas obtenidos con una superficie Pt(111) recién preparada. La distribución de los estados de adsorción entre 0.055 y 1.18 V es prácticamente la misma independientemente de las condiciones de enfriamiento de la superficie. Cuantitativamente, una densidad de carga eléctrica transferida constante sugiere que la densidad de sitios superficiales disponibles es la misma en ambos casos. Puede deducirse de este comportamiento que las condiciones experimentales empleadas para enfriar las superficies de platino en atmósfera reductora no introducen impurezas en la interfase metal/electrolito. Solamente una ligera disminución de la altura del pico a 0.45 V podría estar relacionada con la presencia de trazas de impurezas no eliminadas en ausencia de oxígeno. Por lo demás, el resultado presentado en la figura III.21 indica que la estructura cristalina de una superficie Pt(111) es la misma bajo las diferentes condiciones de enfriamiento empleadas.

En la figura III.22 se representan los voltamogramas obtenidos para una superficie escalonada, Pt(775), enfriada al aire (curva a) o en la mezcla H_2+Ar (curva b). Para esta superficie, el efecto de las condiciones de enfriamiento concierne principalmente a la forma del estado de adsorción asociado a los sitios de escalón y a la posición de los estados inhabituales de adsorción sobre las terrazas (111). En el primer caso, puede observarse en la figura que el pico a 0.110 V obtenido tras enfriar el electrodo en ausencia de oxígeno es más agudo



III.23. Representación de los valores de las densidades de carga experimentalmente asociadas a los sitios de terraza (curva a) y escalón (curva b) obtenidos tras enfriamiento al aire (Δ) o en H_2/Ar (\square). Los números 1, 2 y 3 representan tres experiencias con temperatura de templado creciente.



III.24. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de Pt(776).
a) enfriamiento al aire ; b) enfriamiento en H_2+Ar .

que el obtenido para la superficie enfriada al aire. Sin embargo, el valor de Q_s^{ex} obtenido en cada caso (37 y 38 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente) muestra que la diferencia en la forma de este estado de adsorción no está relacionada con un cambio apreciable en la densidad de sitios de escalón. La disminución de la anchura del estado de adsorción a 0.110 V durante la reorganización térmica de esta superficie tras el pulido (ver figura V.7) sugiere más bien que este parámetro está ligado al orden monodimensional de los sitios de escalón. La disposición de éstos últimos sería más regular en el caso de la superficie enfriada en H_2+Ar , sin que esta diferencia afecte a la densidad de los mismos. En todo caso, cabe remarcar que, para este tipo de superficie escalonada, la utilización de condiciones de enfriamiento diferente no hace aparecer sitios de adsorción con simetría diferente.

En cuanto al efecto de las condiciones de enfriamiento sobre los estados de adsorción ligados a las terrazas (111) existentes en Pt(775), la determinación del valor de Q_t^{ex} en ambos casos tampoco indica que se haya producido un cambio en la densidad de sitios de terraza. Los valores obtenidos, sin corrección de doble capa, son 241 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la superficie enfriada al aire y 242 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la superficie enfriada en la mezcla H_2+Ar . La diferencia entre ambos valores está dentro del error experimental de este tipo de experiencia.

La coincidencia de los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} obtenidos bajo diferentes condiciones de enfriamiento puede extenderse a todas las superficies estudiadas con $n \geq 6$ (curvas a y b en la figura III.23). En todos los casos se observan las mismas variaciones en la forma de los estados de adsorción que se han descrito para Pt(775). El efecto sobre la forma y potencial de los estados inhabituales de Pt(776) ($n=14$) puede apreciarse en la figura III.24. En ésta figura puede observarse como las condiciones de enfriamiento afectan a la altura del pico a 0.45 V tal y como se ha reseñado anteriormente para Pt(111). Este efecto, no muy importante para esta última orientación, hace desaparecer completamente el pico que se observaba para la superficie Pt(776) enfriada al aire.

El comportamiento de las superficies con $n = 3, 4$ y 5 merecen especial consideración. En el caso de Pt(331) ($n=3$), en todas las experiencias realizadas tras enfriamiento en H_2+Ar se obtienen valores de Q_s^{ex} menores y valores de Q_t^{ex} mayores que los obtenidos cuando la superficie se enfría lentamente al aire. Este comportamiento sugiere una disminución de los sitios con simetría (110) y un aumento de la densidad de sitios (111). Los puntos marcados 1,2 y 3 corresponden a tres experiencias diferentes en las que se ha aumentado progresivamente la temperatura de templado de la superficie. Una primera inspección de estos valores muestra que la variación de Q_t^{ex} es siempre más importante que la disminución de Q_s^{ex} . Este tipo de comportamiento, observado también cuando la superficie se enfría al aire a alta temperatura, será analizado en detalle en la sección V.3 y asociado a la aparición de escalones multiatómicos sobre la superficie.

Los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} obtenidos para las superficies Pt(553) y Pt(221) enfriadas en atmósfera de H_2+Ar tampoco coinciden con los correspondientes a los mismos electrodos enfriados al aire. Esta diferencia se produce, sin embargo, en sentido contrario a la descrita para Pt(331) y no ha sido analizada en este trabajo.

III.3.2. DISTRIBUCION DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES A LA ADSORCION DE HIDROGENO SOBRE LAS TERRAZAS (111).

Tal como se ha descrito anteriormente, el conjunto de la carga asociada a la adsorción sobre las terrazas (111) se distribuye en el voltamograma en dos estados principales que corresponden a la adsorción de especies en dos zonas de potencial diferentes. El primero de estos estados, al que podemos denominar debilmente ligado o habitual, corresponde a la adsorción a potenciales menores a 0.3 V. El segundo estado de adsorción aparece en un rango de potenciales, siempre más positivos, que depende de la naturaleza y de la concentración de los aniones del electrolito. Este estado de adsorción a alto potencial se ha denominado en su conjunto "anómalo" o "inhabitual" debido a que, antes de la introducción del tratamiento a la llama, no se había observado nunca ni con Pt(111) ni con superficies poliorientadas.

En el caso de las disoluciones de ácido sulfúrico, el potencial de este estado depende también de la anchura de las terrazas (111) (ver figuras III.12 y III.13) y de la concentración en H_2SO_4 (figuras III.14 y III.15). En este medio, estos estados inhabituales poseen además una estructura fina caracterizada por la presencia de un pico agudo cuya altura depende también de la anchura de la terraza.

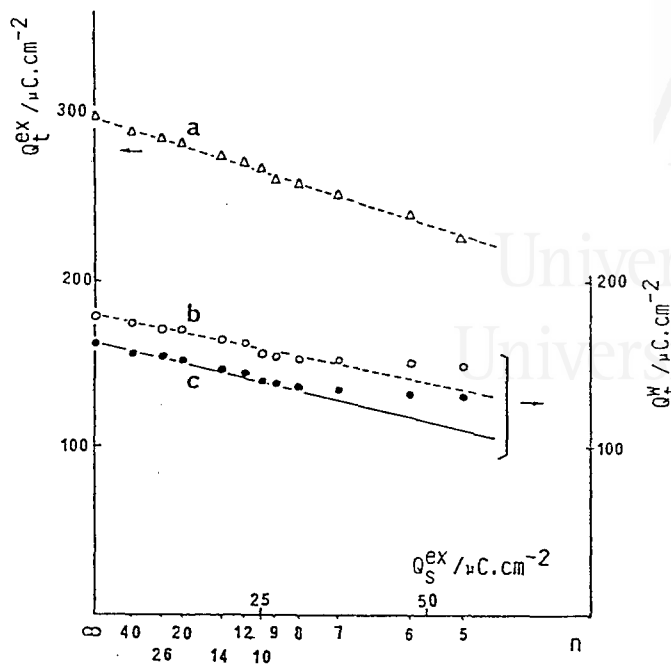
En la sección anterior se ha mostrado que desde un punto de vista estequiométrico no hay ninguna dificultad en considerar el conjunto de estados habituales e inhabituales como ligado a la adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111), tal y como se había propuesto inicialmente [55,58]. En estos primeros trabajos con Pt(111) se había señalado ya que la carga asociada a los estados inhabituales correspondía aproximadamente a 1/3 de la cantidad de hidrógeno adsorbido a saturación sobre esta orientación. Este resultado sugiere que los estados inhabituales corresponden a la formación de una determinada estructura bidimensional del hidrógeno adsorbido, por ejemplo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Si esta suposición es cierta, la existencia de este estado

de adsorción estaría comprometida por debajo de un cierto valor crítico de la dimensión de los dominios (111).

Un análisis detallado de la distribución de las especies adsorbidas en los estados habituales e inhabituales para las superficies escalonadas conteniendo terrazas (111) puede aportar datos adicionales para la interpretación de estos estados. Para ello se ha determinado, en función de la densidad de los sitios de escalón, la cantidad de especies adsorbidas sobre las terrazas en el rango de potenciales correspondiente a los estados habituales. La forma de los voltamogramas en la figura III.13 muestra que, para las superficies conteniendo una alta densidad de sitios de escalón, esta cantidad es más fácil de determinar que la correspondiente a los estados inhabituales. Por otro lado la menor adsorción de aniones en la zona de bajos potenciales facilitará la determinación de la contribución de la doble capa siguiendo el mismo método que se ha empleado para determinar la densidad total de sitios de terraza.

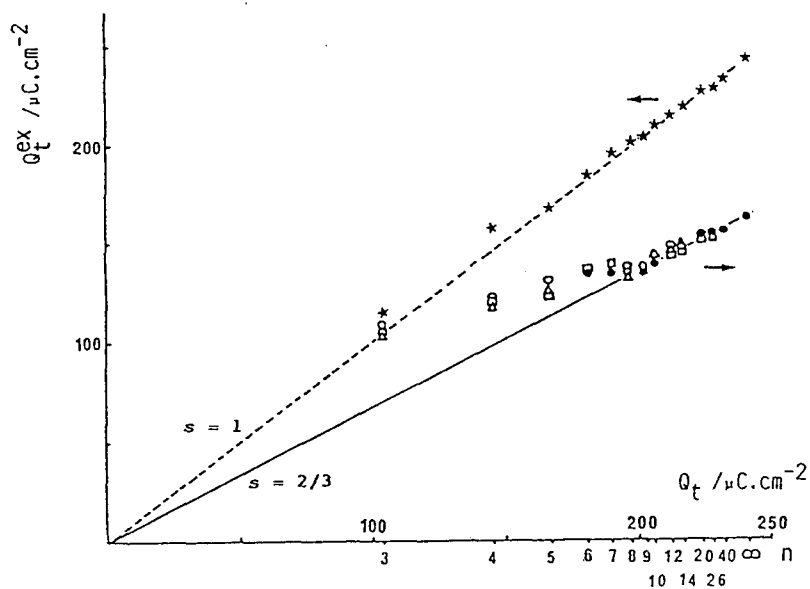
Este estudio se ha realizado para las concentraciones de ácido sulfúrico iguales o inferiores a 0.1 M. Para concentraciones mayores es difícil determinar por separado la población de los estados habituales e inhabituales sobre superficies que contienen terrazas (111) anchas.

En la figura III.25 se representan los datos obtenidos en H_2SO_4 0.1 M para las superficies con $n \geq 5$ en función de los valores de Q_s^{ex} correspondientes. La curva a corresponde a los valores de Q_t^{ex} obtenidos entre 0.055 y 0.88 V sin corrección de doble capa. La pendiente de la línea discontinua, correspondiente al ajuste de mínimos cuadrados, es -1.25. En la curva b se han representado los valores obtenidos para la adsorción sobre las terrazas entre 0.055 y 0.36 V. Estos valores, que contienen igualmente una contribución de doble capa, varían linealmente con la densidad de sitios de escalón para $n \geq 8$. La pendiente en esta zona es -0.81.



III.25. Representación de las densidades de carga experimental asociadas a los sitios de terraza en H_2SO_4 0.1 M.

- a) densidad de carga total sin corrección de doble capa.
 - b,c) densidad de carga asociada a los estados habituales antes (a) y después (b) de la corrección de doble capa.
- Las líneas discontinuas representan los ajustes experimentales.



III.26. Representación de la densidad total de carga experimental asociada a los sitios de terraza (a) y la de los estado habituales (b) en función de la densidad de carga de terraza teórica.

H_2SO_4 0.1 M (★, ○), 0.05 M (□) y 0.01 M (▽).

A partir de la variación con respecto a Q_s^{ex} de los datos experimentales representados en las curvas b y a puede deducirse la relación existente entre la población de los estados habituales y la del conjunto de los estados asociados a las terrazas (111). La relación entre las pendientes experimentales de a y b es 0.65. Este valor establece claramente que, para terrazas conteniendo más de ocho filas de átomos, la densidad de carga asociada a los estados habituales es (2/3) de la correspondiente al total de los sitios de terraza. Para terrazas más estrechas esta relación se hace paulatinamente mayor. Cabe destacar que esta conclusión se obtiene a partir de datos en los que no se ha corregido la contribución de la doble capa y es, por lo tanto, independiente de cualquier hipótesis que se deba hacer para calcular ésta última.

Al igual que para la determinación de Q_t , la contribución de la doble capa en los valores representados en b puede calcularse a partir del valor experimental para Pt(111), $178 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, si suponemos que el resto de la carga corresponde a 2/3 de la carga equivalente a la saturación de esta orientación, es decir 2/3 de $Q_{(111)}$. De esta manera se obtiene una corrección de $17 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el rango de potenciales considerado. Sustrayendo este valor, recalculado en cada caso con respecto al plano de la terraza, se obtienen los valores representados en c. La línea continua representa 2/3 de los valores de Q_t deducidos a partir de la relación (III.6). Puede observarse que los valores experimentales se desvían progresivamente de esta línea para $n \leq 7$.

Este mismo comportamiento puede observarse también para los valores obtenidos en H_2SO_4 0.05 y 0.01 M. Estos valores, junto a los obtenidos en la disolución 0.1 M, se representan en función de Q_t en la curva b de la figura III.26. En esta figura, las líneas continua y discontinua corresponden a las rectas de pendiente (2/3) y 1 respectivamente. Los valores representados en a corresponden a la densidad experimental de sitios de terraza determinada en H_2SO_4 0.1 M.

Para cada valor de n , la diferencia entre los valores representados en las curvas a y b de la figura III.26 corresponde a la población de los estados inhabituales. Tanto los valores de Q_t , representados en a , como la población de los estados habituales, representada en b , no dependen de la concentración de ácido sulfúrico en el rango de concentraciones estudiado. Por lo tanto, la población de los estados inhabituales tampoco depende de la concentración de ácido sulfúrico sino de la anchura de las terrazas (111). Así, para $n > 7$, los estados inhabituales corresponden a $1/3$ de la población total de los sitios de terraza, mientras que, para las terrazas más estrechas, esta relación empieza a disminuir gradualmente. Para Pt(331) que, según la configuración $(n-1)(111)x(110)$, contiene solamente una fila de sitios de adsorción en cada terraza, la población de los estados inhabituales es prácticamente cero.

Los resultados obtenidos con esta serie en medio perclórico, así como los que se discutirán para la serie Pt(S)[$n(111)x(100)$], confirmaran que la distribución en estados habituales e inhabituales de las especies adsorbidas sobre las terrazas (111) depende únicamente de la anchura de las mismas.

III.3.3. ANALISIS DE LA ESTRUCTURA FINA DE LOS ESTADOS INHABITUALES SOBRE LAS TERRAZAS (111).

Los estados inhabituales existentes en el voltamograma de Pt(111) contienen, en medio sulfúrico, un par de picos agudos y reversibles cuyo potencial y altura dependen de la concentración de la solución (figura III.14). Por otro lado, la disminución del pico a 0.45 V observada en los voltamogramas de la figura III.13 a medida que la anchura de las terrazas (111) disminuye, indica la sensibilidad de los mismos a la dimensión de los dominios (111). Para una concentración determinada, la altura de estos picos puede disminuir ostensible bajo diferentes condiciones experimentales sin que se produzcan cambios apreciables en la cantidad de especies adsorbidas sobre la superficie. Este comportamiento, que indica la extrema sensibilidad del proceso responsable de la aparición de estos picos frente a la presencia de impurezas, ha sido estudiado en detalle para hacer de la altura de este pico un criterio de limpieza de la interfase Pt(111)/disolución de ácido sulfúrico.

Para las superficies en cuyos voltamogramas se observa este pico, la altura del mismo depende a su vez de la concentración de ácido sulfúrico y de la eventual presencia de trazas de impurezas en la interfase metal/ disolución. A este último efecto puede atribuirse las diferencias observadas en las figuras III.21 y III.24 para superficies enfriadas al aire o en atmósfera de H_2+Ar tras el tratamiento térmico. Estas diferencias son también patentes si se comparan los voltamogramas de la figura III.14 con los obtenidos por MOTOO y FURUYA [52] en el mismo electrolito. Por esta razón analizaremos en un principio el efecto de la anchura de las terrazas para superficies tratadas a la llama y enfriadas al aire. La influencia de las condiciones de enfriamiento sobre las conclusiones que se obtengan se discutirá a continuación.

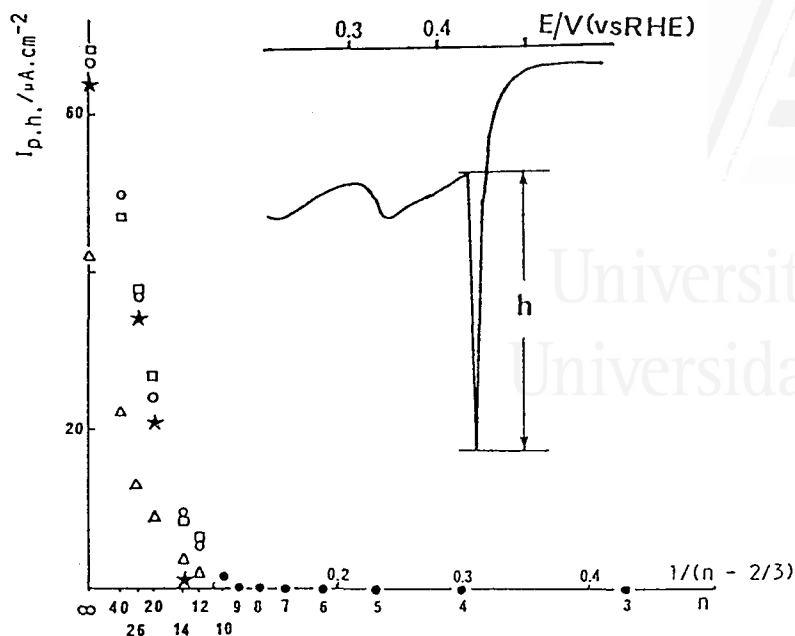
En la figura III.27 se ha representado la altura de pico en función de la densidad de sitios de escalón para tres concentraciones características de ácido sulfúrico. Los valores representados

corresponden a la disminución brusca de corriente que se produce, en el barrido negativo, justo después de sobrepasar el potencial de pico (ver recuadro en la figura III.27). Los valores representados con un asterisco corresponden a experiencias realizadas en H_2SO_4 0.5 M con algunas superficies enfriadas en atmósfera no oxidante.

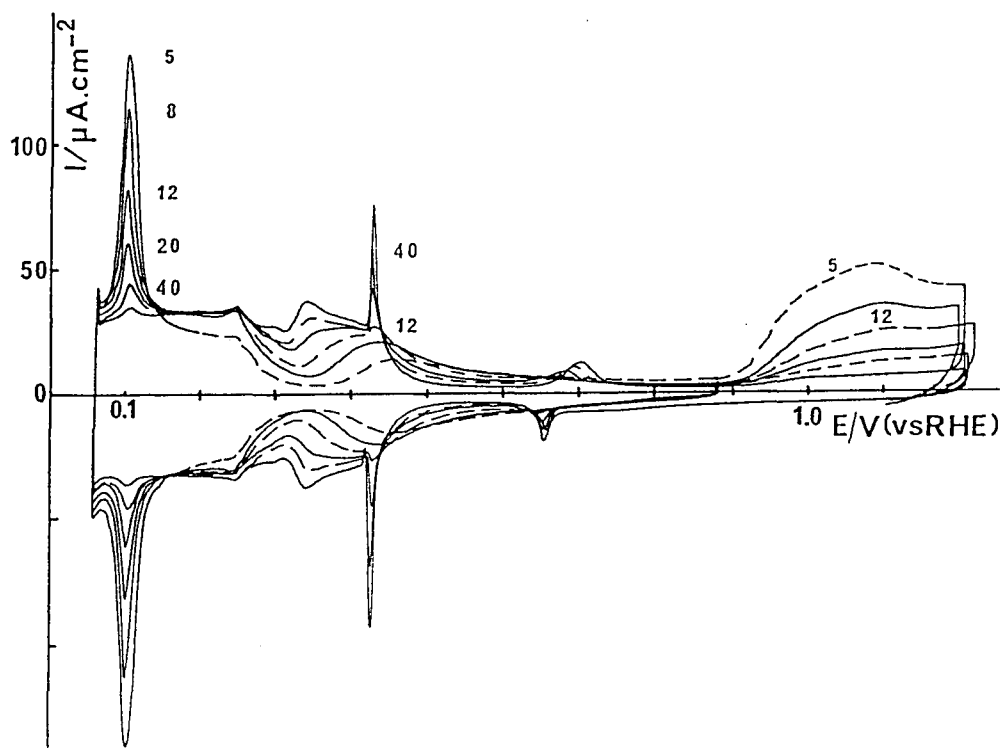
De la representación de los valores obtenidos tras enfriamiento al aire se deduce que el pico aparece siempre para anchuras de terrazas mayores a 10 filas de átomos. Este umbral es independiente de la concentración en ácido sulfúrico, indicando que se trata de una propiedad intrínseca a la anchura de las terrazas (111). El efecto de ésta última sobre la altura del pico empieza a apreciarse en estas condiciones a partir de $n=12$. Los valores medidos en H_2SO_4 2.0 y 0.5 M son muy parecidos, mientras que los correspondientes a la disolución 0.01 M son sensiblemente inferiores.

Para las mismas superficies enfriadas en una mezcla de H_2 -Ar, el pico a 0.45 V en el voltamograma registrado en H_2SO_4 0.5 M sólo se observa para anchuras de terraza mayores a 14 filas de átomos. Esta diferencia en el valor mínimo de n para la aparición de este pico puede atribuirse a pequeñas diferencias en el grado de eliminación de impurezas superficiales que se alcanza con estas condiciones de enfriamiento. Tal y como se deduce del análisis de las cargas medidas en estas condiciones (sección III.3.1.3.) estas diferencias no afectan de forma apreciable a la densidad de sitios de adsorción disponibles sobre la superficie. Por otro lado, la variación con la densidad de sitios de escalón de los valores obtenidos tras enfriamiento en H_2 -Ar es similar a la observada para las superficies enfriadas al aire.

La aparición del pico agudo en los voltamogramas de Pt(111) en medio sulfúrico se ha explicado anteriormente como un cambio brusco de la isoterma de adsorción/desorción de hidrógeno en la zona de los estados inhabituales [59]. En este rango de potenciales, en la que empieza a observarse la adsorción competitiva de los aniones provenientes del ácido sulfúrico [60,61], una transición de fase en la capa de aniones adsorbidos sobre la superficie sería la causa del cambio



III.27. Representación de la densidad de corriente del pico de transición de fase de los estados inhabituales en H_2SO_4 2.0 M (\square), 0.5 (\circ , \star) y 0.01 M (\triangle), medidos tal y como se representa en el voltamograma (h). (\circ) y (\star) representan valores obtenidos tras enfriamiento al aire o en H_2 +Ar respectivamente.



III.28. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de superficies $\text{Pt}(\text{S})(n,n,n-2)$ incluyendo el primer barrido positivo hasta 1.2 V. Los números corresponden a los valores de n.

repentino de los parámetros que definen la isoterma de adsorción de hidrógeno [59]. Los resultados representados en la figura III.27 permiten determinar cual es la dimensión mínima de los dominios (111) necesaria para que esta transición de fase tenga lugar. Este efecto de la anchura de las terrazas parece venir determinado por el efecto de las mismas sobre la adsorción de aniones bisulfato. Estos se adsorben más fácilmente sobre las terrazas (111) a medida que la anchura de las mismas aumenta, tal como se puede deducir del desplazamiento de los estados inhabituales de adsorción de hidrógeno a potenciales cada vez más positivos.

Es importante remarcar que la anchura de terraza mínima para la aparición de este pico ($n=12-14$) no coincide con la necesaria para la aparición de los estados inhabituales ($n>4$) ni con aquella para la que la población de estos estados alcanza el valor límite de $1/3$ del total de especies adsorbidas en sitios de terraza ($n>7$). Este hecho, que no contradice la interpretación dada anteriormente a la existencia de los estados inhabituales, proporciona criterios, en rangos de n diferentes, para estimar la dimensión de los dominios (111) existentes en una superficie de platino cualquiera.

Finalmente puede señalarse que el pico reversible en la zona de los estados de adsorción inhabituales hace su aparición en un rango estrecho de anchuras de terraza para luego aumentar rápidamente a medida que las dimensiones de éstas últimas aumentan. La sensibilidad de la altura de este pico a la anchura de las terrazas en esta zona de valores de n puede relacionarse de manera razonable a una dispersión pequeña de la dimensión real de de las terrazas (111) existentes en la superficie. Estas son muy próximas al valor nominal correspondiente al ángulo de talla. De esta manera es posible definir el valor límite de n para la aparición de este pico con una resolución de al menos dos filas de átomos.

III.3.4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO.

En los voltamogramas presentados hasta ahora el barrido de potenciales se ha limitado a valores inferiores a 1.0 V de manera a evitar la adsorción electroquímica de oxígeno y el efecto que ésta pueda tener sobre la estructura escalonada de las superficies estudiadas. En esta sección nos interesaremos en el perfil de los voltamogramas en esta zona de potenciales y en su posible relación con la simetría y la densidad de sitios de escalón presentes en la superficie.

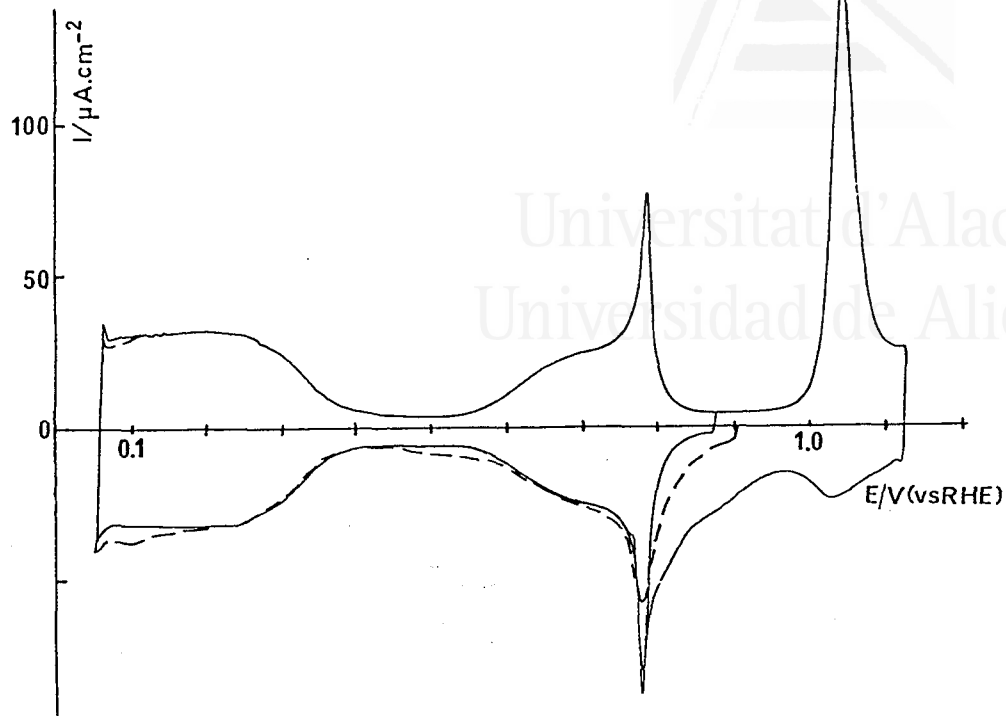
En el caso de una superficie Pt(111) recién preparada, la adsorción de oxígeno no empieza sino a potenciales superiores a 1.2 V (ver figura III.21), observándose a potenciales más positivos la aparición de un pico de oxidación bien marcado a 1.46 V justo antes del inicio de la reacción de desprendimiento de oxígeno (ver figura V.1). En la figura III.28 se puede observar el efecto de la densidad de sitios de escalón (110) sobre el perfil voltamétrico del primer barrido positivo entre 0.9 y 1.2 V. La corriente en esta zona de potenciales aumenta paralelamente al desarrollo del estado a 0.110 V. Dado que éste último refleja la presencia de escalones (110) en la superficie, puede concluirse que la presencia de estos sitios favorece la adsorción de oxígeno sobre la misma. Este proceso se produce sin embargo sin que aparezca en medio sulfúrico un estado bien definido de adsorción de oxígeno sobre los sitios de escalón (110), al menos para las densidades de escalón estudiadas. Este hecho, junto al posible efecto de la adsorción-desorción de oxígeno sobre la estructura superficial (no analizado en este trabajo), dificultaría cualquier posible análisis cuantitativo de la carga adsorbida en esta zona de potenciales.

III.4. CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIONES DE ÁCIDO PERCLÓRICO.

El estudio voltamétrico en medio sulfúrico descrito en la sección III.3 ha mostrado la posibilidad de determinar la distribución de sitios superficiales en presencia de un anión específicamente adsorbido sobre la superficie como son los aniones bisulfato. En estas condiciones, la concentración superficial de aniones adsorbidos a un potencial determinado está controlada en parte por la concentración del electrolito. Este efecto, que puede seguirse por ejemplo a partir del comportamiento de los estados inhabituales de adsorción sobre las terrazas (111), no altera de forma apreciable la densidad de sitios de escalón o de terraza determinadas experimentalmente. De este resultado puede deducirse la posibilidad de caracterizar este tipo de superficie de platino independientemente de las condiciones de adsorción específica. Para poder generalizar esta conclusión, las mismas superficies deberían estudiarse en ausencia de adsorción específica. Entre los aniones en cuyas disoluciones se ha estudiado el comportamiento de electrodos de platino, los percloratos, junto a los iones fluoruro, proporcionan condiciones de adsorción específica débil. El estudio de las superficies Pt(S)[n(111)x(111)] en estas condiciones puede además aportar nuevos datos para la interpretación de los estados inhabituales de Pt(111).

En esta sección analizaremos los voltamogramas obtenidos en HClO_4 0.1 M tras tratamiento a la llama y enfriamiento al aire de los electrodos.

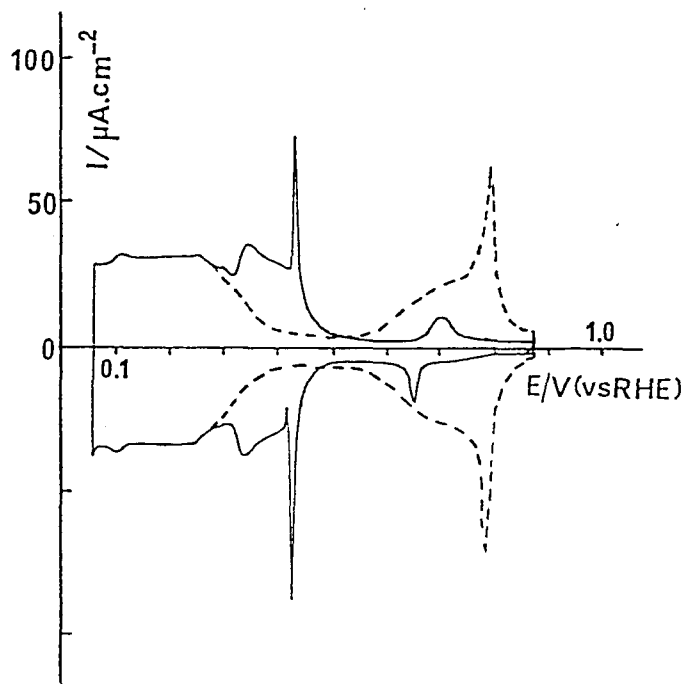
En la figura III.29 se recogen los voltamogramas característicos de un electrodo Pt(111) recién preparado. La línea discontinua corresponde al primer barrido negativo obtenido tras establecer el contacto con la disolución a un potencial controlado de 0.9 V. La curva a representa el voltamograma estacionario entre 0.055 y 0.88 V. Este se obtiene a partir del primer barrido positivo. La curva b corresponde a una extensión del barrido positivo de potenciales hasta 1.12 V.



III.29. Voltamogramas de Pt(111) en HClO_4 0.1 M.

(- - -) primer barrido negativo tras el tratamiento a la llama y enfriamiento al aire.

a y b : voltamogramas estacionarios hasta 0.88 y 1.12 V respectivamente.



III.30. Efecto de la adsorción específica de aniones sobre el voltamograma de Pt(111).

(- - -) HClO_4 0.1 M ; (—) H_2SO_4 0.5 M.

En la experiencia representada en la figura III.29, cabe destacar la casi coincidencia de las corrientes medidas a potenciales inferiores a 0.7 V en el primer y el segundo barrido negativo. Este comportamiento puede asociarse a la ausencia de fenómenos que pueden producir una corriente importante en esta zona de potenciales durante el primer barrido negativo. Uno de ellos es la presencia de impurezas de tipo aniónico acumuladas sobre la superficie del electrodo. La ausencia de adsorción específica en medio perclórico facilita que estas especies permanezcan adsorbidas sobre la superficie en el momento de establecer el contacto con la disolución, desplazando hacia potenciales menos positivos los estados normalmente situados entre 0.5 y 0.8 V. Estas impurezas se desorben en la zona de bajos potenciales cuando se alcanza por primera vez la saturación en hidrógeno de la superficie.

En segundo lugar, una corriente de reducción entre 0.7 y 0.5 V en el primer barrido negativo puede estar también relacionada con la presencia de defectos en la superficie. Corrientes de reducción crecientes de oxígeno en esta zona de potenciales puede apreciarse cuando una superficie Pt(111) se perturba progresivamente aplicando ciclos sucesivos hasta potenciales superiores a 1.12 V (ver figura V.11).

Por lo demás, el voltamograma de Pt(111) representado en la figura III.29 es, en líneas generales, similar a los obtenidos por diferentes autores en este medio [53,58,62-66]. La extensión del barrido positivo hasta 1.12 V (curva b) permite observar la aparición de un pico de adsorción de oxígeno a 1.055 V. La carga correspondiente a este estado de adsorción equivale aproximadamente a 1/4 de monocapa de oxígeno sobre la superficie [62]. La reducción de la especie adsorbida en estas condiciones es irreversible y aparece solapada con la parte más positiva de los estados inhabituales. El ciclado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en esta zona de potenciales no produce ningún cambio en la forma del voltamograma. De este comportamiento puede deducirse la ausencia de cambios estructurales de la superficie Pt(111) al adsorber y desorber oxígeno en estas condiciones [58,62].

Las diferencias más importantes entre el voltamograma de un electrodo recién preparado que se da en la figura III.29 y los anteriormente publicados conciernen la definición de los diferentes estados de adsorción. Los picos a 0.79 y 1.055 V en este voltamograma son extremadamente agudos y presentan valores máximos de corriente que son mayores que los observados anteriormente. Este hecho está relacionado tanto con la calidad de la superficie como con la ausencia de impurezas en la interfase. Picos agudos como los existentes en el voltamograma de la figura III.29 sólo se obtienen si la disolución de ácido perclórico está extremadamente limpia. La presencia de impurezas al nivel de trazas es suficiente para producir un ensanchamiento significativo de ambos picos.

Junto a la presencia de estados de adsorción bien definidos a 0.79 y 1.055 V, debe señalarse en el voltamograma representado en la figura III.29 la ausencia de un estado de adsorción a 0.110 V y la obtención de una zona de corriente constante, no mayor que la observada entre 0.4 y 0.55 V, entre 0.85 y 0.98 V. La observación de una corriente de oxidación más grande en esta zona de potenciales ha sido asignada al comienzo de la adsorción de oxígeno sobre los defectos superficiales [53]. La comparación de este voltamograma con los obtenidos en este medio con superficies conteniendo defectos ordenados (superficies escalonadas) o distribuidos al azar (Pt(111) perturbado electroquímicamente) va a permitir relacionar definitivamente las características del mismo con la ausencia de defectos en una superficie Pt(111).

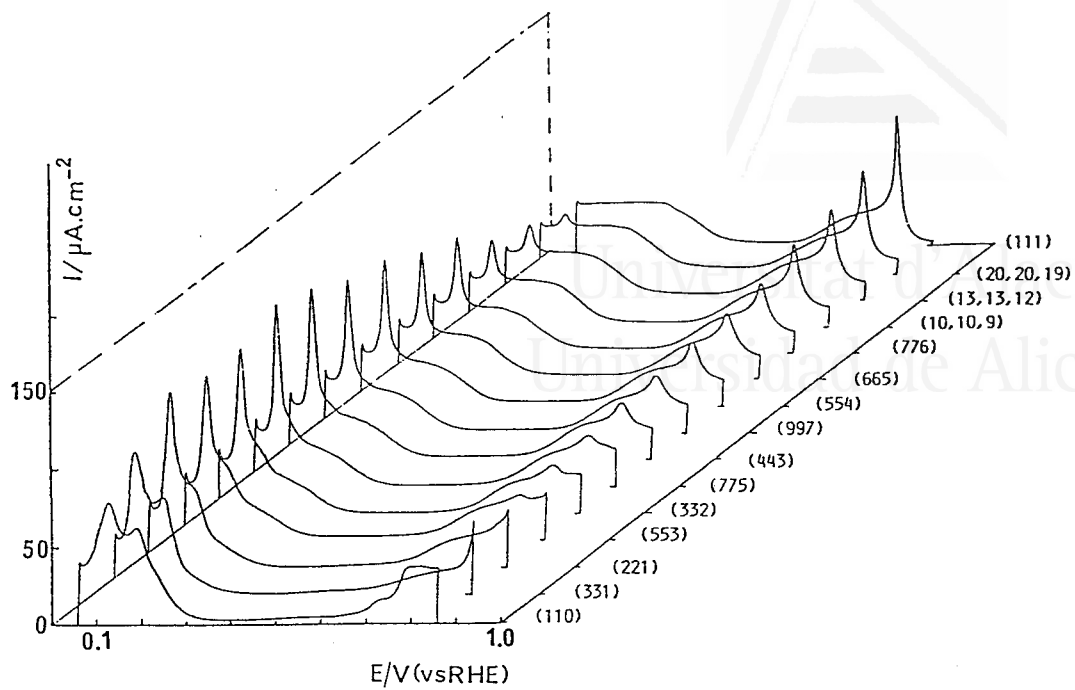
El voltamograma estacionario de Pt(111) representado en la curva a se caracteriza por una distribución de los estados de adsorción en dos zonas de potencial bien diferenciadas. Esta distribución se compara en la figura III.30 con la obtenida en H_2SO_4 0.5 M en el mismo rango de potenciales. De esta comparación se deduce el desplazamiento de los estados inhabituales hacia potenciales más positivos, para situarse, en medio perclórico, entre 0.55 y 0.85 V. Este importante efecto del anión sobre el potencial de los estados inhabituales fue remarcado en los primeros trabajos de CLAVILIER con Pt(111) [58] y atribuido a la competición entre la adsorción de aniones y la adsorción de hidrógeno a

alto potencial. Este último aparece en un rango de potenciales cada vez más positivo a medida que la adsorción específica del anión disminuye. La obtención de una distribución similar de los estados de adsorción para diferentes concentraciones de ácido perclórico confirma la no adsorción de los iones perclorato [62].

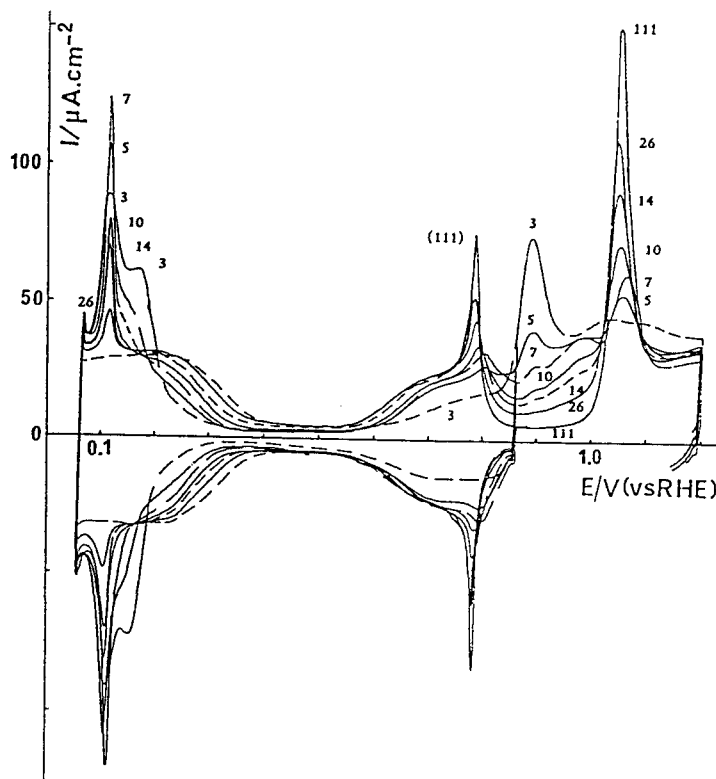
Si bien los estados inhabituales observados en medio perclórico son altamente reversibles, debe señalarse que la distribución de los estados que aparecen en esta zona de potenciales es diferente a la observada en disoluciones de ácido sulfúrico. En particular, la forma del estado de adsorción a 0.79 V parece indicar que éste no tiene por origen una transición de fase como es el caso del pico agudo que caracteriza los voltamogramas de Pt(111) en medio sulfúrico.

En la figura III.31 se han representado el barrido positivo de los voltamogramas estacionarios de Pt(111), Pt(110) y los correspondientes a las superficies escalonadas estudiadas en la zona $[1\bar{1}0]$. El efecto de densidades crecientes de sitios de escalón es, en líneas generales, similar al observado en medio sulfúrico. Así, puede observarse la aparición de un nuevo estado de adsorción, centrado a 0.115 V y cuya población aumenta a medida que lo hace la densidad nominal de sitios de escalón. La zona de potenciales en la que aparece esta contribución es prácticamente la misma en la que aparece en medio sulfúrico. Al igual que ocurre con las disoluciones más diluidas de ácido sulfúrico, un nuevo estado de adsorción se desarrolla en esta zona de potenciales para las superficies con terrazas más cortas. Este estado, que aparece al principio como un hombro del pico a 0.115 V, da lugar a un pico bien definido a 0.175 V en el voltamograma de Pt(331). Para esta orientación, el voltamograma obtenido entre 0.055 y 0.2 V es similar al obtenido con Pt(110). El conjunto de estos dos estados pueden atribuirse a la contribución de los sitios de escalón y la carga asociada a ambos se utilizará para determinar la densidad superficial de este tipo de sitio.

Así mismo, puede observarse en la figura III.31 como la población de los estados característicos de Pt(111) en medio perclórico disminuye a medida que aumenta la de los estados asociados a los sitios de



III.31. Representación del barrido positivo del voltamograma estacionario en HClO_4 0.1 M de $\text{Pt}(n,n,n-2)$ y $\text{Pt}(110)$.



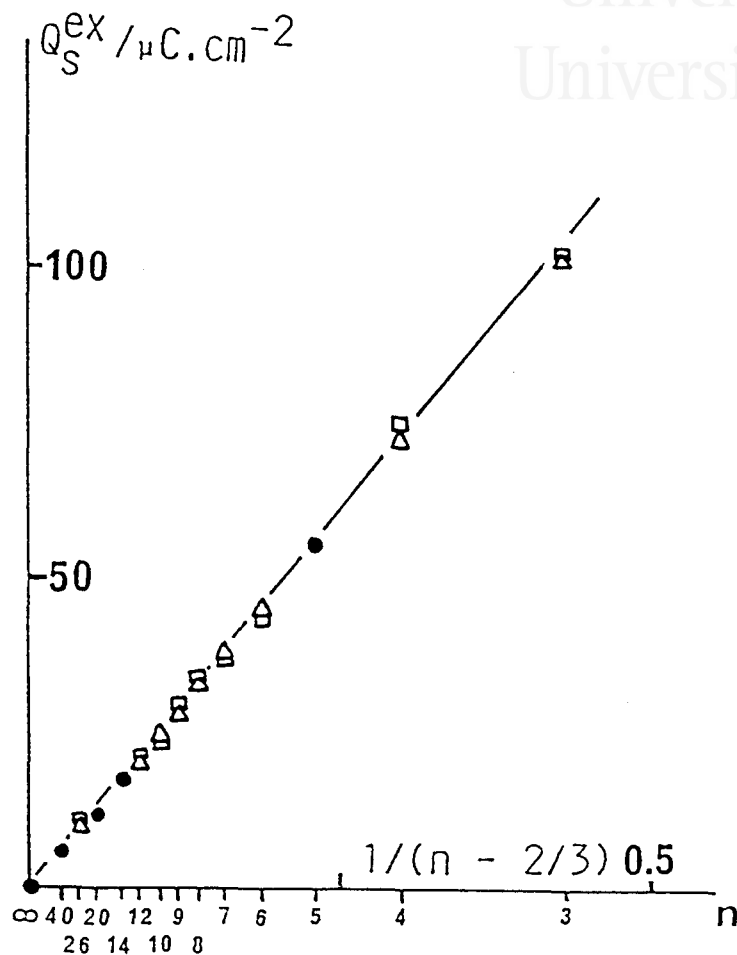
III.32. Voltamogramas estacionarios de $\text{Pt}(n,n,n-2)$ en la zona de los estados habituales e inhabituales así y primer ciclo de adsorción de oxígeno. HClO_4 0.1 M. Los números corresponden a los valores de n.

escalón. La carga adsorbida en la zona entre 0.55 y 0.88 V disminuye progresivamente, acompañada de una disminución del estado de adsorción situado a 0.79 V. Este último es todavía detectable en los voltamogramas de las superficies con $n = 4$ y 5 . Al contrario de lo que ocurre en medio sulfúrico, la disminución de la población de los estados inhabituales se produce sin que cambie de manera apreciable la zona de potenciales en la que éstos aparecen. Por otro lado, la desaparición de estos estados se acompaña de un aumento progresivo de la corriente medida a 0.88 V. Este comportamiento sugiere la aparición de un nuevo proceso de adsorción ligado a los sitios de escalón. Un aumento del límite positivo del barrido de potenciales (figura III.32) permite comprobar que este proceso tiene lugar entre 0.8 y 1.0 V, solapándose progresivamente con los estados de adsorción a alto potencial sobre las terrazas (111). El rango de potenciales en el que aparece este fenómeno permite relacionarlo razonablemente con la adsorción de una especie oxigenada. Este proceso se ve favorecido en medio perclórico debido a la ausencia de adsorción específica. Otro aspecto significativo es la disminución de la corriente entre 0.4 y 0.55 V a medida que la anchura de las terrazas disminuye (ver figura III.32).

El análisis cuantitativo de los diferentes estados de adsorción se ha realizado de una manera similar a la descrita en la sección III.3.1 para los voltamogramas obtenidos en medio sulfúrico. Los valores de $Q_{(hkl)}^{ex}$ en medio perclórico corresponden a la integración entre 0.055 y 0.88 V de los voltamogramas correspondientes. El límite positivo de este dominio de integración se ha elegido de manera a incluir el conjunto de los estados inhabituales sobre las terrazas (111).



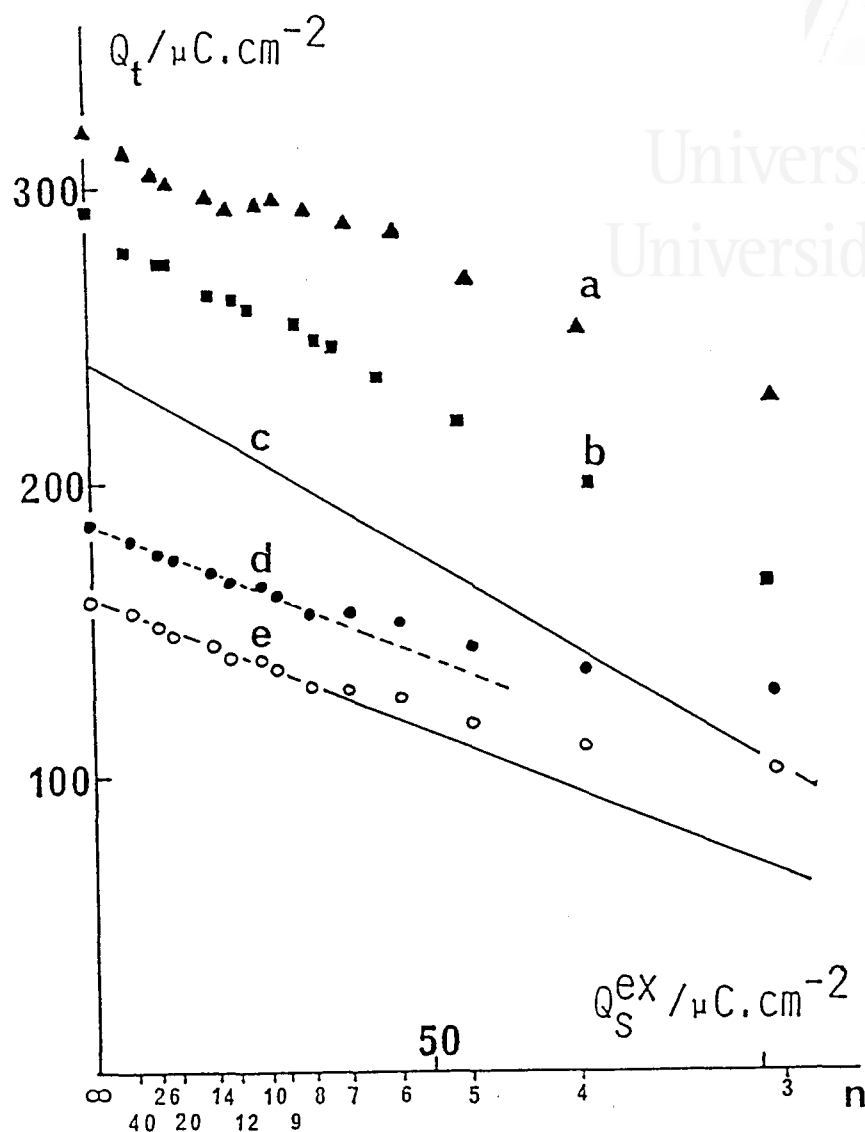
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



III.33. Densidades de carga experimentales asociadas a los sitios de escalón. (Δ) HClO_4 0.1 M ; (\square) H_2SO_4 0.5 M (\bullet) valores confundidos. (—) relación teórica



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



- III.34. Variación de las densidades de carga experimental asociadas a los sitios de terraza en función de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón.
- a) densidad de carga total en HClO_4 0.1 M
 - b) densidad de carga total en H_2SO_4 0.5 M
 - c) relación teórica para $\text{Pt(S)}[(n-1)(111)\times(110)]$
 - d,e) densidad de carga de los estados habituales en HClO_4 0.1 M antes (d) y después (e) de la corrección de doble capa. La línea continua representa los $2/3$ de (c).

III.4.1. DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE SITIOS DE ESCALON.

La similitud de los voltamogramas obtenidos en disoluciones de ácido sulfúrico y ácido perclórico entre 0.055 y 0.3 V sugiere que la contribución de los sitios de escalón en esta zona de potenciales puede determinarse de forma similar en ambos casos. Así, Q_s^{ex} se ha determinado a partir del área medida bajo el conjunto de picos centrados entre 0.110 y 0.2 V. Estos se han separado de los estados correspondientes a la adsorción sobre las terrazas y de la contribución de la doble capa tal y como se mostraba en la figura III.13. Los valores resultantes se han representado en la figura III.33 junto a los obtenidos para cada superficie en H_2SO_4 0.5 M. Puede constatarse en esta representación que los valores de Q_s^{ex} determinados en $HClO_4$ coinciden, dentro del error experimental, con los obtenidos en medio sulfúrico. En ambos casos, los valores experimentales se ajustan a los predichos por el modelo de esferas duras para la transferencia de un electrón por sitio de escalón (línea continua, relación III.2).

Este resultado corrobora el carácter intrínseco a la superficie de los valores de Q_s^{ex} . Esta cantidad puede utilizarse como medida de la densidad de sitios de escalón existentes en las superficies de platino del tipo n(111)x(111) independientemente de las condiciones de adsorción específica del anión bisulfato. La coincidencia de los valores obtenidos en condiciones de adsorción específica diferente parece eliminar la posibilidad de que exista una contribución de la adsorción de aniones del electrolito a la transferencia de carga asociada a los sitios de escalón. Las condiciones de adsorción específica de aniones afectan a la estructura fina de este estado de adsorción pero no alteran ni su población ni de manera importante, la energía de adsorción de la especie correspondiente. Al igual que en medio sulfúrico, el valor de un electrón intercambiado por átomo de platino sugiere la adsorción de hidrógeno sobre los sitios de escalón entre 0.1 y 0.2 V.

III.4.2. ANALISIS DE LOS ESTADOS DE ADSORCION CORRESPONDIENTES A LAS TERRAZAS (111).

La densidad de carga asociada al total de las especies adsorbidas sobre las terrazas está incluida en la diferencia entre los valores de $Q_{(hkl)}^{ex}$ medidos entre 0.055 y 0.88 V y los valores de Q_s^{ex} correspondientes. A esta diferencia la denominaremos Q_t^{ex} para utilizar la notación definida en la relación (III.14). Los valores así obtenidos se han representado en la curva a de la figura III.34 en función de Q_s^{ex} . Los puntos experimentales representados en la curva b de la misma figura corresponden a los valores de Q_t^{ex} obtenidos entre 0.055 y 0.755 V en H_2SO_4 0.5 M para cada una de las superficies.

La línea definida por los valores correspondientes a las superficies con $n \geq 12$ en la curva a es prácticamente paralela a la línea c. Esta corresponde a los valores de Q_t para la configuración $(n-1)(111) \times (110)$ de la superficie (relación III.5). Sin embargo, los valores de Q_t^{ex} obtenidos en $HClO_4$ 0.1 M son significativamente mayores que los obtenidos en medio sulfúrico. Esta diferencia se produce en sentido contrario al grado de adsorción específica de los aniones bisulfato y perclorato. La diferencia entre los valores de Q_t^{ex} se mantiene cuando los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M se integran exactamente en el mismo rango de potenciales que en medio perclórico. En el caso de Pt(111), los valores obtenidos entre 0.055 y 0.88 V son, respectivamente 295 y 320 $\mu C \cdot cm^{-2}$. Este resultado demuestra que la diferencia entre los valores de Q_t^{ex} representados en las curvas a y b de la figura III.34 no se debe, salvo en una pequeña parte, a la diferencia de la contribución de la doble capa que puede esperarse al integrar rangos de potencial diferentes.

Para la superficie Pt(111), que contiene una densidad despreciable de sitios de escalón, el valor de Q_t^{ex} obtenido en medio perclórico sugiere la adsorción de otra especie, además del hidrógeno, sobre las terrazas (111). Razonablemente, este mismo origen puede darse al exceso de carga adsorbida en $HClO_4$ 0.1 M sobre las superficies conteniendo

terrazas (111) anchas. La disminución de Q_t^{ex} entre Pt(111) y Pt(665) correspondería entonces a la disminución de la densidad superficial de sitios de terraza.

Los valores de Q_t^{ex} medidos en H_2SO_4 0.5 M (curva b) disminuyen monotonamente en todo el rango de densidades de sitios de escalón. Este comportamiento no es el mismo que el que puede observarse para los valores representados en la curva a para las superficies con $n < 12$. En este caso, la diferencia entre Q_t^{ex} (medida entre 0.055 y 0.88 V) y los valores de Q_t correspondientes a cada superficie (línea c) aumenta a medida que lo hace la densidad de sitios de escalón. Este aumento de Q_t^{ex} aparece al mismo tiempo que las corrientes entre 0.8 y 1.0 V se hacen cada vez más importantes (figuras III.31 y III.32). Este hecho permite pensar que ambos fenómenos están relacionados entre sí y ligados al aumento de la densidad de sitios de escalón.

El análisis separado de los estados de adsorción habituales sobre las terrazas (111) puede proporcionar datos adicionales para determinar la zona de potenciales en la que se adsorben las especies responsables de los valores anormalmente altos de Q_t^{ex} en $HClO_4$ 0.1 M. Los valores representados en la curva d de la figura III.34 corresponden a las cargas asociadas a la adsorción sobre los sitios de terraza entre 0.055 y 0.48 V. Estos valores no están corregidos de la contribución de doble capa. Al igual que los datos obtenidos en H_2SO_4 0.1 M (figura III.25), los puntos experimentales correspondientes a $n \geq 8$ definen una línea recta cuya pendiente (0.85) es aproximadamente 2/3 de la que corresponde a la variación de Q_t para $(n-1)(111)(110)$.

La corrección de doble capa entre 0.055 y 0.48 V en $HClO_4$ 0.1 M, deducida del comportamiento de Pt(111), es de $25 \mu C \cdot cm^{-2}$. Este valor de carga corresponde a una capacidad media de $59 \mu F \cdot cm^{-2}$. Este valor es prácticamente idéntico al obtenido en medio sulfúrico tal como puede esperarse de la ausencia de adsorción específica en esta zona de potenciales. Este resultado implica además que el exceso de carga que se refleja en el primer tramo de la curva a de la figura III.33 ($n \geq 12$)

corresponde a un proceso de adsorción que tiene lugar en la zona de los potenciales inhabituales.

Los valores obtenidos una vez corregida la contribución de la doble capa se representan en la curva e de la figura III.34. Al igual que en la curva c de la figura III.25, los valores corregidos de la doble capa se sitúan para $n \geq 8$ sobre la línea que corresponde a $2/3$ de Q_t . Para valores de n más pequeños, la proporción de carga adsorbida sobre las terrazas en la zona de potenciales habituales para la adsorción de hidrógeno aumenta progresivamente. Para Pt(331) que, según la configuración $(n-1)(111)x(110)$, contiene sólo un sitio de adsorción en las terrazas (111), el valor obtenido se sitúa sobre la curva c. Este comportamiento sugiere que, para esta orientación, el hidrógeno adsorbido en los sitios (111) lo hace entre 0.055 y 0.48 V. Por lo tanto, el total de la carga adsorbida sobre Pt(331) entre 0.5 y 0.88 V, incluida dentro del valor de Q_t^{ex} representado en la curva a, debe corresponder a la adsorción de otra especie. La importancia de esta contribución puede apreciarse claramente en la figura III.32. La misma conclusión puede extenderse al resto de las superficies con $n \leq 8$, para las que la carga adsorbida entre 0.48 y 0.88 V es siempre mayor a la observada en medio sulfúrico. Esta diferencia está determinada en su mayoría por una adsorción creciente de oxígeno sobre los sitios de escalón.

Del comportamiento de los valores representados en la curva a de la figura III.33 se deduce la imposibilidad de determinar directamente la densidad de sitios de terraza (111) a partir de los valores de Q_t^{ex} determinados en $HClO_4$ 0.1 M. Sin embargo, los resultados expuestos en esta sección permiten sacar ciertas conclusiones sobre la estructura de las superficies escalonadas estudiadas y el tipo de especies adsorbidas sobre ellas en este electrolito.

En primer lugar, los valores de Q_s^{ex} indican que la densidad experimental de sitios de escalón coinciden con la correspondiente a las superficies escalonadas regulares. Por otro lado, la variación con respecto a Q_s^{ex} de la carga correspondiente a la adsorción de especies

sobre las terrazas (111) entre 0.055 y 0.48 V (similar a la observada en medio sulfúrico) sugiere que tanto la simetría del sitio escalón como la distribución de los estados de adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111) son las mismas en ambos casos. Teniendo en cuenta que el tratamiento de la superficie es el mismo, la existencia de la misma distribución de sitios superficiales para las superficies Pt(S)[n(111)x(111)] en ambos electrolitos parece una hipótesis razonable.

El exceso de carga en los valores de Q_t^{ex} medidos en medio perclórico corresponden a la aparición en la zona de los estados inhabituales de dos procesos de adsorción que no tienen lugar en esta zona de potenciales en medio sulfúrico. Uno de ellos correspondería a la adsorción de oxígeno que se produce entre 0.8 y 1.0 V sobre los sitios de escalón. El segundo de ellos, ya presente sobre Pt(111), corresponde a la adsorción de otra terrazas (111) de una especie que no se adsorbe en medio sulfúrico. Con las experiencias que se presentan a continuación se intenta obtener más información sobre la naturaleza de la especie responsable de este último proceso.

III.4.3. REVISIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE Pt(111) EN MEDIO PERCLÓRICO : EFECTO DE LA ADICIÓN DE ANIONES ESPECIFICAMENTE ADSORBIDOS.

En la figura III.30 se encuentran representados los voltamogramas correspondientes a una superficie Pt(111) en una disolución de H_2SO_4 0.5 M y de HClO_4 0.1 M respectivamente. En los primeros trabajos en los que se analizó este tipo de voltamograma [58], la carga correspondiente a la transferencia de carga sobre la especie adsorbida se calculó suponiendo en cada medio que la corriente de carga de la doble capa era constante en todo el dominio de potenciales integrado. Así se admitió que la corriente de carga de la doble capa en H_2SO_4 0.5 M coincidía con la corriente medida entre 0.5 y 0.6 V, mientras que en HClO_4 0.1 M se consideró que era igual a la observada entre 0.4 y 0.5 V. Con estas correcciones, realizadas independientemente en cada electrolito, el valor de carga resultante era similar en ambos casos y cercanos a los $241 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondientes a una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre Pt(111) [1]. Este resultado fue la base de la asignación en ambos electrolitos del conjunto de estados habituales e inhabituales a la adsorción de hidrógeno sobre Pt(111).

La corrección de la contribución de la doble capa, realizada en estos primeros trabajos de una forma un tanto arbitraria, merece un poco más de atención. Los valores de $Q_{(hkl)}^{\text{ex}}$ medidos entre 0.055 y 0.88 V correspondientes a los voltamogramas representados en la figura III.30 son $320 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la disolución HClO_4 0.1 M y $295 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 0.5 M. Del estudio descrito en la sección III.3 se desprende que éste último valor no varía significativamente con la concentración de H_2SO_4 . Si se considera que estos valores corresponden solamente al conjunto de la carga necesaria para formar una monocapa de hidrógeno adsorbido y a la carga de la doble capa, ésta última equivaldría en cada caso a 79 y 54 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. Estos valores son significativamente diferentes y se encuentran invertidos con respecto a la adsorción específica los anión de estos electrolitos. La corrección de la doble capa de Pt(111) en HClO_4 0.1 M realizada en [58] parece por lo tanto sobreestimada. La variación en este medio de la corriente entre 0.4 y 0.6 V cuando al

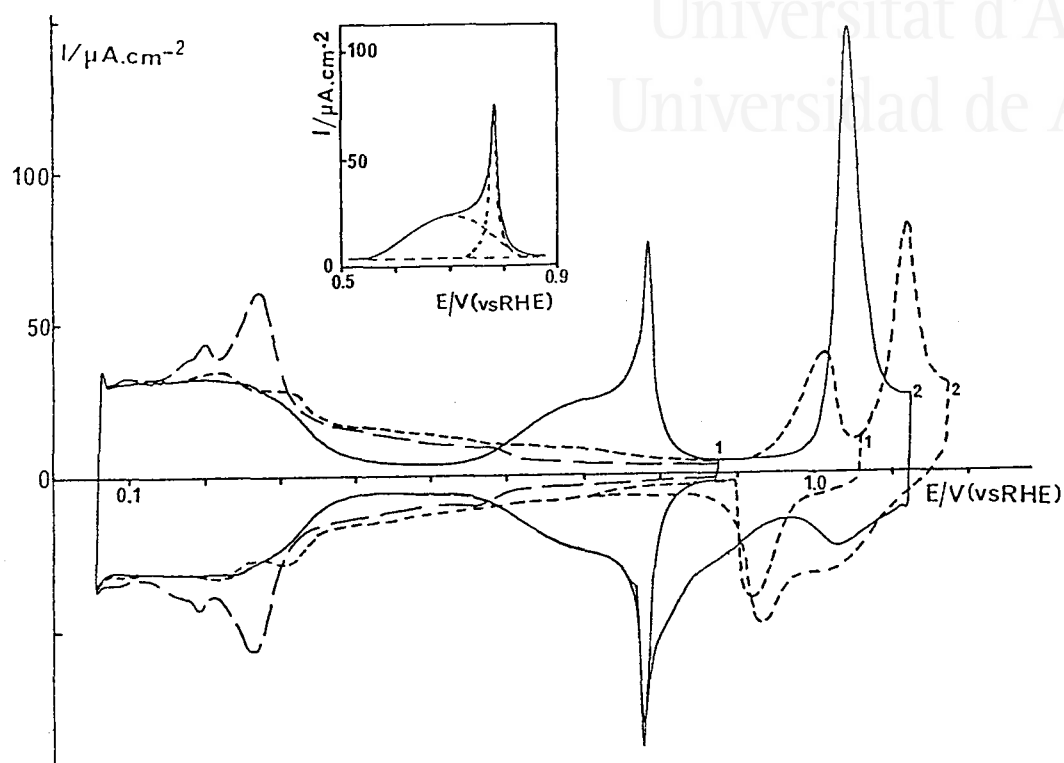
variar la densidad de sitios de escalón sobre la superficie (figura III.32) o cuando se disminuye la concentración de ácido perclórico [62] son indicios adicionales para pensar que en esta zona de potenciales existe algo más que la corriente de carga de la doble capa.

La diferencia de $25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre los valores de $Q^{\text{ex}}_{(\text{hkl})}$ en la figura III.30 no puede por lo tanto atribuirse a diferencias en la contribución de la corriente de carga de la doble capa. La adsorción de una nueva especie sobre las terrazas (111) debe estar en el origen del exceso de carga observado en medio perclórico para Pt(111) y las superficies escalonadas conteniendo terrazas anchas ($n \geq 12$). De los resultados discutidos en la sección anterior se deduce que esta especie se adsorbe en la superficie en la zona de potenciales entre 0.5 y 0.88 V. Una deconvolución del voltamograma en esta zona de potenciales, utilizando un método de análisis numérico [62,67], da lugar a la separación de dos estados de adsorción principales [62]. Uno de ellos ancho, centrado a 0.725 V y otro, más estrecho, centrado a 0.785 V. La carga correspondiente a cada uno de estos estados en el voltamograma deconvolucionado era de 84 y 22 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [62]. La deconvolución gráfica del voltamograma de un electrodo recién preparado (recuadro en la figura III.35) muestra un estado agudo a potenciales algo más positivos, 0.785 V, y cuya area corresponde a una carga de 30 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

El comportamiento del estado de adsorción a 0.785 V frente a la presencia de aniones específicamente adsorbidos puede dar una idea sobre la naturaleza de la especie responsable del mismo. Una primera indicación de este efecto la proporcionan los resultados publicados por MARKOVIC et al.[64]. Estos autores estudian el efecto de la presencia de pequeñas concentraciones de Cl^- sobre el comportamiento voltamétrico de Pt(111) en medio perclórico. En los voltamogramas presentados por estos autores puede observarse un desdoblamiento progresivo de los estados inhabituales a medida que la concentración de iones cloruro aumenta. Este comportamiento puede observarse igualmente en la figura III.35 donde se han representado los voltamogramas obtenidos en una disolución HClO_4 0.1 M a la que se ha añadido KCl en concentraciones 10^{-4} y 10^{-2} M. En estas condiciones, la carga adsorbida entre 0.6 y 0.88 V disminuye



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



III.35. Voltamogramas de Pt(111) en disoluciones HClO_4 0.1 M + x KCl con diferentes límites positivos para el barrido de potenciales.

(—) $x = 0$; (---) $x = 10^{-4}$ M ; (- - -) $x = 10^{-2}$ M

El recuadro muestra una deconvolución gráfica de los estados inhabituales en HClO_4 0.1 M

progresivamente, aumentando al mismo tiempo la adsorbida a potenciales menos positivos. La integración del voltamograma entre 0.055 y 0.88 V da un valor de Q_t^{ex} de $290 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ independiente de la concentración de iones cloruro entre 10^{-4} y 10^{-2} M. Este valor es muy similar al obtenido en medio sulfúrico y sugiere que el proceso responsable del exceso de carga en medio perclórico ha sido desplazado fuera del intervalo de potenciales integrado.

El aumento del límite positivo del barrido de potenciales hasta 1.16 V en la disolución conteniendo 10^{-4} M de iones cloruro permite observar dos estados de adsorción a 1.0 V y 1.12 V. El primero de estos picos es similar al observado a 0.76 V Ag/AgCl ($[\text{KCl}]=4$ M) por MARKOVIC et al.[64] en la misma disolución. El efecto de la concentración de iones cloruro sobre el potencial de pico sugiere que éste es el resultado del desplazamiento a potenciales más positivos del pico observado a 0.79 V en HClO_4 0.1 M. De la misma manera, el estado que aparece a 1.12 V en el voltamograma de la figura III.35 debe estar relacionado con el estado que aparece a 1.05 V en HClO_4 0.1 M.

La carga asociada al pico a 1.0 V en la figura III.35 es de $36 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este valor, similar al obtenido para el estado a 0.79 V tras la deconvolución de los estados inhabituales en ausencia de iones cloruro, corresponde a la diferencia entre los valores de carga medidos entre 0.055 y 0.88 V antes y después de la adición de los mismos respectivamente.

El desplazamiento en sentidos opuestos de los estados que aparecen en HClO_4 entre 0.5 y 0.88 V al añadir un anión que se adsorbe específicamente sugiere que estos estados corresponden a la adsorción de especies diferentes. El desplazamiento hacia potenciales menos positivos del estado inicialmente a 0.7 V es coherente con su asignación a la adsorción de hidrógeno tal y como se había propuesto inicialmente [58]. El desplazamiento hacia potenciales más positivos del pico a 0.785 V sería compatible con la adsorción de una especie oxigenada, responsable del exceso de carga medido en medio perclórico.

A una conclusión similar han llegado recientemente ZELENAY et al.[68] al comparar el efecto de la adición de iones sulfato sobre los voltamogramas de Pt(111) y Rh(111) en HClO_4 0.1 M. Para éste último, un par de picos reversibles a 0.4 V Ag/AgCl pueden considerarse equivalentes a los picos a 0.785 V característicos de Pt(111). Sin embargo no existe en el voltamograma de Rh(111) un estado equivalente al estado ancho a 0.7 V de Pt(111). La desaparición de los picos a 0.4 V Ag/AgCl y 0.785 V de los voltamogramas de Rh(111) y Pt(111) respectivamente al añadir iones sulfato en la disolución HClO_4 0.1 M está lógicamente ligada a la adsorción de iones (bi)sulfato sobre la superficie, proceso seguido radioquímicamente. Este comportamiento permite a ZELANAY et al.[68] asignar cada uno de estos dos estados a una primera etapa de oxidación de Rh(111) y Pt(111) en medio perclórico.

La asignación de los dos estados que constituyen los estados inhabituales de Pt(111) en medio perclórico a la adsorción de dos especies diferentes puede deducirse igualmente a partir del comportamiento de dos procesos sensibles a la presencia de hidrógeno adsorbido sobre la superficie. Este es el caso de la reducción de N_2O [69] y la generación del segundo armónico (SHG) [70]. En ambos casos, la señal sensible a la presencia de hidrógeno adsorbido en la superficie comienza a potenciales inmediatamente inferiores a 0.79 V. En el voltamograma de Pt(111) registrado en una disolución HClO_4 0.1 M saturada en N_2O , puede incluso observarse que el par de picos a 0.79 V aparecen inalterados.

En todo caso, estos resultados prueban que el proceso de adsorción-desorción a 0.785 V no está relacionado con el par de picos reversibles que aparecen a 0.45 V en el voltamograma de Pt(111) en una disolución H_2SO_4 0.5 M. En este electrolito, la especie adsorbida sobre la superficie es la misma en todo el rango de potenciales en el que aparecen los estados inhabituales. El pico a 0.45 V se ha relacionado con la aparición a ese potencial de una transición de fase que da lugar a un cambio brusco de los parámetros que definen la isoterma de adsorción de esta especie [59].

Una vez que se ha desplazado la especie responsable del par de picos a 0.785 V en HClO_4 0.1 M, la carga entre 0.055 y 0.88 V ($290\text{-}295 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) es prácticamente independiente de la naturaleza y concentración de los aniones estudiados. La corrección de doble capa deducida de los valores de carga total obtenidos en diferentes electrolitos ($49\text{-}54 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) es prácticamente la misma si el rango de potenciales integrado es lo suficientemente amplio para incluir toda la zona de adsorción del anión correspondiente, desde cero hasta su valor máximo para la concentración considerada. Una estimación de la adsorción de aniones diferentes puede deducirse a partir de las curvas de capacidad diferencial efectuadas sobre un electrodo de oro policristalino [13]. Integrando estas curvas en el mismo rango de potenciales que el utilizado para los voltamogramas de la figura III.35, los valores de carga obtenidos son 46 y $53 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en presencia de iones Cl^- e I^- respectivamente. Estos valores son similares a los mencionados anteriormente para Pt(111).

III.4.4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO.

En la figura III.32 puede verse el efecto de densidades crecientes de sitios de escalón sobre el comportamiento voltamétrico de la serie de superficies $Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]$ en las zonas de adsorción de hidrógeno y oxígeno. En esta figura se han representado los voltamogramas estacionarios entre 0.055 y 0.88 V así como el primer barrido positivo entre 0.88 y 1.12 V.

Como hemos comentado anteriormente, esta última zona de potenciales se caracteriza en el caso de Pt(111) por la presencia de un pico agudo a 1.06 V y una zona plana y de baja densidad de corriente entre 0.88 y 0.98 V. Este perfil evoluciona paralelamente a la aparición del estado a 0.110 V y a la disminución de los estados inhabituales que tienen lugar a medida que la densidad de sitios de escalón aumenta. Esta evolución comporta una disminución paulatina del pico a 1.06 V y un aumento considerable de la corriente entre 0.88 y 1.0 V. Este comportamiento puede asociarse a un aumento de la adsorción de oxígeno sobre sitios de escalón (110) a medida que la densidad de éstos últimos aumenta. Al mismo tiempo se observa la disminución de los picos, a 0.78 y 1.06 V, que corresponden a la adsorción de oxígeno sobre las terrazas (111). Este comportamiento, combinado con el observado en medio sulfúrico (figura III.28), puede utilizarse como criterio para determinar la presencia de escalones sobre una superficie de platino.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.5. BIBLIOGRAFIA.

1. W.P.ELLIS y R.L.SCHWOEBEL. Surf.Sci.11(1968)82
2. M.HENZLER. Surf.Sci.19(1970)159
3. G.E.RHEAD. Surf.Sci.68(1977)20
4. H.WAGNER en "Solid surface Physics", G.Höhler Ed. Springer Tracts in Modern Physics, Vol.85. Springer. Berlin-Heidelger (1979), p.151, y referencias citadas en este trabajo.
5. T.M.FRENCH, A.E.MORGAN y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.22(1970)486
6. R.PARSONS y G.RITZOULIS. Surf.Sci.?
7. B.LANG, R.W.JOYNER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.30(1972)440
8. D.W.BLAKELY y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.65(1977)419
9. B.LANG, R.W.JOYNER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.30(1972)454
10. G.COMSA, G.MECHTERSHEIMER y B.POELSEMA. Surf.Sci.119(1982)159
11. G.COMSA, G.MECHTERSHEIMER y B.POELSEMA. Surf.Sci.119(1982)172
12. G.COMSA, G.MECHTERSHEIMER y B.POELSEMA. Surf.Sci.97(1980)L297
13. B.LANG. Surf.Sci.53(1975)317
14. R.SMOLUCHOWSKI. Phys.Rev.60(1941)661 , citado por [15],[16]
15. J.BENARD (Editor), "Adsorption on Metal Surfaces". Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.13. Elsevier Scientific Publishing. Amsterdam.(1983)
16. K.WANDELT. Surf.Sci.251/252(1991)387
17. K.BESOCKE, B.KRAHL-URBAN y H.WAGNER. Surf.Sci.68(1977)39
18. P.N.ROSS. J.Chim.Phys. (en prensa)
19. J.C.RIVIERE en "Solid State Surface Science", Vol.1. Editor, Mino Green. Marcel Dekker, New York (1969). Capítulo 4.
20. J.KÜPPERS, K.WANDELT y G.ERTL. Phys.Rev.Lett.43(1979)928
21. J.HULSE, J.KÜPPERS, K.WANDELT y G.ERTL. Appl.Surf.Sci.6(1980)453
22. S.DAISER y K.WANDELT. Surf.Sci.128(1983)L213
23. M.ALNOT, J.J.EHRHARDT y J.A.BARNARD. Surf.Sci.208(1989)285
24. T.ENGEL y G.ERTL en "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4. D.A.King y D.P.Woodruff Ed. Elsevier, Amsterdam (1982), capítulo 6.
25. S.L.BERNASECK y G.A.SOMORJAI. J.Chem.Phys.62(1975)3149
26. M.SALMERON, R.J.GALE y G.A.SOMORJAI. J.Chem.Phys.70(1979)2807
27. M.SALMERON, R.J.GALE y G.A.SOMORJAI. J.Chem.Phys.67(1977)5324
28. K.CHRISTMAN y G.ERTL. Surf.Sci.60(1976)365
29. K.CHRISTMAN, G.ERTL y T.PIGNET. Surf.Sci.54(1976)365
30. D.M.COLLINS y W.E.SPICER. Surf.Sci.69(1977)114
31. J.C.P.MIGNOLET. J.Chem.Phys.54(1957)19
32. A.M.BARO y H.IBACH. Surf.Sci.92(1980)237
33. D.M.COLLINS y W.E.SPICER. Surf.Sci.69(1977)85
34. B.POELSEMA, G.MECHTERSHEIMER y G.COMSA. Surf.Sci.111(1981)519
35. B.POELSEMA, R.L.PALMER, G.MECHTERSHEIMER y G.COMSA Surf.Sci.117(1982)60
36. B.POELSEMA y G.COMSA in "Scattering of thermal atoms from disordered surfaces". Springer Tracts in Modern Physics. Springer, Berlin (1989); citado en [38].
37. K.VERHEIJ, B.POELSEMA y G.COMSA. Surf.Sci.162(1985)858
38. H.P.KAUKONEN y R.M.NIEMEN. Surf.Sci.247(1991)43

39. K.SCHWAHA y E.BECHTOLD. Surf.Sci.65(1977)277
40. H.HOPSTER, H.IBACH y G.COMSA. J.Catal.46(1977)37
41. F.P.NETZER y R.A.WILLE. Surf.Sci.74(1978)547
42. J.L.GLAND y V.N.KORCHACK. Surf.Sci.75(1978)733
43. M.SALMERON, L.BREWER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.112(1981)207
44. G.ERTL, M.NEUMANN y K.M.STREIT. Surf.Sci.64(1977)393
45. B.E.NIEUWENHUYS. Surf.Sci.105(1981)505
46. X.D.Q.LI y R.VANSELOW. Surf.Sci.236(1990)L369
47. B.POELSEMA, R.L.PALMER y G.COMSA. Surf.Sci.123(1982)152
48. G.ALLAN. Surf.Sci.89(1979)142
49. R.R.ADZIC, A.V.TRIPKOVIC y V.B.VESOVIC.
J.Electroanal.Chem.204(1986)329
50. J.CLAVILIER, D.ARMAND, S.G.SUN y M.PETIT
J.Electroanal.Chem.205(1986)267
51. D.ARMAND y J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.263(1989)109
52. S.MOTTO y N.FURUYA. Ber.Bunsenges.Phys.Chem.91(1987)457
53. J.CLAVILIER, D.ARMAND y B.L.WU.
J.Electroanal.Chem.135(1982)159
54. P.N.ROSS. J.Chim.Phys. (en prensa)
55. J.CLAVILIER, R.FAURE, G.GUINET y R.DURAND.
J.Electroanal.Chem.107(1980)205
56. S.MOTOO y N.FURUYA. J.Electroanal.Chem.172(1984)339
57. D.ABERDAM, R.DURAND, R.FAURE y F.EL OMAR.
Surf.Sci.171(1986)303
58. J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.107(1980)211
59. J.CLAVILIER, J.P.GANON y M.PETIT.
J.Electroanal.Chem.265(1989)231
60. E.K.KRAUSKOPF, L.M.RICE y A.WIECKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.244(1988)347
61. P.W.FAGUY, N.MARKOVIC, R.R.ADZIC, C.A.FIERRO y E.B.YEAGER.
J.Electroanal.Chem.289(1990)245
62. D.ARMAND. Tesis Doctoral. Universidad de París VI. (1986)
63. K.AL JAAF-GOLZE, D.M.KOLB y D.SCHERSON
J.Electroanal.Chem.200(1986)353
64. N.MARKOVIC, M.HANSON, G.McDOUGALL y E.YEAGER.
J.Electroanal.Chem.214(1986)555
65. L.M.RICE, E.K.KRAUSKOPF y A.WIECKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.239(1988)413
66. D.ARMAND y J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.270(1989)331
67. D.ARMAND y J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.225(1987)251
68. P.ZELANAY, G.HORANYI, C.K.RHEE y A.WIECKOWSKI
J.Electroanal.Chem.300(1991)499
69. H.EBERT, R.PARSONS, G.RITZOULIS y T.VANDERNOOT
J.Electroanal.Chem.264(1989)181
70. M.L.LYNCH y R.M.CORN. J.Phys.Chem.92(1988)5796
71. J.CLAVILIER y NGUYEN VAN HUONG.
J.Electroanal.Chem.41(1973)193



IV. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA [011].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.1. Revisión de resultados en fase gaseosa.

- IV.1.1. Estructura y estabilidad de las superficies.
- IV.1.2. Estudio de la adsorción de hidrógeno.
- IV.1.3. Estudio de la adsorción de oxígeno.
- IV.1.4. Estudio de la adsorción de CO.
- IV.1.5. Adsorción de otras especies.
- IV.1.6. Conclusiones.

IV.2. Descripción del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(100)].

IV.3. Resultados electroquímicos.

- IV.3.1. Determinación de las condiciones de enfriamiento para la obtención de superficies ordenadas.
- IV.3.2. Análisis de la distribución de los estados de adsorción.
 - IV.3.2.1. Disoluciones de ácido sulfúrico.
 - IV.3.2.2. Disoluciones de ácido perclórico.
- IV.3.3. Determinación de la densidad de sitios superficiales.
 - IV.3.3.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.
 - IV.3.3.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.
- IV.3.4. Análisis de la distribución y de la estructura fina de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre las terrazas (111).
- IV.3.5. Estudio de la adsorción electroquímica de oxígeno.

IV.4. Bibliografía.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.1. REVISION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN FASE GASEOSA CON SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $[0\bar{1}1]$.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.1. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LAS SUPERFICIES.

La estructura en vacío y en presencia de diferentes adsorbatos de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ ha sido determinada por diferentes autores utilizando principalmente la difracción de electrones lentos [1-9]. El diagrama obtenido para la superficie recocida y limpia corresponde para todas las orientaciones estudiadas a la estructura formada por una disposición regular de escalones monoatómicos $n(111) \times (100)$. En la mayoría de los casos, esta estructura es estable en vacío hasta 1500 K [1-3].

Sólo dos casos de inestabilidad en vacío de la estructura con escalones monoatómicos han sido descritos en la literatura. El primero de ellos es el facetado de Pt(533) descrito por BARON et al. [2]. Según estos autores una superficie con esta orientación faceta en vacío a 1200 K de manera similar a como lo hace a temperaturas más bajas (570-770 K) en presencia de hidrocarburos. En ambos casos se observa la reaparición del diagrama LEED correspondiente a la estructura $4(111) \times (100)$ cuando la superficie se calienta en atmósfera de oxígeno a 1070-1170 K y luego en vacío a 970 K para eliminar el oxígeno adsorbido [2].

El segundo caso de inestabilidad en vacío de una superficie vecinal de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ es el de la orientación (955) descrito por BLAKELY y SOMORJAI [3]. Esta superficie, tallada a 17° de Pt(111), posee una orientación intermedia entre la correspondiente a Pt(533) ($n=4$) y Pt(211) ($n=3$). A temperaturas superiores a 1070 K la superficie faceta reversiblemente, pasando de una estructura con escalones monoatómicos a una estructura que presenta facetas de aproximadamente 25 Å de anchura y de orientación (533) y (211). El resto de las superficies estudiadas por

BLAKELY y SOMORJAI [3] en esta zona presentan una estructura $n(111) \times (100)$ estable con valores de $n = 25, 9, 6, 3$ y 2 .

Diferentes transformaciones del diagrama LEED correspondiente a la estructura $n(111) \times (100)$ han sido detectadas cuando la superficie se calienta en presencia de oxígeno [3-6]. LANG et al.[4] señalan que el doblete del diagrama de difracción característico de la estructura escalonada regular de Pt(755) se hace más difuso cuando esta superficie se calienta durante 15 minutos a 1070 K en presencia de 10^{-6} Torr de oxígeno y se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente en la misma atmósfera. LANG et al.[4] relacionan esta transformación del diagrama de difracción de electrones con un desorden de la estructura escalonada. El mismo comportamiento es descrito por BLAKELY y SOMORJAI [3] para Pt(755) y Pt(544). Estos autores señalan sin embargo la estabilidad de la estructura regular de Pt(211) y Pt(311) en las mismas condiciones experimentales.

Una transformación diferente de la estructura de Pt(755) en presencia de oxígeno ha sido descrita por MAIRE et al.[5-6]. Estos autores observan una disminución de la separación entre las señales del doblete en el diagrama LEED cuando se calienta esta superficie entre 300-1070 K en una atmósfera de 10^{-9} - 10^{-6} Torr de oxígeno. Este comportamiento corresponde a un aumento de la dimensiones de las terrazas. En la figura IV.1 se reproduce la evolución de la periodicidad de los escalones con la temperatura a 10^{-6} Torr de O_2 . Este comportamiento, que refleja la dependencia con la temperatura de la adsorción de oxígeno, muestra claramente el papel de éste último en la estabilización de la estructura Pt(S)[12(111) \times 2(100)] [6].

Diversos fenómenos de facetado han sido observados en presencia de una monocapa de carbón [3,4,7]. LANG et al.[4] y LANG [7] describen la transformación de la estructura escalonada regular de Pt(755) cuando esta superficie se calienta en presencia de etileno. LANG [7] detecta en estas condiciones la formación de escalones multiatómicos a partir de 620 K y la aparición de facetas (211), (311) y (331) a partir de 770-870 K. La estructura Pt(S)[6(111) \times (100)] se recupera si se elimina el



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

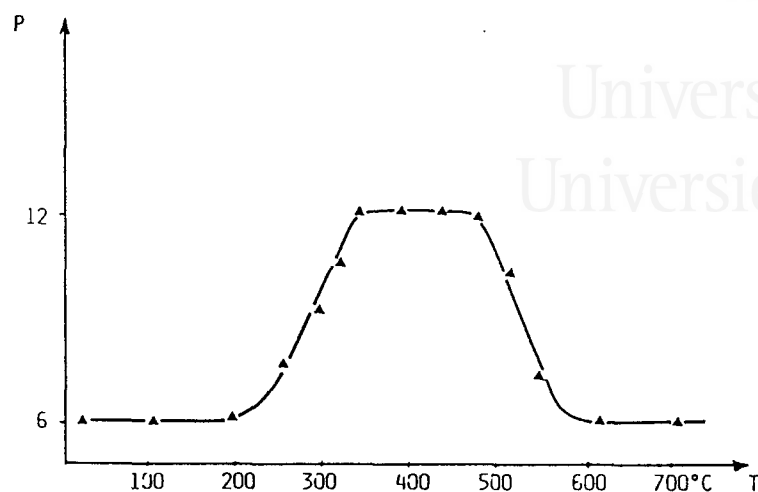


Fig. 2. Change of the step periodicity versus temperature on Pt[6(111) x (100)] under oxygen exposure: $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr; P = periodicity.

IV.1. (tomada de la referencia [6])

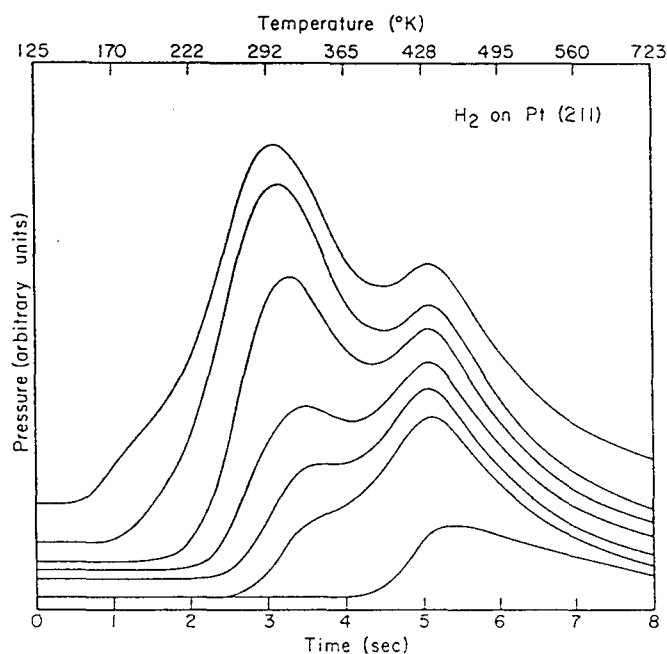


Fig. 4. Hydrogen desorption spectra from Pt (211) obtained as a function of increasing exposure. Curves are translated vertically for clarity.

IV.2. (tomada de la referencia [12])

carbono adsorbido calentando la superficie en presencia de oxígeno [3]. Este comportamiento es confirmado por BLAKELY y SOMORJAI [3] tras formar una monocapa de grafito calentando la superficie en presencia de benceno. Las facetas observadas en estas condiciones sobre Pt(755) tienen la orientación (211) y (544). Estos autores destacan la estabilidad en presencia de una monocapa de carbono de la estructura superficial de Pt(211) = 3(111)x(100), y de Pt(544), superficie para la cual la anchura de las terrazas (111) coincide con la dimensión de la celdilla hexagonal del grafito [3]. De la estabilidad de las superficies Pt(544) y Pt(111) recubiertas de grafito, BLAKELY y SOMORJAI deducen la estabilidad en las mismas condiciones de las superficies con terrazas (111) de más de 9 filas de átomos [3].

Otro caso de transformación de la estructura con escalones monoatómicos de Pt(755) ha sido descrito por LANZILLOTTO y BERNASECK [8] en presencia de azufre. Estos autores señalan la aparición de estructuras Pt(S)[12(111)x2(100)]-S o Pt(S)[6n(111)xn(100)]-S (con $n \geq 3$) según el rango de temperatura y recubrimiento en azufre. La formación de escalones múltiples es asociada en este trabajo a la adsorción preferente de azufre en los sitios de escalón. Por otro lado, este estudio sistemático permite relacionar con la adsorción de azufre los resultados presentados anteriormente por GARIN et al.[9]. Estos autores señalaban la aparición de una estructura con escalones biatómicos al estudiar la adsorción de hidrógeno sobre Pt(755) a 620 K y una atmósfera de presión. El análisis del espectro AES obtenido en estas condiciones revelaba la presencia de hasta 1/4 de monocapa de azufre [9].

IV.1.2. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO.

La adsorción de hidrógeno sobre Pt(755) ha sido estudiada por diferentes autores [4,10,11]. Los resultados descritos en estos trabajos, en los que se comparaba el comportamiento de Pt(755) con el de Pt(111) y superficies escalonadas $n(111) \times (111)$, se han comentado en la sección III.1. La principal consecuencia que se deduce de estos trabajos es la asociación entre la presencia de escalones en la superficie y la aparición de estados de desorción de hidrógeno a temperaturas superiores que en el caso de Pt(111).

Otra superficie del tipo Pt(S)[$n(111) \times (100)$] sobre la que se ha estudiado la adsorción de hidrógeno es Pt(211). LU y RYE [12] señalan un mayor coeficiente de sticking para la adsorción de hidrógeno sobre esta superficie que sobre Pt(111). Al mismo tiempo observan una mayor actividad para la reacción de equilibrado $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ sobre Pt(211). En la figura IV.2 se reproduce los espectros de desorción térmica obtenidos por estos autores para exposiciones en hidrógeno crecientes. El estado de desorción a aproximadamente 430 K, y que aparece a exposiciones menores, es uno de los estados que pueden observarse con una superficie Pt(100). El otro estado de desorción, cuyo máximo varía de 365 y 290 K al aumentar el recubrimiento, coincide con el estado característico de Pt(111). Este comportamiento sugiere la asignación de los estados de desorción a alta y baja temperatura respectivamente a la desorción del hidrógeno adsorbido sobre los escalones (100) y las terrazas (111) existentes en la estructura $3(111) \times (100)$ de Pt(211). Además, el espectro de desorción característico de la superficie Pt(211) saturada en hidrógeno coincide prácticamente con el obtenido tras combinar los espectros de Pt(111) y Pt(100) en la proporción 2:1 que corresponde a la densidad superficial de cada tipo de sitio sobre Pt(211) [12].

IV.1.3. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE OXÍGENO.

Al estudiar la evolución del diagrama LEED de Pt(755) en presencia de 3×10^{-8} Torr de O_2 a temperatura ambiente, LANG et al.[4] señalan la aparición de una estructura Pt(S)[6(111)x(100)]-2(1d)-O tras aproximadamente 30 s de exposición. Esta estructura corresponde a la adsorción de un átomo de oxígeno sobre uno de cada dos átomos de escalón. Cabe recordar que en estas condiciones una superficie Pt(111) no adsorbe prácticamente oxígeno. El recubrimiento en oxígeno alcanzado en estas condiciones no es suficiente para provocar la perturbación de los escalones (100) observada por estos mismos autores tras exposiciones mayores a temperaturas más elevadas.

La obtención para una superficie Pt(755) de recubrimientos en oxígeno mayores que los obtenidos con Pt(111) en las mismas condiciones se deduce de la comparación de los respectivos espectros de desorción térmica obtenidos por COLLINS y SPICER [10]. Tras determinar el recubrimiento en oxígeno a partir del espectro AES, MAIRE et al [5,6] alcanzan una conclusión similar a presiones bajas (10^{-8} - 10^{-6} Torr). A presiones altas (5-10 Torr) los recubrimientos obtenidos son similares para las dos orientaciones [5].

LEGARE et al.[13] han estudiado a exposiciones elevadas (1.3×10^{-2} Pa.s) la interacción entre el oxígeno y las superficies Pt(111) y Pt(755) utilizando la fotoemisión de rayos X proporcionados por un sincrotrón o por una fuente de rayos X convencional. La diferente penetración de estos dos tipos de radiación (3 y 15 Å respectivamente) permite distinguir entre los fenómenos superficiales y los que tienen lugar en las capas inferiores de átomos. De esta manera se detecta con Pt(755) la aparición de enlaces Pt-O en las capas inferiores de átomos mientras que con Pt(111) éstos están confinados a la capa de átomos superficiales. Los autores concluyen que la presencia de escalones (100) sobre Pt(755) favorece la inserción de oxígeno dando lugar a la formación de un óxido de platino en las capas inferiores.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

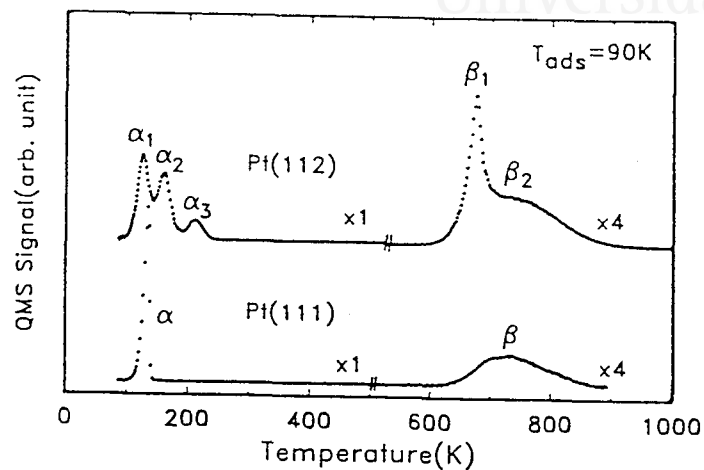


Fig. 1. Comparison of O_2 temperature programmed desorption from Pt(111) and Pt(112). O_2 exposure = 5.8×10^{15} molecules/cm² for Pt(111) and 8.9×10^{15} molecules/cm² for Pt(112). $dT/dt = 2$ K/s.

IV.3. (tomada de la referencia [14])

SIDDIQUI et al.[14] han estudiado la adsorción de moléculas de oxígeno sobre Pt(211). En la figura IV.3 se reproducen los espectros de desorción térmica obtenidos con Pt(211) y Pt(111) tras adsorción a 90 K. Los estados de desorción entre 100 y 225 K corresponden a la desorción del oxígeno molecular adsorbido sobre la superficie mientras que los estados situados entre 600 y 900 K se deben a la recombinación a alta temperatura de oxígeno atómico. Esta asignación se basa en la observación de que en los estados a baja temperatura no se detecta la desorción de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ tras exponer el cristal a una mezcla de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$. Un intercambio completo entre los dos isótopos se produce para los estados a alta temperatura. La comparación de los espectros de Pt(211) y Pt(111) en la figura IV.3 sugiere a SIDDIQUI et al.[14] que los estados α_1 , α_2 y α_3 corresponden al oxígeno molecular adsorbido respectivamente sobre los tres tipos de átomos superficiales (con número de coordinación 7, 9 y 10) de Pt(211). A cada uno de ellos corresponde una energía de adsorción de 32, 41 y 55 kJ/mol respectivamente. Por otro lado, experiencias de adsorción consecutiva de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$, o viceversa, prueban que a la temperatura de desorción no se producen intercambios entre las especies adsorbidas sobre cada tipo de sitio.

IV.1.3. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CO.

El monóxido de carbono es el adsorbato estudiado sobre un mayor número de superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$. En efecto, la adsorción de CO ha sido estudiada sobre Pt(544) [15], Pt(755) [10,11,16], Pt(533) [17-20] y Pt(211) [21,22].

Los espectros de desorción térmica obtenidos con estas orientaciones se reproducen en las figuras IV.4, 5, 6 y 7. El espectro de desorción de Pt(755) obtenido por LANZILLOTTO y BERNASECK [16] (figura IV.5) puede compararse al obtenido por COLLINS y SPICER [10] (figura III.9 B). En todos los casos, la adsorción de CO a baja exposición da lugar a un estado de desorción situado a una temperatura, entre 500 y 550 K, que no varía apreciablemente con el recubrimiento. A exposiciones mayores se observa la aparición de otro estado de desorción cuya temperatura varía aproximadamente de 450 a 350 K a medida que el recubrimiento aumenta. Estos estados han sido asignados respectivamente a la desorción del CO adsorbido sobre los sitios de terraza y de escalón. De la figura IV.4 a la figura IV.7 puede comprobarse que la población del estado de desorción a alta temperatura es cada vez más importante a medida que la densidad de sitios de escalón aumenta. Sin embargo, sólo en el caso de la superficie Pt(211), estudiada por SIDDIQUI et al. [21], se especifica que el recubrimiento correspondiente a la saturación del estado a alta temperatura ($0.26 < \theta_{CO} < 0.32$) coincide razonablemente con la densidad de sitios de escalón existentes en la superficie.

En algunos de los estudios realizados, el espectro de desorción térmica de CO refleja la adsorción selectiva o las reconstrucciones de la superficie inducidas por ciertos adsorbatos. El primer caso corresponde a la curva b de la figura IV.4 publicada por GDOWSKI y MADIX [15]. La adsorción preferente de S sobre los sitios de escalón de Pt(544) se traduce en la desaparición del estado correspondiente al CO adsorbido sobre los sitios de escalón. Un resultado similar ha sido obtenido por LANZILLOTTO y BERNASEK [16] con Pt(755) en las condiciones

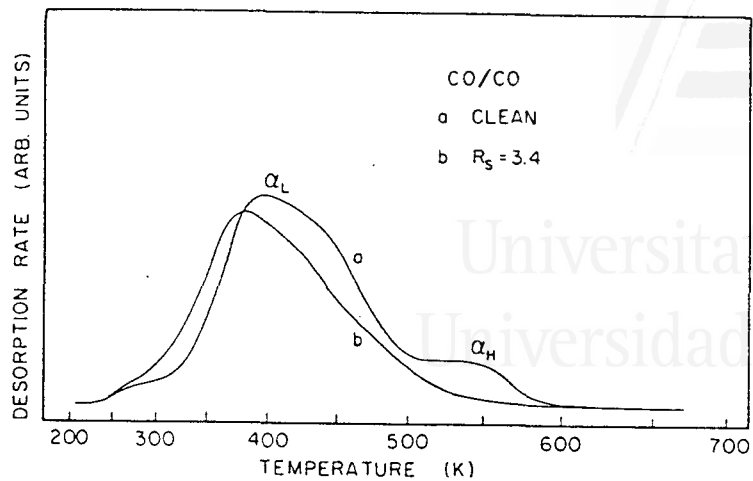


Fig. 1. Saturation CO desorption spectrum on Pt(S)-[9(111) × (100)] from (a) the clean surface and (b) a sulfur covered surface with $R_s = 3.4$. The adsorption temperature was 205 K and the heating rate was 20 K/s.

IV.4. (tomada de la referencia [15])

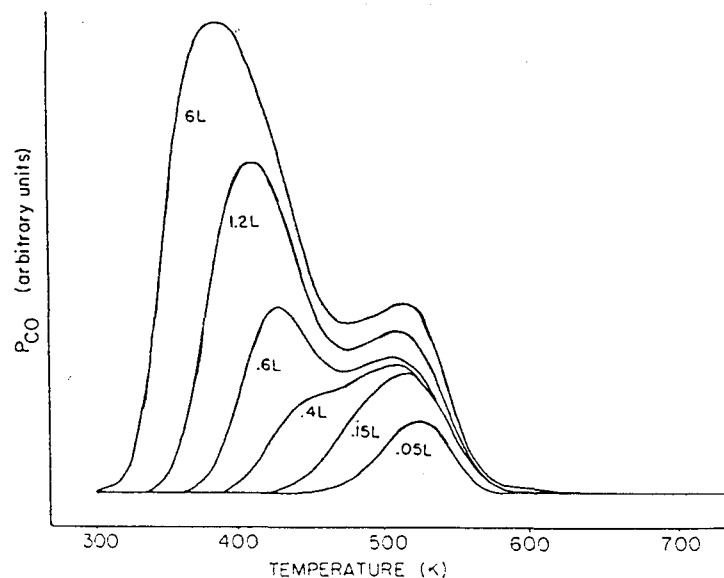


Fig. 1. Thermal desorption spectra of CO from the Pt(S)-[6(111) × (100)] surface (increasing θ_{CO}).

IV.5. (tomada de la referencia [16])



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.6A. (Tomada de la referencia [17])

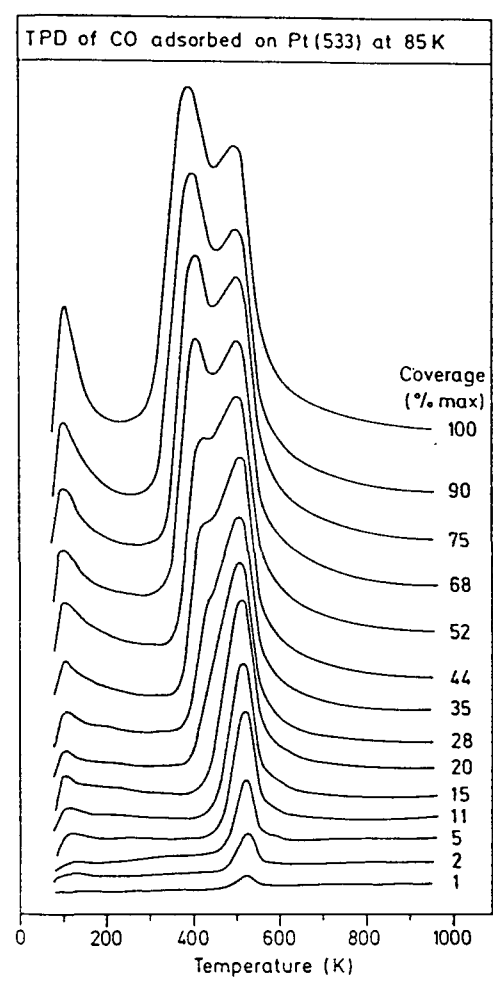
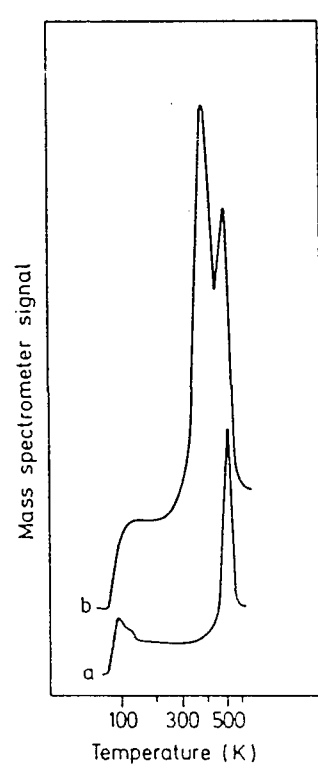


Fig. 2. Thermal desorption spectra for CO/Pt(533) after adsorption at 85 K.



VI.6B. (Tomada de la referencia [19])

Fig. 2. Temperature-programmed desorption spectra following CO adsorption on Pt(533) at 80 K: (a) 0.06 L exposure and (b) 4.0 L exposure (1 L = 10^{-6} Torr s).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

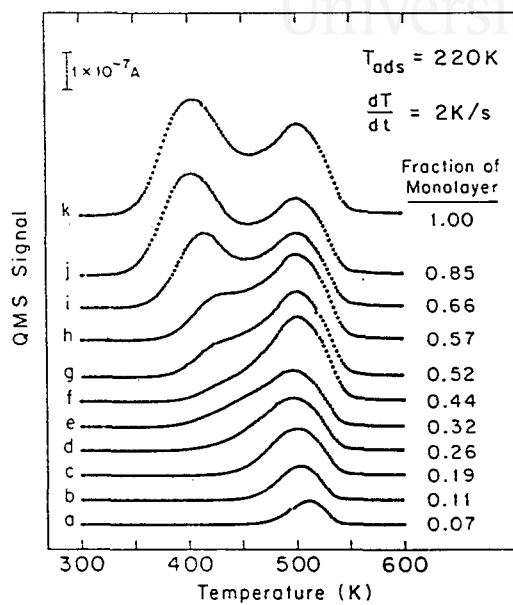


Fig. 1. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ temperature programmed desorption from Pt(112) for increasing exposures.

IV.7. (tomada de la referencia [21])

IV.8B. (tomada de la referencia [20])

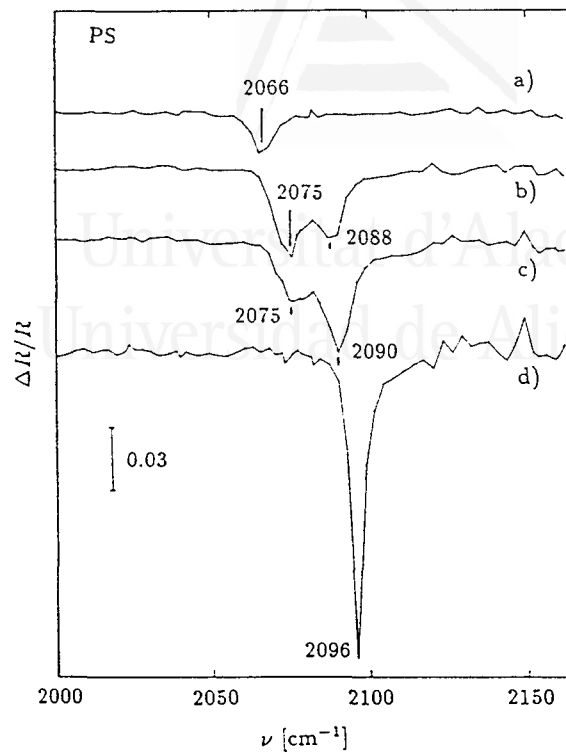


Fig. 3. Vibrational spectra of CO on Pt(335) at 300 K obtained using polarization modulation spectroscopy. The relative CO exposures [19] were 1, 7.5, 10, and 50 for spectra a–d, respectively. The corresponding relative CO coverages were 0.09, 0.80, 0.87, and 1.0, respectively, from table 1. Data in 1.5 cm^{-1} intervals are displayed as a single point.

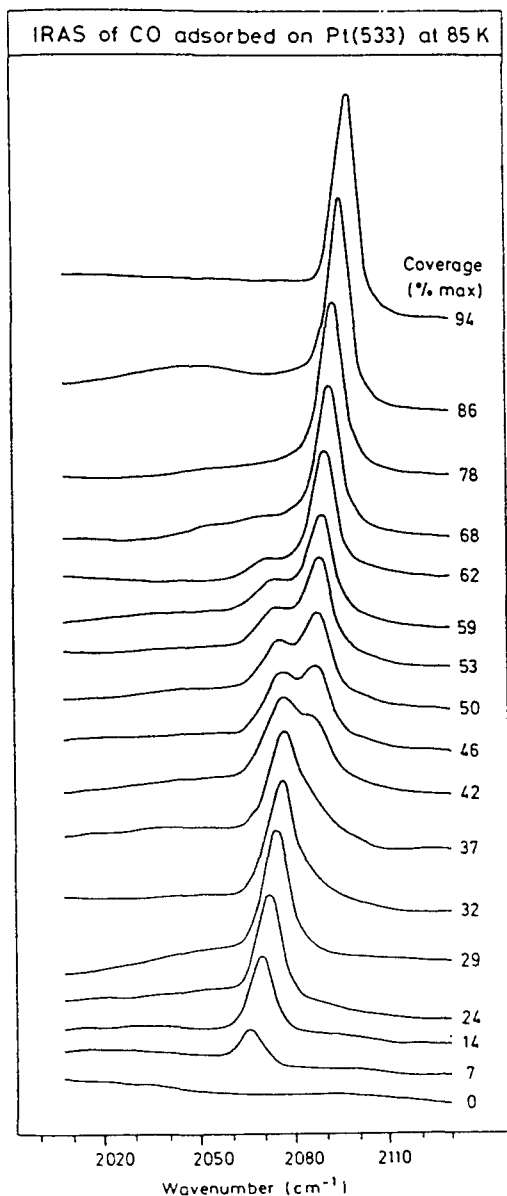


Fig. 4. Infrared reflection-absorption spectra in the C–O stretch region from the system CO/Pt(533) as a function of increasing relative coverage.

IV.8A. (tomada de la referencia [17])

de recubrimiento en azufre en las que se mantiene la estructura con escalones monoatómicos. Cuando se alcanzan recubrimientos que inducen la aparición de estructuras $Pt(S)[6n(111)xn(100)]$, estos autores observan la aparición de un tercer estado de desorción que relacionan con el CO adsorbido sobre los sitios (100) situados en la parte superior del escalón multiatómico.

La adsorción secuencial de CO sobre los sitios de escalón y de terraza de una superficie $Pt(S)[n(111)x(100)]$ puede seguirse a partir de la evolución del espectro de vibración de CO con el recubrimiento. HAYDEN et al.[17] han realizado este tipo de estudio a 90 K con Pt(553). Los espectros IRAS recogidos en la figura IV.8 A se han registrado tras adsorber CO en las mismas condiciones que las utilizadas para realizar las experiencias de desorción térmica programada de la figura IV.6 A. La aparición de una banda de absorción a 2067 cm^{-1} , que crece con el recubrimiento hasta $0.3 \Theta_{\text{max}}$, puede asociarse a la adsorción de CO sobre los sitios de escalón. Una nueva banda aparece a 2086 cm^{-1} cuando el CO empieza a adsorberse sobre los sitios de terraza. Esta banda crece con el recubrimiento hasta hacerse mayoritaria para la superficie saturada. La aparición de una sola banda en estas condiciones se ha relacionado con la existencia de acoplamientos dipolo-dipolo [17]. LAMBERT et al.[20] han obtenido resultados similares al estudiar la adsorción de CO sobre Pt(533) a 300 K utilizando espectroscopía de polarización modulada (figura IV.8B).

Un aspecto interesante a considerar es la posibilidad de distinguir entre sitios de escalón de simetría diferente a partir de su comportamiento vis a vis la adsorción de CO. Esta distinción no parece posible si comparamos los espectros de desorción térmica obtenidos por COLLINS y SPICER [10] para Pt(332) y Pt(755) (ver figura III.9 B). A la misma conclusión puede llegarse si se analiza el comportamiento de superficies con kinks, las cuales poseen, en el borde de la terraza, sitios de simetría diferente. En la figura IV.8 se recoge el espectro de desorción de CO publicado por McCLELLAN et al.[23] para una superficie de platino de orientación (321). Esta superficie, cuya estructura puede representarse por $Pt(S)[3(111)x(311)]$, presenta un 60% de sitios de



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

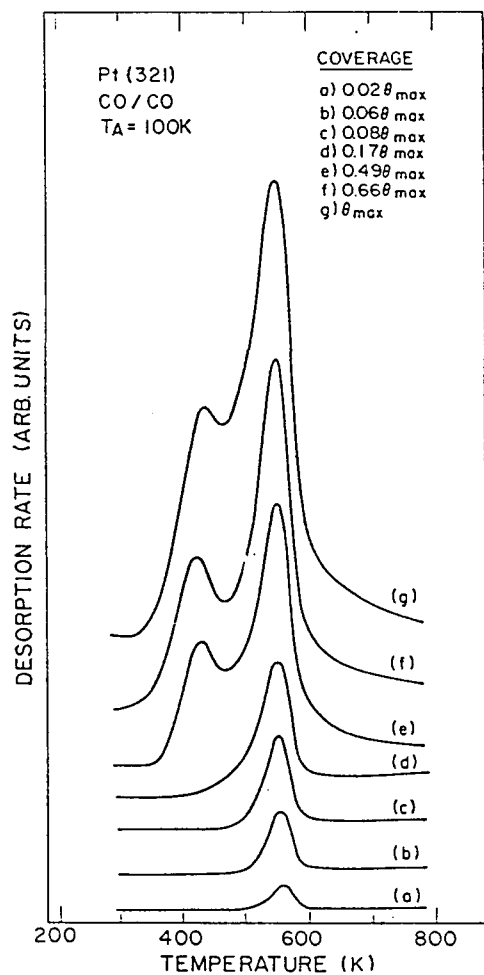


Fig. 5. A series of carbon monoxide desorption spectra for various CO coverages on the Pt(321) surface at 100 K. The heating rate was 10 K/s.

IV.9. (tomada de la referencia [23])

terrazza (111) y un 40% de sitios en los bordes de las terrazas, repartidos a partes iguales entre sitios (110) y sitios (100). La distribución de los estados de desorción de CO para esta superficie es similar a la obtenida con las superficies Pt(S)[n(111)x(100)]. Dicho de otra manera, la desorción del CO adsorbido sobre los sitios de kink y los sitios de escalón tiene lugar en el mismo rango de temperaturas, independientemente de la simetría de los mismos.

El espectro de vibración del CO adsorbido tampoco permite distinguir entre los diferentes tipos de sitios de escalón. GREENLER et al.[18], tras comparar los espectros de Pt(533) y Pt(432) = Pt(S)[4(111)x(311)], señalan que la frecuencia de vibración del CO adsorbido sobre los sitios de kink en Pt(432) coincide, dentro de un margen de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, con la del CO adsorbido sobre los sitios de escalón de Pt(533).

Finalmente pueden citarse los datos concernientes al modo de enlace y a la orientación del CO adsorbido sobre estas superficies. De los espectros de vibración obtenidos con Pt(533) [17,20] y Pt(432) [18] se deduce la existencia únicamente de CO linealmente adsorbido tanto sobre los sitios de terraza como sobre los sitios de escalón. La pequeña diferencia entre las frecuencias correspondientes al CO adsorbido sobre cada tipo de sitio y la existencia de acoplamientos dipolo-dipolo sugieren que la orientación de las moléculas adsorbidas es similar en los dos casos.

A una conclusión similar llegan SOMERS et al.[19] quienes utilizan NEXFAS para determinar la orientación del CO adsorbido sobre Pt(533) a 80 K. La dependencia del espectro con el ángulo formado entre la molécula adsorbida y el vector eléctrico de la radiación incidente puede utilizarse para determinar la orientación de la molécula con respecto a la superficie. De esta manera los autores concluyen que el CO adsorbido sobre las terrazas se encuentra orientado perpendicularmente a las mismas, mientras que el CO adsorbido sobre los escalones se encuentra inclinado en sólo 10° con respecto a la normal a la superficie. Este valor contrasta con el ángulo de $40 \pm 20^\circ$ deducido por TRENARY et

al.[24] a partir del espectro de fotoemisión con resolución angular de CO adsorbido sobre los escalones de Pt(321).

HENDERSON et al.[22] han estudiado la orientación del CO adsorbido sobre Pt(211) en función del recubrimiento, analizando para ello la distribución angular de los iones generados tras desorción estimulada por electrones (ESDIAD). Este proceso produce la eyección de la molécula adsorbida en la dirección del enlace de la misma con la superficie [25]. De esta manera deducen que el CO adsorbido a bajo recubrimiento sobre los sitios de escalón se encuentra adsorbido perpendicularmente a los escalones e inclinado 20° con respecto a la normal a la superficie. La adsorción de nuevas moléculas de CO sobre los sitios de escalón y luego sobre los sitios de terraza da lugar a cambios en la orientación de las mismas.

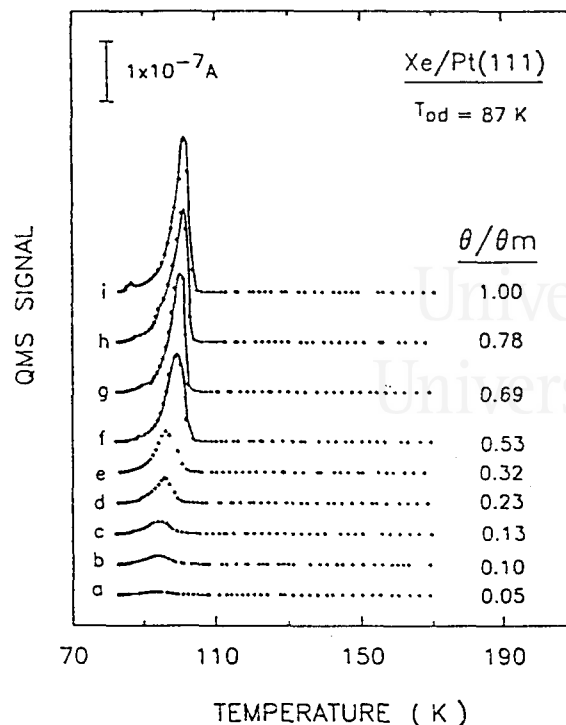


FIG. 2. Temperature programmed desorption spectra of Xe on Pt(111) as a function of coverage. $T_{od} = 87 \text{ K}$.

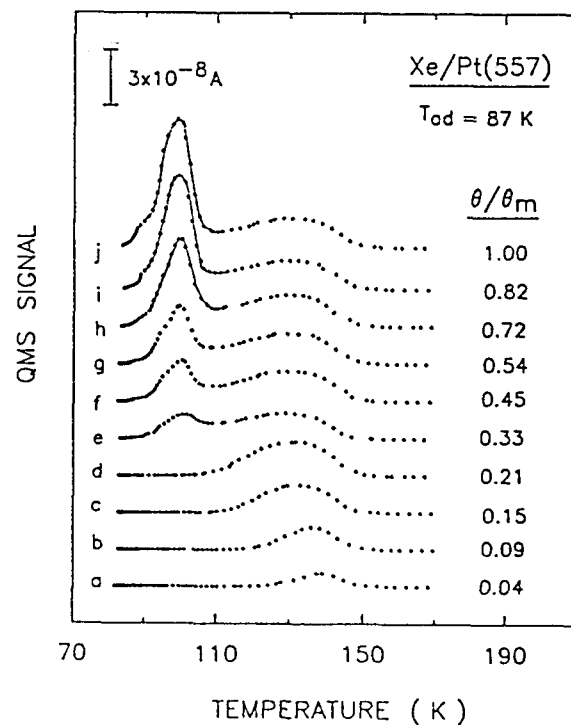


FIG. 3. Temperature programmed desorption spectra of Xe on Pt(557) as a function of coverage. $T_{od} = 87 \text{ K}$.

IV.10A y B. (Tomadas de la referencia [26])

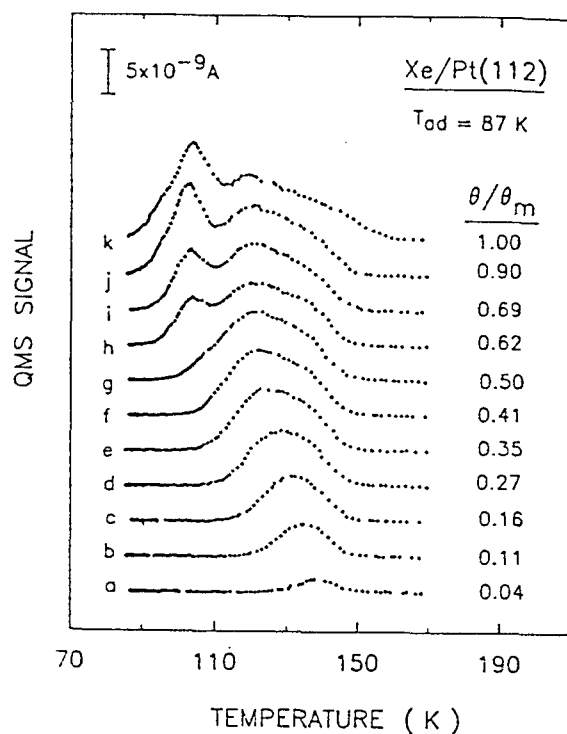
IV.1.5. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE OTRAS ESPECIES.

Puede considerarse en general que la adsorción sobre un sustrato determinado no está controlada únicamente por la estructura superficial de éste último sino también por la interacción específica con las moléculas del adsorbato. Este hecho determina el interés del estudio de la adsorción de diferentes especies ya que cada una de ellas puede proporcionar información diferente sobre los sitios existentes en la superficie.

Es bajo este punto de vista que resulta interesante el trabajo publicado por SIDDQUI et al.[26] sobre la adsorción de xenón sobre Pt(111), Pt(755) y Pt(211). Los espectros de desorción térmica obtenidos tras adsorción a 87 K se reproducen en la figura IV.10 A, B y C. Al igual que ocurre con otras especies, la desorción del Xe adsorbido sobre los sitios de escalón tiene lugar a temperaturas más elevadas que la del Xe adsorbido sobre las terrazas. Los estados a alta temperatura relacionados con los escalones (100) de Pt(755) y Pt(211) se saturan aproximadamente a un recubrimiento que representa respectivamente $1/5$ y $1/2$ del recubrimiento máximo obtenido en cada caso. Estos valores coinciden con la proporción de sitios de adsorción de Xe ligados a los escalones en el modelo de la figura IV.10 D. Resulta interesante comparar los recubrimientos correspondientes a la saturación de los escalones de una de estas superficies con Xe y otro adsorbato, por ejemplo CO. En el caso de Pt(211) estos valores representan respectivamente $1/2$ [26] y $1/3$ [21] del total de moléculas adsorbidas sobre la superficie. De esta diferencia puede deducirse razonablemente la existencia en cada caso de una relación diferente entre el número de sitios de adsorción relacionados respectivamente con los escalones y las terrazas.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.10C y D. (tomadas de la referencia [26])

FIG. 4. Temperature programmed desorption spectra of Xe on Pt(112) as a function of coverage. $T_{od} = 87 K$.

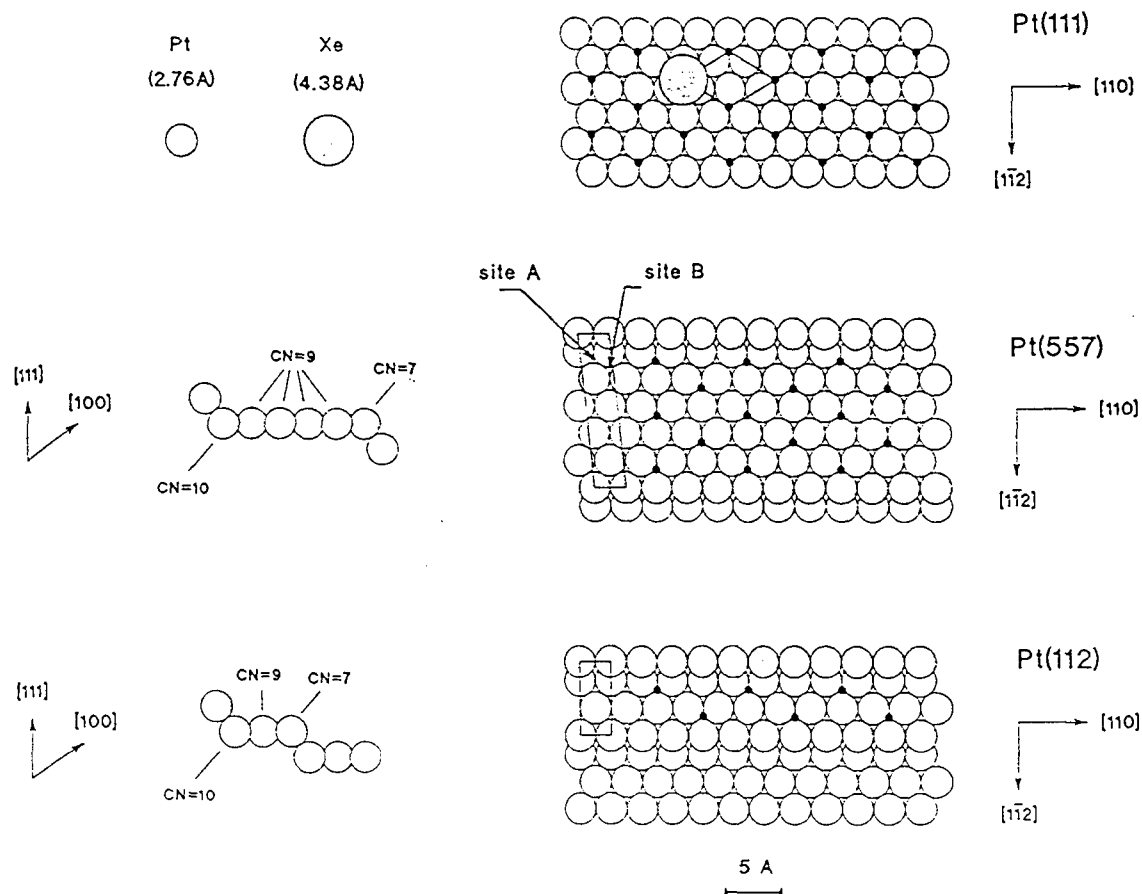


FIG. 5. Structure and Xe adsorption sites for Pt(111), Pt(557), and Pt(112) surfaces.

IV.1.6. CONCLUSIONES.

Las conclusiones que pueden deducirse de los trabajos que acabamos de discutir son, en su mayor parte, similares a las expuestas en la sección III.1.6. La primera de ellas es la *estabilidad en vacío de la estructura regular $n(111) \times (100)$* que caracteriza a las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ [1-3]. Esta estructura permanece además estable en presencia de diferentes adsorbatos en el caso de las superficies Pt(211) y Pt(311), que contienen una alta densidad de escalones [3]. Para el resto de superficies vecinales, los fenómenos de *facetado y formación de escalones multiatómicos* que se detectan en presencia de carbono [1,3,7], azufre [8] y, en algunos casos, oxígeno [6], *desaparecen cuando estas especies se eliminan de la superficie.*

La principal característica en lo que respecta a la estabilidad de la estructura $n(111) \times (100)$ es su especial *sensibilidad a la adsorción de oxígeno a alta temperatura.* Los diagramas LEED obtenidos en estas condiciones reflejan la aparición de un *desorden importante a lo largo de los escalones* [1,3]. Este comportamiento es de especial interés y deberá tenerse en cuenta a la hora de definir las condiciones en las que se aplica el tratamiento a la llama a este tipo de superficies.

En cuanto a las propiedades de adsorción en fase gaseosa de este tipo de superficie pueden considerarse como generales para el conjunto de superficies vecinales de Pt(111). Para todos los adsorbatos utilizados se observa un aumento de la velocidad de adsorción con respecto a la de Pt(111) y la aparición de estados con una mayor energía de adsorción directamente ligados a la presencia de escalones. En algunos trabajos, como los realizados por SIDDIQUI et al. [14,21,26], se remarca la relación entre la población de los estados de desorción térmica y la densidad de los sitios de adsorción relacionados con las terrazas y los escalones. Sin embargo, no existen trabajos que extiendan esta conclusión a más de dos o tres superficies en las mismas

condiciones. Finalmente, algunos estudios realizados con superficies conteniendo una disposición regular de kinks [18,23], confirman la dificultad de distinguir entre las propiedades de adsorción de sitios de escalón de diferente simetría.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE ESFERAS DURAS DE Pt(S)[n(111)x(100)].

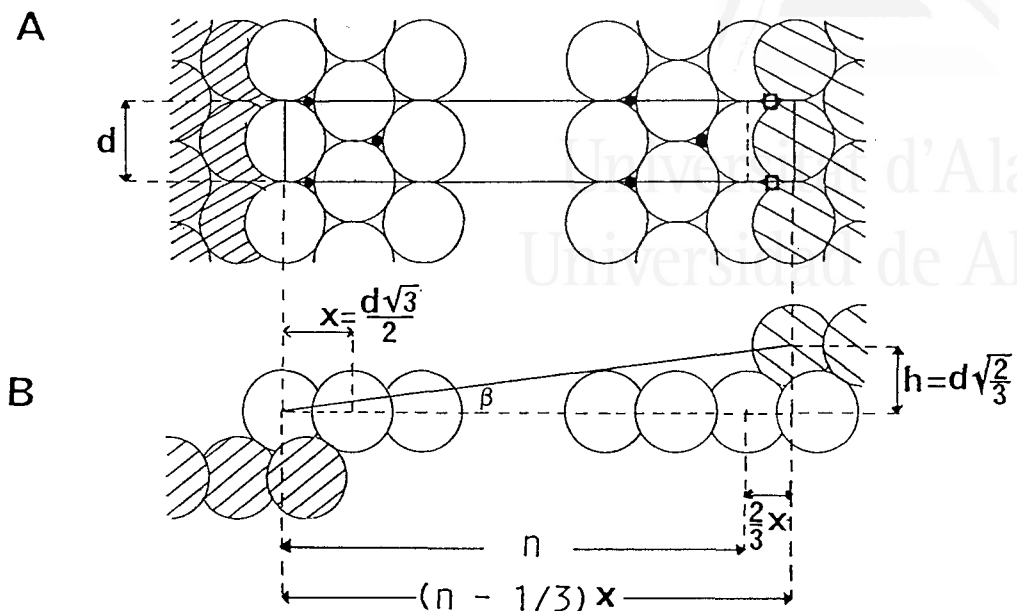
En la figura IV.11 A se ha representado la proyección sobre el plano de la terraza del modelo de esferas duras de una superficie escalonada del tipo n(111)x(100). La figura IV.11 B corresponde a una vista lateral del mismo modelo. Los símbolos y la nomenclatura son los mismos que los utilizados en la sección III.2 al describir el modelo de una superficie n(111)x(111).

La celdilla unidad representada en la figura IV.11 A contiene (n-1) sitios octaédricos de simetría (111) situados en las terrazas y un sitio, situado en la intersección de la terraza y el escalón, de simetría (100). Puede comprobarse sobre el modelo que existen tantos sitios de octaédricos como átomos de platino superficiales en la celdilla unidad. El área de ésta última proyectada sobre el plano de la terraza viene dada por la siguiente expresión

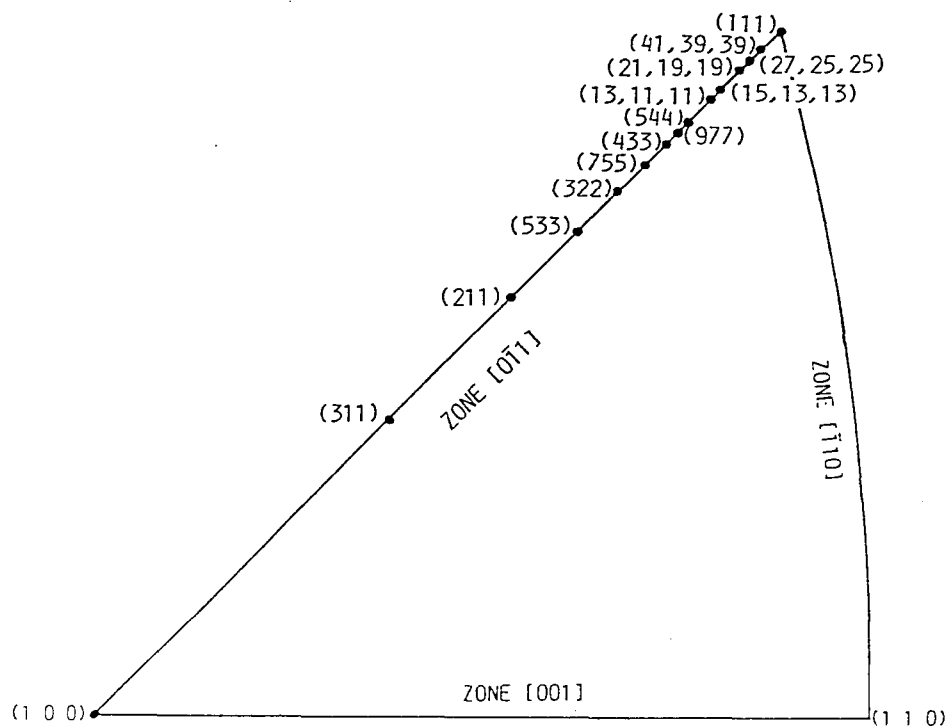
$$S = d(n-1/3) \times (n-1/3)d^2\sqrt{3}/2 \quad (\text{IV.1})$$

Esta relación puede utilizarse para calcular, en función de n, las densidades de carga superficiales asociadas a la electrosorción de una especie dada sobre cada tipo de sitio. En esta sección admitiremos las mismas hipótesis que enunciamos anteriormente en la sección III.2, es decir, que la especie adsorbida sobre los sitios de terraza y de escalón es la misma y que la saturación de los sitios superficiales equivale cuantitativamente a un intercambio de un electrón por cada sitio de adsorción o, lo que es lo mismo, por cada átomo de platino superficial. De esta manera, la densidad de carga asociada a la adsorción sobre los sitios de escalón vendría dada por

$$Q_s = e/S = (2e/d^2\sqrt{3})/(n-1/3) = Q_{(111)}/(n-1/3) \quad (\text{IV.2})$$



IV.11A,B. Representación del modelo de esferas duras de una estructura $n(111) \times (100)$.
 A) proyección sobre el plano de la terraza.
 B) vista lateral



IV.12. Triángulo estereográfico con las superficies estudiadas en la zona $[0\bar{1}1]$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

mientras que para los sitios de terraza se obtiene

$$Q_t = (n-1)e/S = (2e/d^2\sqrt{3}) - (4e/3d^2\sqrt{3}) / (n-1/3) \quad (\text{IV.3})$$

Estas dos expresiones son lineales con respecto a $1/(n-1/3)$, término que representa la densidad de sitios de escalón existentes en una superficie $n(111) \times (100)$. También puede calcularse una expresión para la densidad de carga asociada al total de los sitios superficiales

$$Q_{(hkl)} = Q_t + Q_s = ne/S = (2e/d^2\sqrt{3}) + (2e/3d^2\sqrt{3}) / (n-1/3) \quad (\text{IV.4})$$

Combinando las ecuaciones (IV.2) y (IV.3) puede obtenerse la relación entre las densidades de carga asociadas a cada tipo de sitio

$$Q_t = Q_{(111)} - (2/3) Q_s \quad (\text{IV.5})$$

Tal y como se ha discutido en la sección III.2, este tipo de expresión contiene información relacionada con la estructura de la superficie. En concreto, la pendiente representa la relación entre las superficies ocupadas por un sitio de escalón y un sitio de terraza respectivamente. Según (IV.4) esta relación es de $2/3$ para una superficie del tipo $n(111) \times (100)$. Este valor, que puede deducirse igualmente a partir del modelo representado en la figura IV.11, tiene como origen el desplazamiento del átomo de escalón con respecto a la última fila de átomos de la terraza subyacente en $2/3$ de la distancia x que separa dos filas de átomos en la terraza. Este valor es en cierta forma complementario del desplazamiento en $(1/3)x$ del átomo de escalón en las superficies $n(111) \times (111) = (n-1)(111) \times (110)$. En efecto, puede comprobarse sobre un modelo de esferas duras que una fila de átomos

colocada sobre una terraza (111) hace aparecer sitios de simetría (100) de una lado y sitios de simetría (111) o (110) del otro.

A partir de la figura III.11 B puede deducirse la expresión que relaciona el ángulo β , formado entre el plano de la superficie y el de la terraza (111), con el número de átomos situados en las terrazas de la estructura $n(111)x(100)$

$$\operatorname{tg}(\beta) = h/((n-1/3)x) = 2\sqrt{2}/(3n-1) \quad (\text{IV.6})$$

Esta relación puede utilizarse para deducir los índices de Miller de una superficie $n(111)x(100)$. El hecho de que este tipo de superficie pertenezca a la zona $[\bar{0}11]$ hace que

$$(h,k,l)(0,-1,1) = 0 \quad (\text{IV.7})$$

$$k = l \quad (\text{IV.8})$$

con lo que la expresión (I.3) se convierte en

$$\operatorname{tg}(\beta) = \sqrt{2}(h-1)/(h+2l) \quad (\text{IV.9})$$

Igualando las relaciones (IV.6) y (IV.9) se obtiene

$$h/k = h/l = (n+1)/(n-1) \quad (\text{IV.10})$$

Por lo tanto, los índices de Miller de una superficie $Pt(S)[n(111)x(100)]$ son $(n+1, n-1, n-1)$. En la figura IV.12 se han representado sobre el triángulo estereográfico las superficies de este tipo estudiadas en este trabajo.

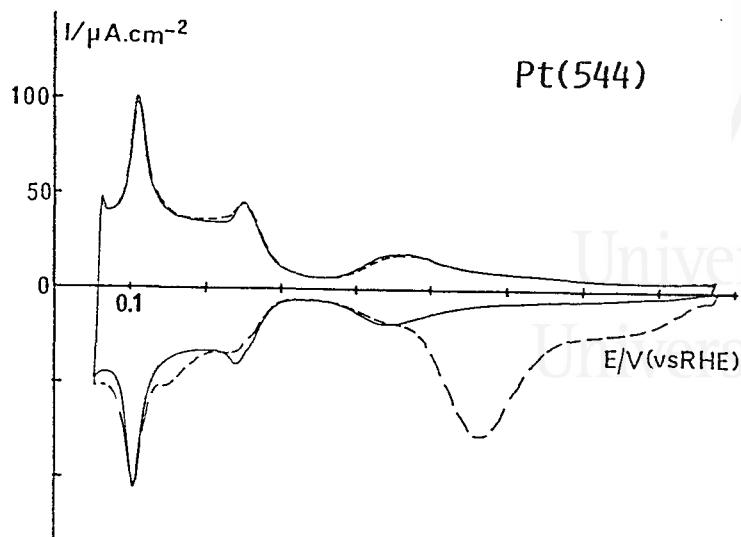
IV.3 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS.

En esta sección expondremos los resultados electroquímicos obtenidos con superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$. La mayoría de las experiencias han sido realizadas en disoluciones de ácido sulfúrico de diferente concentración. A lo largo de esta sección, solamente se presentarán algunos resultados obtenidos en HClO_4 0.1 M con el fin de poder comparar, de forma general, el efecto de diferentes condiciones de adsorción específica sobre el comportamiento de estas superficies.

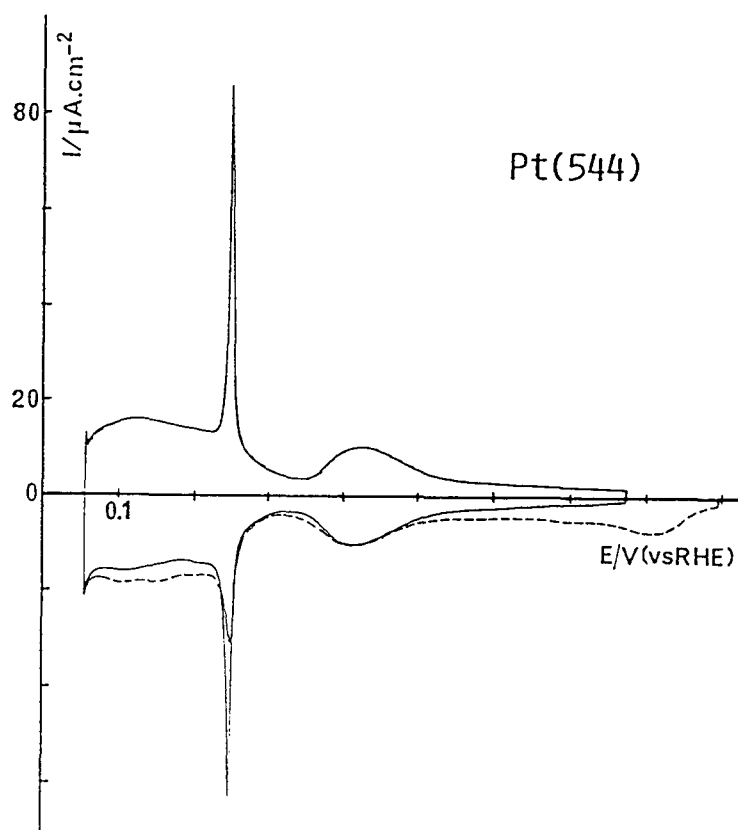
IV.3.1. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUPERFICIES ORDENADAS.

Los resultados obtenidos en fase gaseosa con superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ señalan la inestabilidad de las mismas frente a la adsorción de oxígeno a alta temperatura [1,3]. El diagrama LEED que se obtiene en estas condiciones refleja la aparición de estructuras desordenadas a lo largo de los escalones [1,3]. En la superficie resultante, la densidad de sitios de adsorción con una simetría dada se alejará del valor característico de la estructura ordenada $n(111)x(100)$ en una proporción que dependerá, principalmente, de la densidad y de la distribución de los defectos generados por la adsorción de oxígeno. La consecuencia visible de este fenómeno será la ausencia de una relación constante entre la densidad de cada tipo de sitio y la orientación de las superficies.

Dada la influencia de la adsorción de oxígeno sobre la estructura observada en alto vacío para este tipo de superficie, la primera etapa en nuestro estudio ha consistido en verificar la extensión de la adsorción de oxígeno durante el tratamiento a la llama y su efecto sobre el voltamograma obtenido para cada superficie. La sensibilidad de éste



IV.13. Voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(544) enfriada al aire.
 (- - - -) primer ciclo ; (—) segundo ciclo.

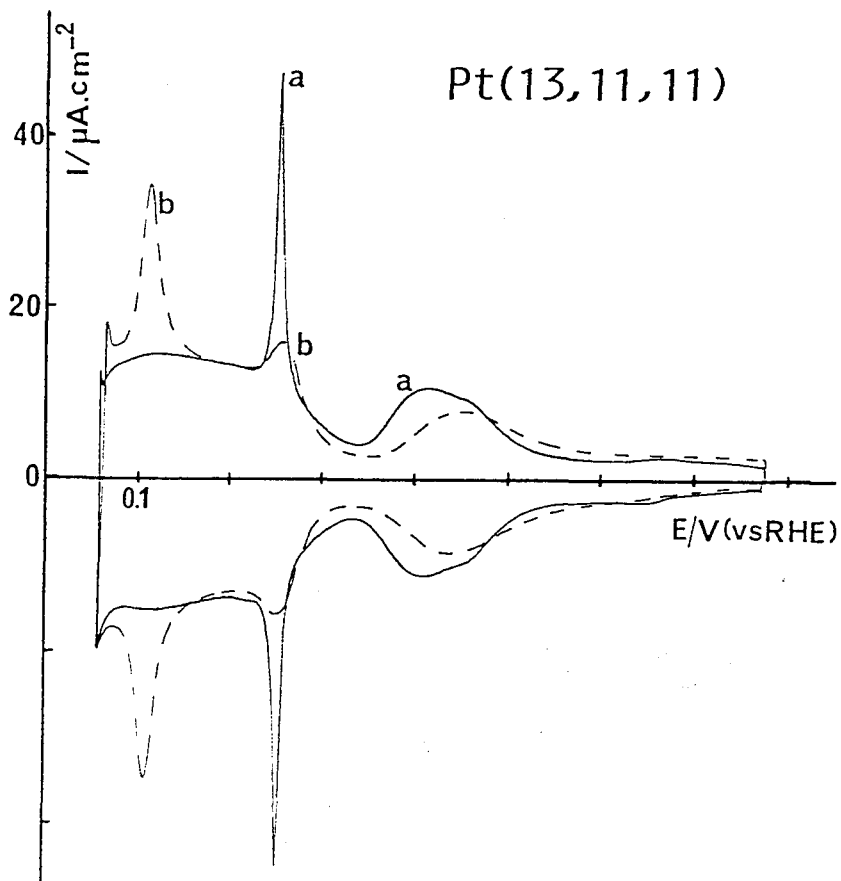
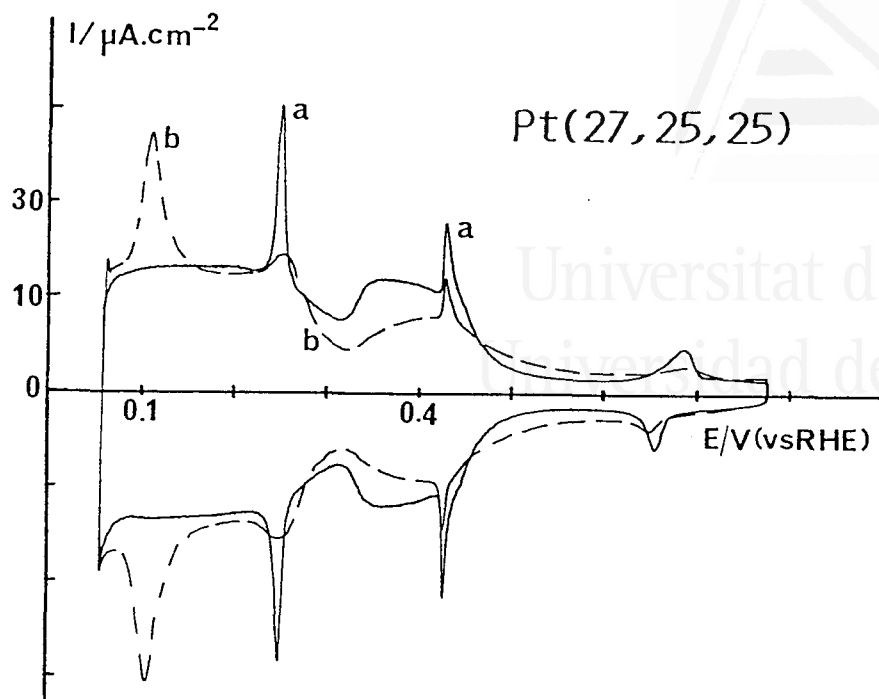


IV.14. Voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(544) enfriada en H_2+Ar . 20 mV/s.
 (- - - -) primer ciclo ; (—) segundo ciclo.

Último a la presencia de sitios de simetría diferente permite determinar las condiciones experimentales que conducen a la obtención de superficies ordenadas.

En las primeras experiencias realizadas se utilizaron las mismas condiciones que han dado lugar a superficies ordenadas en la zona $\{1\bar{1}0\}$. En la figura IV.13 se han representado los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(554) tratada a la llama y enfriada al aire. Este tratamiento da lugar a la adsorción de una cantidad importante de oxígeno térmico cuya reducción se observa en el primer barrido negativo de potenciales entre 0.9 y 0.45 V. La distribución de los estados de desorción de oxígeno en esta zona de potenciales es similar a la observada con las superficies que contienen una disposición regular de sitios de escalón (110) (ver figuras III.12 B y C).

El voltamograma de Pt(544) obtenido en el segundo ciclo (curva continua en la figura IV.13) presenta, junto a los estados característicos de la adsorción sobre las terrazas (111), otros dos estados reversibles centrados a 0.255 y 0.115 V respectivamente. Diferentes experiencias realizadas en estas condiciones de enfriamiento muestran que la población de estos dos estados depende de la cantidad de oxígeno adsorbido térmicamente. Cuanto mayor es esta cantidad, menor es la población del estado a 0.255 V y mayor la del estado a 0.115 V. Otra característica del voltamograma de la superficie enfriada al aire es su continua evolución cuando el electrodo se cicla entre 0.055 V y un potencial situado en la zona en la que comienza la adsorción electroquímica de oxígeno. A medida que el número de ciclos aumenta la población del estado a 0.255 V aumenta a expensas de la del estado a 0.115 V. Tal y como se discutirá con más detalle en la sección V.4, la forma final del voltamograma depende del límite positivo del barrido de potenciales y del número de ciclos realizados. En ningún caso se llega a la desaparición completa del estado a 0.115 V.



IV.15,16. Voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(27,25,25) y Pt(13,11,11); 20 mV/s.

- a) voltamograma estacionario tras enfriamiento en H_2 +Ar
- b) segundo ciclo tras enfriamiento al aire.

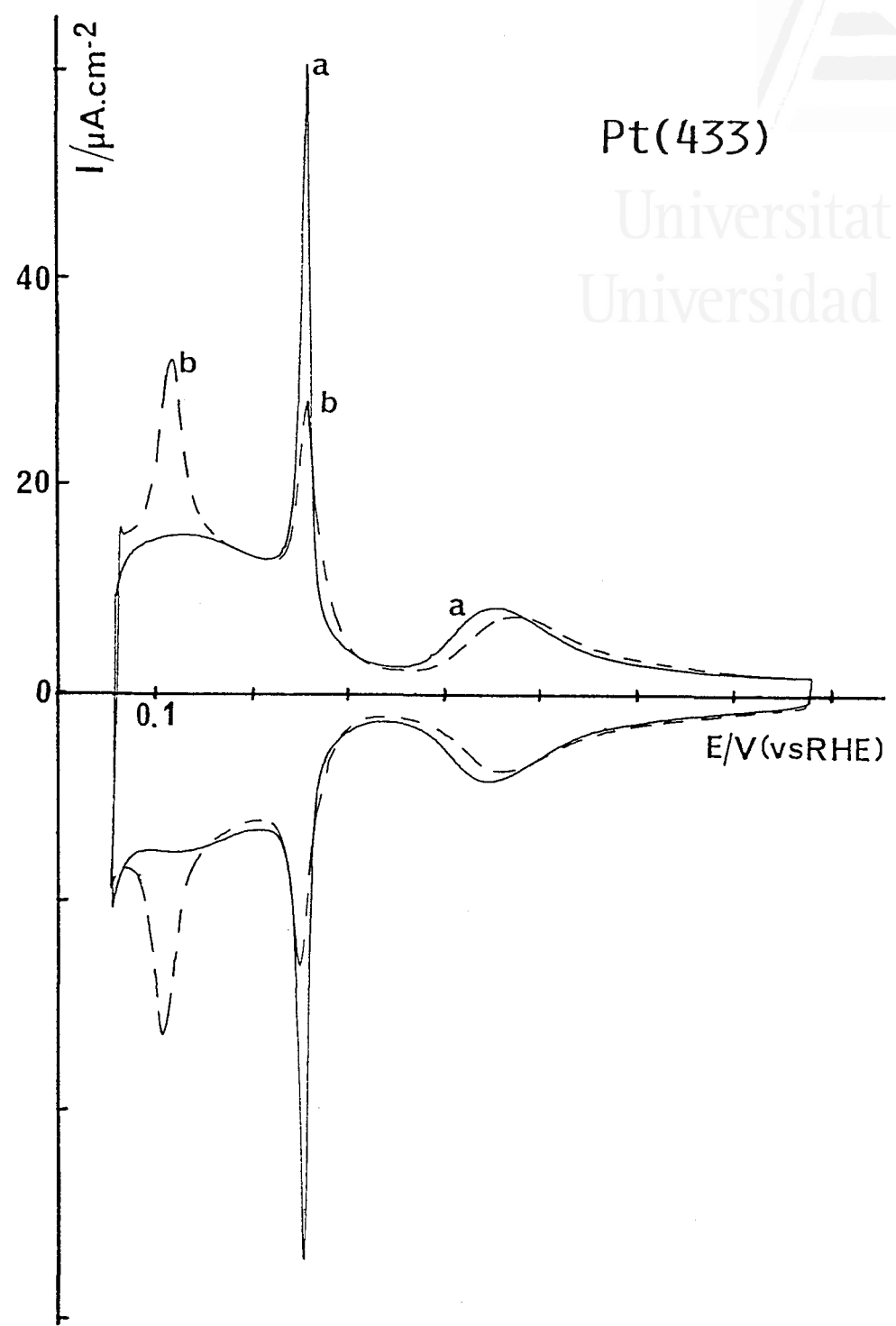
Los resultados expuestos en el capítulo III han permitido demostrar que el estado de adsorción a 0.115 V corresponde a la adsorción-desorción de hidrógeno sobre sitios de escalón de simetría (110). Este tipo de sitio no corresponde a la orientación de las superficies vecinales en la zona $\{0\bar{1}1\}$. Por lo tanto, la presencia del estado de adsorción a 0.115 V en el voltamograma de una superficie tallada en esta zona puede relacionarse con algún tipo de desorden inducido por la adsorción de oxígeno durante el enfriamiento al aire del electrodo. La evolución del voltamograma de la superficie obtenida en estas condiciones indica que la estructura de la misma no es una estructura estable.

El papel de la adsorción térmica de oxígeno en la obtención del tipo de voltamograma representado en la figura IV.13, puede confirmarse variando las condiciones de enfriamiento del electrodo tras el tratamiento a la llama. El enfriamiento en una mezcla de H_2+Ar tal y como se describe en la sección II.3.1 disminuye al mínimo el contacto entre la superficie y el oxígeno atmosférico. Los voltamogramas de Pt(544) obtenidos en estas condiciones se recogen en la figura IV.14. Cabe destacar en esta figura la notable disminución de la corriente de reducción entre 0.9 y 0.45 V durante el primer barrido positivo así como la total desaparición del estado de adsorción a 0.115 V. Solamente un estado simétrico y extremadamente agudo aparece a 0.255 V, superpuesto a los estados correspondientes a la adsorción sobre las terrazas (111). A diferencia de lo señalado para la superficie enfriada al aire, una distribución estacionaria de los estados de adsorción puede observarse en el voltamograma que se obtiene a partir del primer barrido negativo de potenciales.

El efecto de las condiciones de enfriamiento que acabamos de describir para Pt(544) es similar al observado con el resto de las superficies vecinales estudiadas entre Pt(111) y Pt(533) ($n=4$). En las figuras IV.15, 16 y 17 se han representado los voltamogramas obtenidos con Pt(27,25,25), Pt(13,11,11) y Pt(433). En estas figuras las curvas a representan el voltamograma estacionario que se obtiene al enfriar la superficie en H_2+Ar tras el tratamiento a la llama. Por su parte las



Pt(433)
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



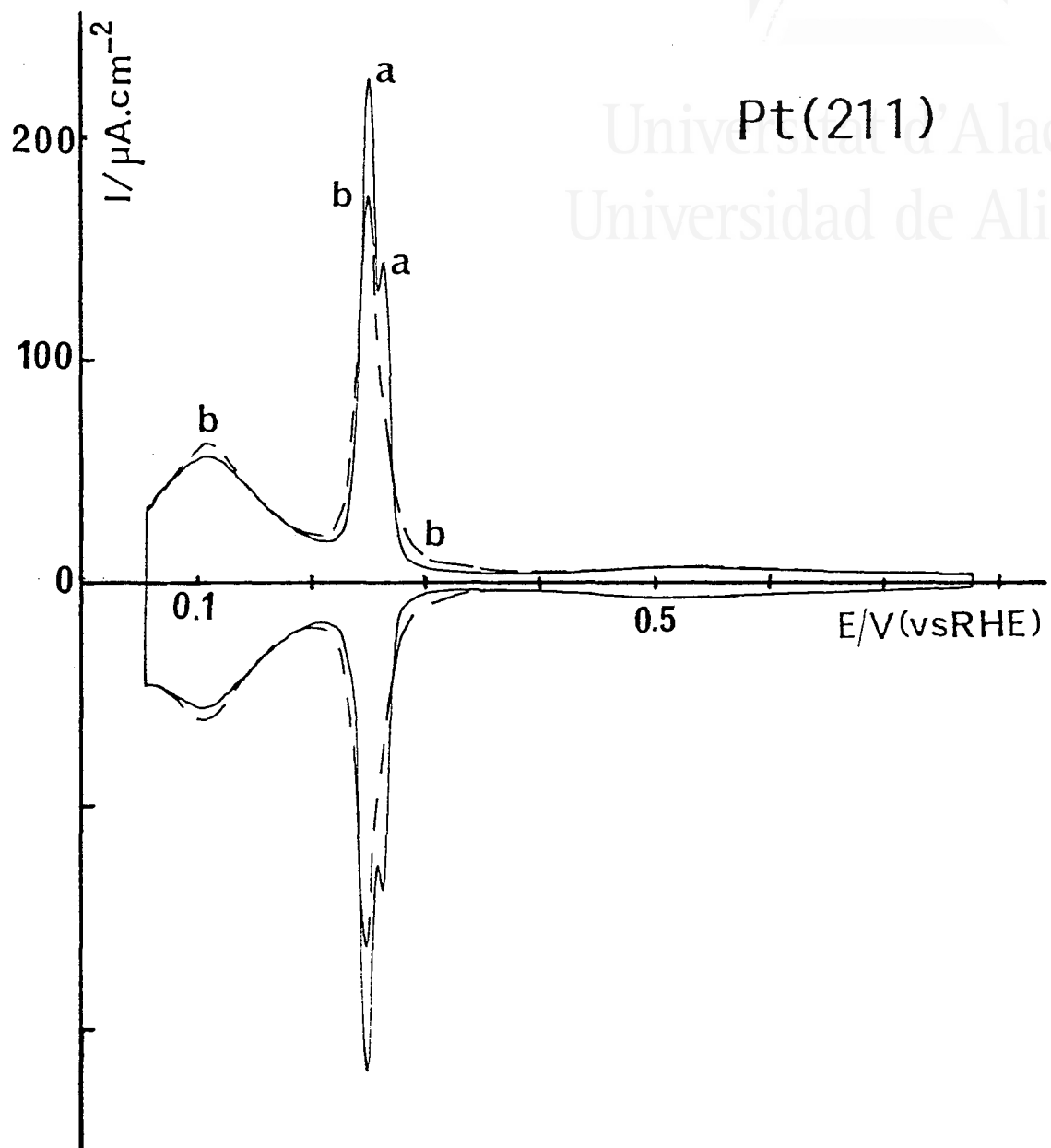
IV.17. Voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(433); 20 mV/s.
a) voltamograma estacionario tras enfriamiento en H_2+Ar
b) segundo ciclo tras enfriamiento al aire.

curvas b corresponden a los voltamogramas obtenidos en el segundo ciclo tras enfriamiento al aire del electrodo. En todos ellos aparece un estado de adsorción a 0.115 V que no se observa en el voltamograma de la superficie enfriada en ausencia de oxígeno (curva a). Cabe remarcar también que las superficies enfriadas al aire presentan estados de adsorción inhabituales menos poblados y situados a potenciales más positivos que los observados para las mismas orientaciones enfriada en H_2+Ar . Este fenómeno parece relativamente menos importante para las orientaciones alejadas de Pt(111). A partir de la relación que se ha encontrado para las superficies Pt(S)[n(111)x(111)] entre la dimensión de las terrazas (111) y la adsorción de especies a potenciales superiores a 0.3 V, el comportamiento observado en las figuras IV.13-17 puede relacionarse con una influencia de la adsorción de oxígeno sobre el orden bidimensional de los dominios (111). Una conclusión similar puede deducirse de la disminución del pico que aparece a 0.43 V en el voltamograma de Pt(27,25,25).

En el caso de las superficies Pt(211) (figura IV.18) y Pt(311) (figura IV.19), el efecto de las condiciones de enfriamiento sobre el voltamograma obtenido es diferente al descrito para el resto de las superficies estudiadas en la zona [011]. En primer lugar, los voltamogramas obtenidos tras enfriamiento al aire no evolucionan con el ciclado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0.055 y 0.78 V. Por otro lado, el enfriamiento al aire del electrodo modifica sólo ligeramente la adsorción de especies entre 0.055 y 0.2 V comparada con la obtenida tras enfriamiento en H_2+Ar . En el caso de Pt(311) apenas se observan cambios apreciables en esta zona de potenciales de los voltamogramas obtenidos tras enfriamiento al aire o en H_2+Ar . Finalmente, la disminución del estado centrado entre 0.255 y 0.265 V que caracteriza el voltamograma de estas superficies enfriadas en H_2+Ar se produce al mismo tiempo que aparecen nuevos estados de adsorción entre 0.3 y 0.4 V. La adsorción en esta zona de potenciales es característica de las superficies que contienen dominios bidimensionales de simetría (100) [27].



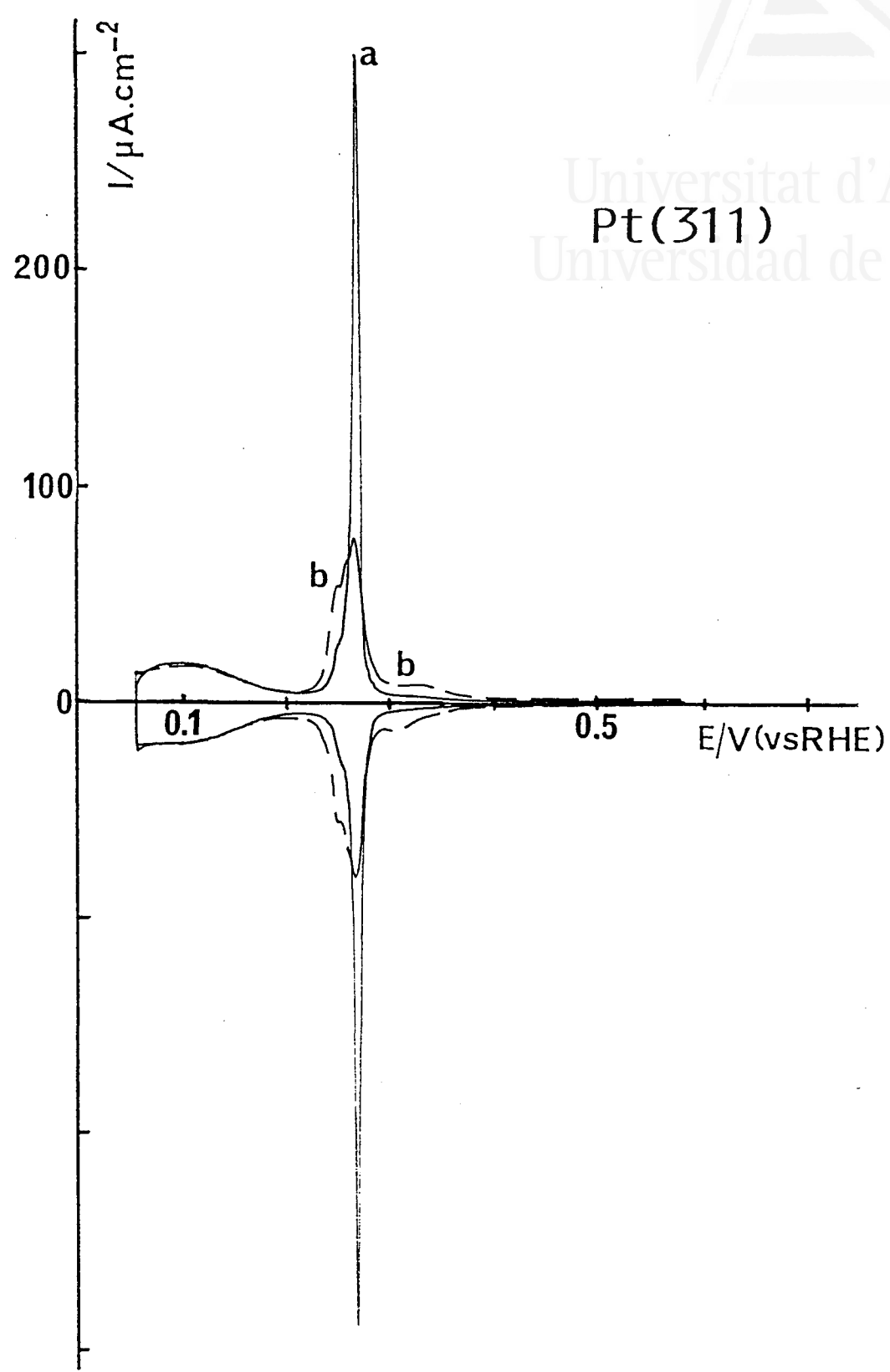
Pt(211)
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV.18. Voltamogramas estacionarios de una superficie Pt(211) en H₂SO₄ 0.5 M.
a) enfriamiento en H₂+Ar ; b) enfriamiento al aire.



Universitat d'Alacant
Pt(311)
Universidad de Alicante



IV.19. Voltamogramas estacionarios de una superficie Pt(311) en H_2SO_4 0.5 M ; 20 mV/s.
a) enfriamiento en H_2+Ar ; b) enfriamiento al aire.

La comparación de los voltamogramas obtenidos tras enfriar Pt(211) y Pt(311) en H_2+Ar con los obtenidos, en las mismas condiciones, con el resto de orientaciones estudiadas en la zona $\{0\bar{1}1\}$, sugiere la existencia en todos los casos del mismo tipo de estructura. La distribución de los estados de adsorción correspondientes a esta estructura indica la presencia de sólo dos tipos de sitio. Estos pueden relacionarse razonablemente con los escalones y las terrazas regulares de la estructura $n(111)\times(100)$ detectada en condiciones de alto vacío. La estabilidad de este tipo de estructura puede relacionarse con la de los voltamogramas obtenidos con las superficies tratadas térmicamente y enfriadas en ausencia de oxígeno. Estas indicaciones sobre el carácter ordenado de las estructuras obtenidas en estas condiciones de enfriamiento van a ser confirmadas a continuación con el análisis cualitativo y cuantitativo de los voltamogramas correspondientes. Las estructuras superficiales correspondientes a las superficies enfriadas al aire y su evolución en el curso de diferentes tratamientos serán analizadas en la sección V.4.

IV.3.2. ANALISIS DE LA DISTRIBUCION DE LOS ESTADOS DE ADSORCION.

IV.3.2.1. Disoluciones de ácido sulfúrico.

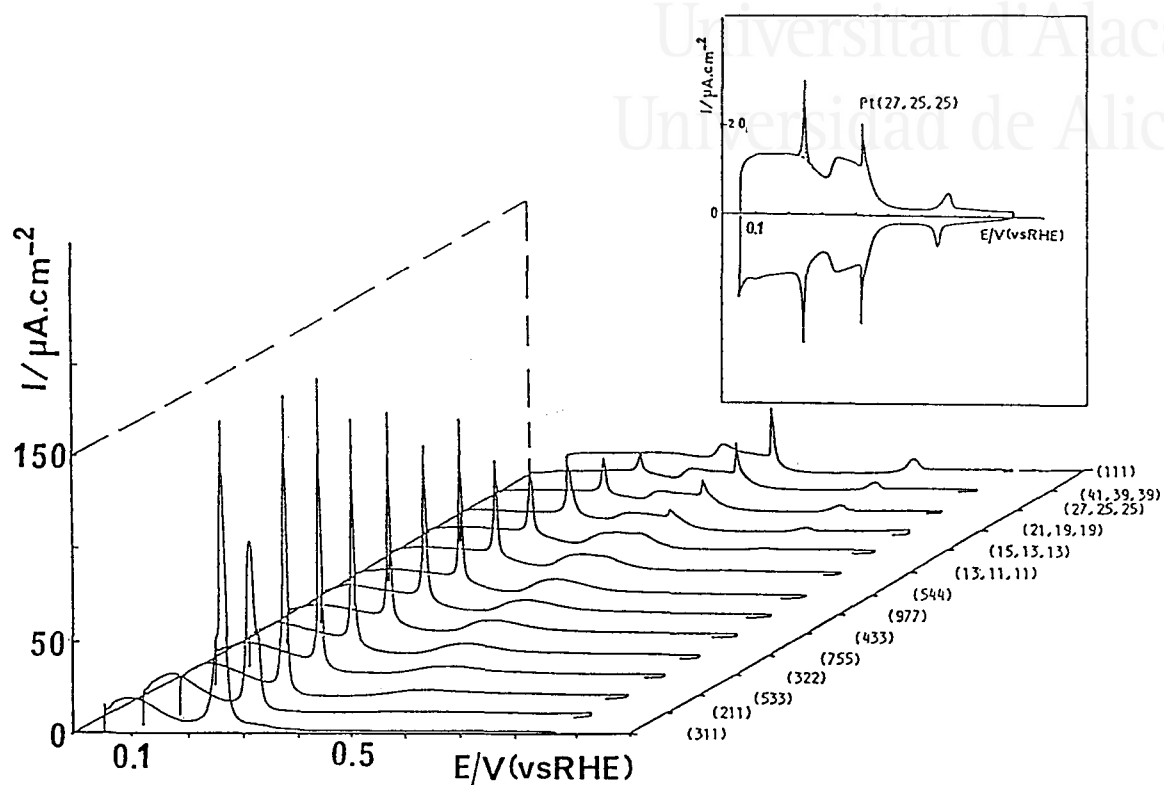
En la figura IV.20 se ha representado el barrido positivo del voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M para cada una de las superficies vecinales de Pt(111) estudiadas en la zona $\{0\bar{1}1\}$. En líneas generales, la forma de estos voltamogramas es similar a la de los obtenidos para este tipo de superficie por MOTOO y FURUYA [28] y MARKOVIC et al [29]. La representación en la figura IV.20 nos permite realizar un primer análisis de como varía la distribución de los diferentes estados de adsorción al variar el ángulo de talla con respecto a Pt(111). Al igual que para las superficies vecinales en la zona $\{110\}$, la población de los estados característicos de Pt(111) disminuye al aumentar la densidad nominal de sitios de escalón. En particular, los estados inicialmente entre 0.3 y 0.5 V se desplazan a potenciales cada vez más positivos al tiempo que su población y la altura del pico a 0.45 V disminuyen progresivamente.

Paralelamente a esta evolución, un nuevo estado de adsorción se desarrolla a 0.255 V. La carga eléctrica asociada a este estado crece progresivamente al aumentar la densidad nominal de sitios de escalón. Este comportamiento sugiere su asignación a la adsorción sobre este tipo de sitio. En la figura IV.21 puede apreciarse el efecto de la orientación de la superficie sobre el potencial de este estado de adsorción. Este se mantiene constante para todas las orientaciones entre Pt(111) y Pt(533). Para Pt(211) se produce un ensanchamiento brusco de este estado de adsorción, que pasa a aparecer a 0.265 V para Pt(311).

El potencial al que aparece la contribución de los sitios de escalón proporciona una primera indicación sobre la simetría de los mismos. Un estado de adsorción similar aparece a 0.265 V en los voltamogramas de una superficie Pt(100) enfriada al aire [30] y de las superficies escalonadas que contienen terrazas (100) estrechas [27].



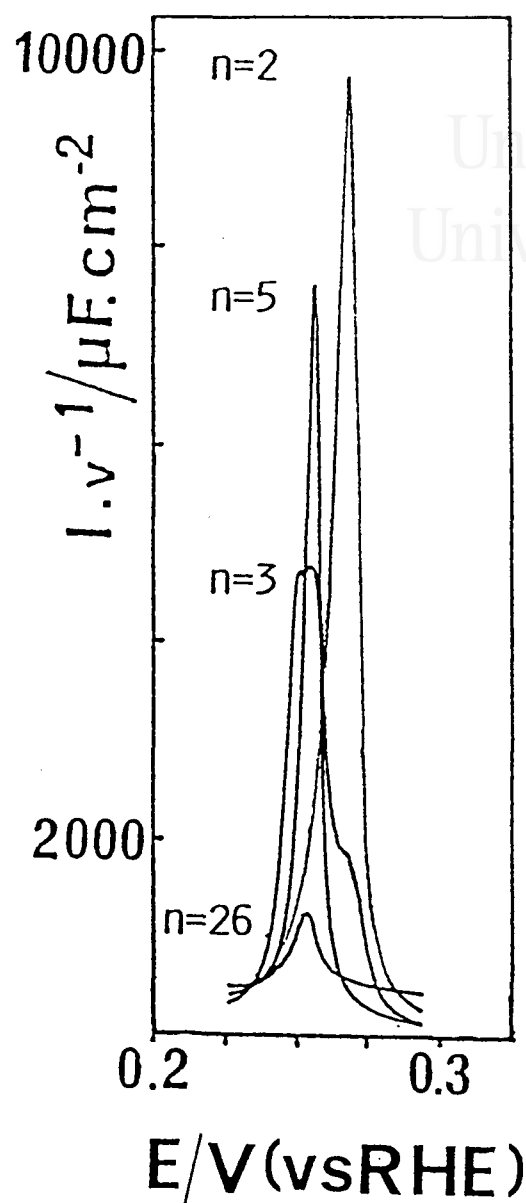
Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante



IV.20. Representación del barrido positivo de los voltamogramas estacionarios de las superficies Pt(n+1,n-1,n-1).
 H_2SO_4 0.5 M ; 20 mV/s ; enfriamiento en H_2+Ar



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.21. Efecto de la orientación de las superficies Pt.(n+1,n-1,n-1) sobre el potencial del estado asociado a la presencia de sitios de escalón. Los números representan los valores de n.
 H₂SO₄ 0.5 M ; 20 mV/s ; enfriamiento en H₂+Ar

Este hecho permite relacionar el estado a 0.255-0.265 V a la adsorción sobre sitios de simetría (100). Esta asignación, que coincide con la realizada anteriormente por MARKOVIC et al.[29], se apoya además en el hecho de que la contribución de los sitios de escalón (110), que constituyen el otro tipo de sitio de escalón posible sobre una superficie (111), aparece entre 0.110 y 0.120 V. La relación entre el estado de adsorción a 0.255-0.265 V y la dimensión de los dominios bidimensionales de simetría (100) ha sido parcialmente discutida en la referencias [27] y [31] y será reexaminada en el capítulo VI.

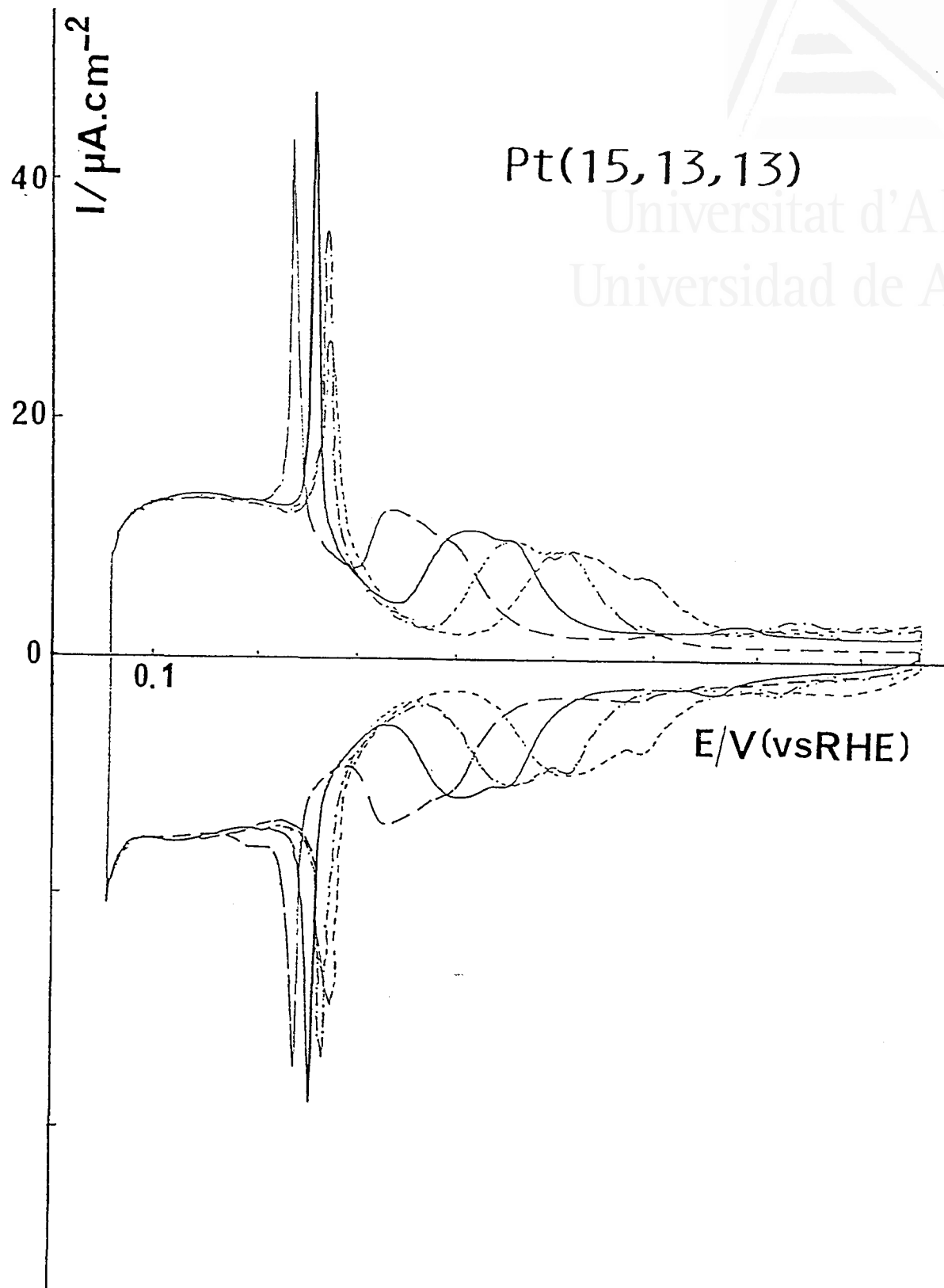
Los voltamogramas obtenidos para el resto de las concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas evolucionan con la orientación de las superficies de una forma similar a la presentada en la figura IV.20 para una disolución 0.5 M. En la figura IV.22 se recogen los voltamogramas de Pt(15,13,13) registrados en disoluciones de H_2SO_4 de 10^{-2} M a 2.0 M. El desplazamiento de los estados inhabituales a potenciales menos positivos refleja el aumento de la adsorción de los aniones del ácido sulfúrico sobre las terrazas (111) cuando se aumenta la concentración de este último. Un aumento paralelo de la adsorción de aniones sobre los sitios de escalón origina el desplazamiento del estado correspondiente de 0.24 a 0.27 V en la escala RHE.

En la figura IV.23 se representa el efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre el voltamograma de Pt(311). Este último se caracteriza en todas las concentraciones de H_2SO_4 estudiadas por la ausencia de estados de adsorción entre 0.4 y 0.8 V. El desplazamiento hacia potenciales menos positivos del estado correspondiente a la adsorción sobre los sitios de escalón se acompaña de un estrechamiento considerable del mismo sin que, como veremos más adelante, la carga correspondiente varíe de forma apreciable. Mientras que el cambio de la forma de este estado puede relacionarse lógicamente con la variación de las condiciones de adsorción específica, la constancia de la carga asociada al mismo indica que ésta última no afecta a la transferencia de carga entre la superficie y las especies adsorbidas.

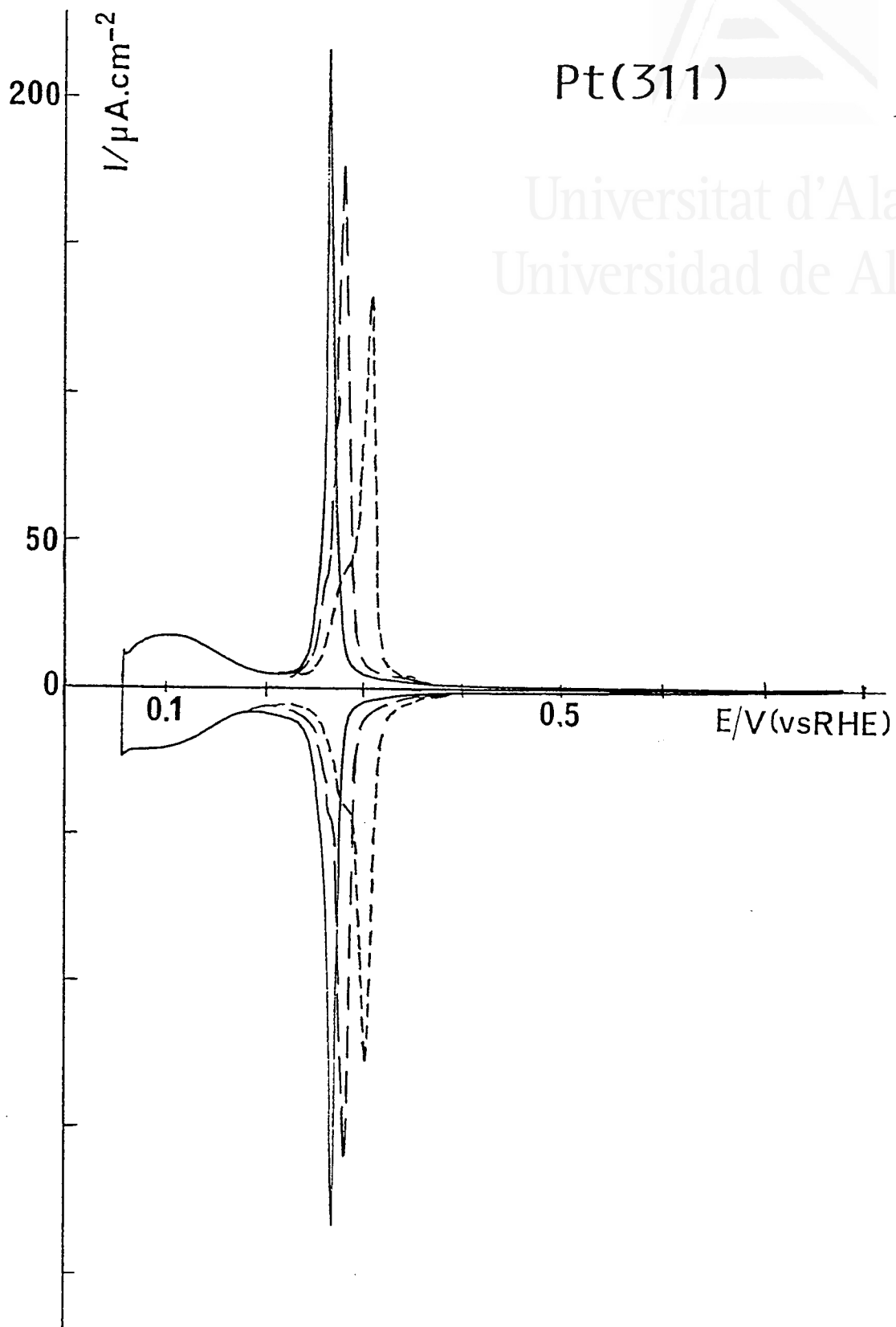


Pt(15,13,13)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV.22. Voltamogramas de Pt(15,13,13) en disoluciones de H_2SO_4 de diferente concentración ; 20 mV/s ; H_2+Ar
(— —) 2.0 M ; (—) 0.5 M ; (— . —) 0.05 M ;
(- - -) 0.01 M.



Pt(311)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

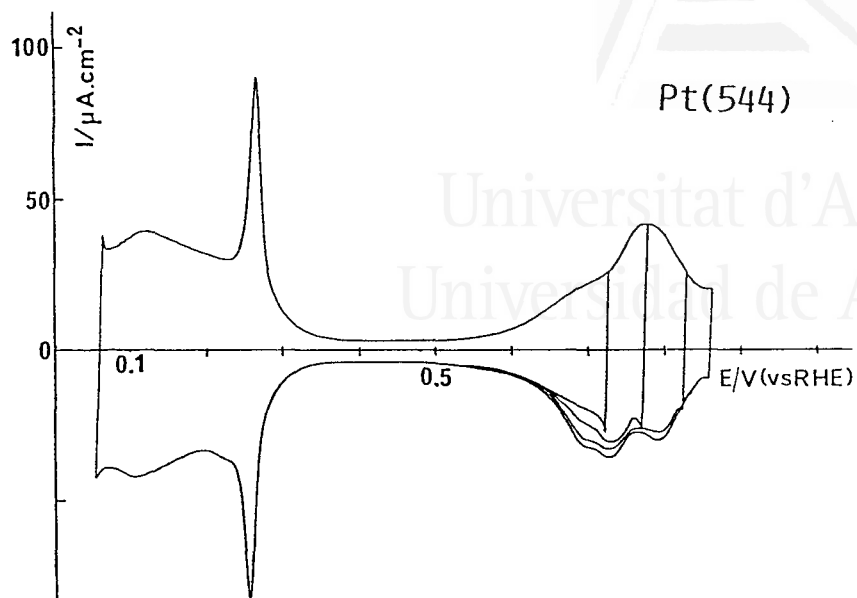
IV.23. Voltamogramas de Pt(311) en disoluciones de H₂SO₄ de diferente concentración ; 20 mV/s ; H₂+Ar
(—) 0.5 M ; (— —) 0.1 M ; (- - -) 0.01 M

IV.3.2.2. Disoluciones de ácido perclórico.

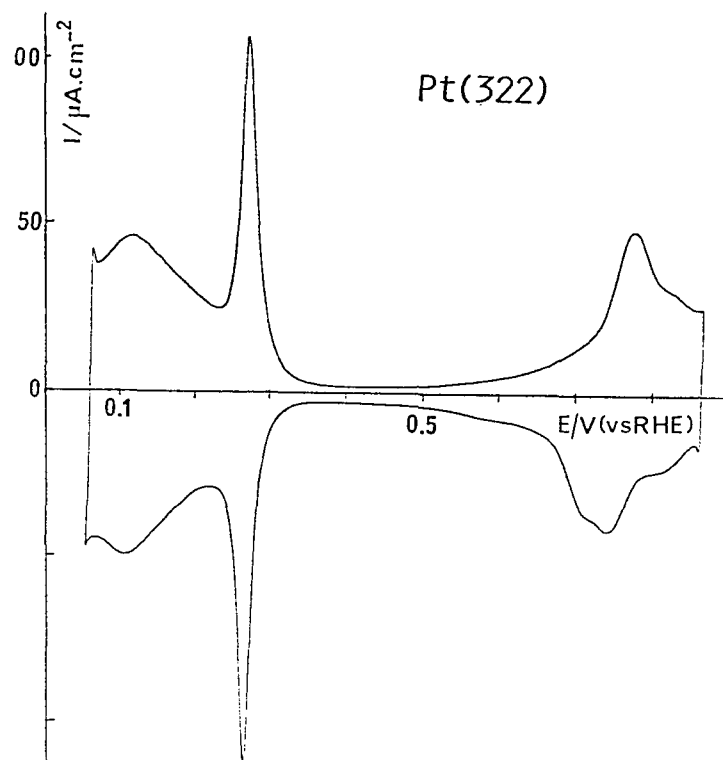
En esta sección describiremos algunos de los voltamogramas obtenidos en disolución de ácido perclórico. En las figuras IV.24 y IV.25 han representado los voltamogramas estacionarios de Pt(544) y Pt(322) en HClO_4 0.1 M. Estos voltamogramas se caracterizan por la presencia de un estado de adsorción a 0.27 V, cuya población aumenta de Pt(544) a Pt(322) de forma similar a como lo hace la del estado que aparece a 0.255 V en H_2SO_4 0.5 M. Puede concluirse razonablemente que el origen de ambos estados de adsorción es el mismo y que la diferencia en la anchura y en el potencial al que aparecen refleja la diferencia en la adsorción específica de los aniones de estos electrolitos. Este efecto es similar al de la concentración de ácido sulfúrico en la figura IV.22.

Los voltamogramas representados en la figura IV.26, obtenidos con Pt(311) en disoluciones 0.1 y 0.01 M en HClO_4 respectivamente, pueden compararse con los representados en la figura IV.23 para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. La disminución de la adsorción de aniones en medio perclórico da lugar a un desdoblamiento de la adsorción entre 0.23 y 0.4 V en dos estados bien definidos. Este comportamiento, más marcado en el caso de la disolución HClO_4 0.01 M, no se observa tan claramente en los voltamogramas de Pt(311) publicados por MARKOVIC et al.[29] y LOVE et al.[32,33]. Un desdoblamiento apreciable de la contribución de los sitios de escalon se aprecia también en los voltamogramas de Pt(211) que se representan en la figura IV.27.

Es interesante remarcar que para estas dos orientaciones, Pt(311) y Pt(211), existe un marcado efecto de la concentración de HClO_4 sobre la forma de los estados que aparecen en este medio entre 0.2 y 0.4 V y que no se observa para las superficies con $n \geq 5$. Este efecto se extiende también al potencial del estado que aparece a potenciales más positivos en las figuras VI.26-27. A diferencia del estado que aparece a 0.27 V para las dos superficies y en las dos concentraciones 0.1 y 0.01 M (se desplaza por lo tanto 60 mV por unidad de pH), el segundo estado (más



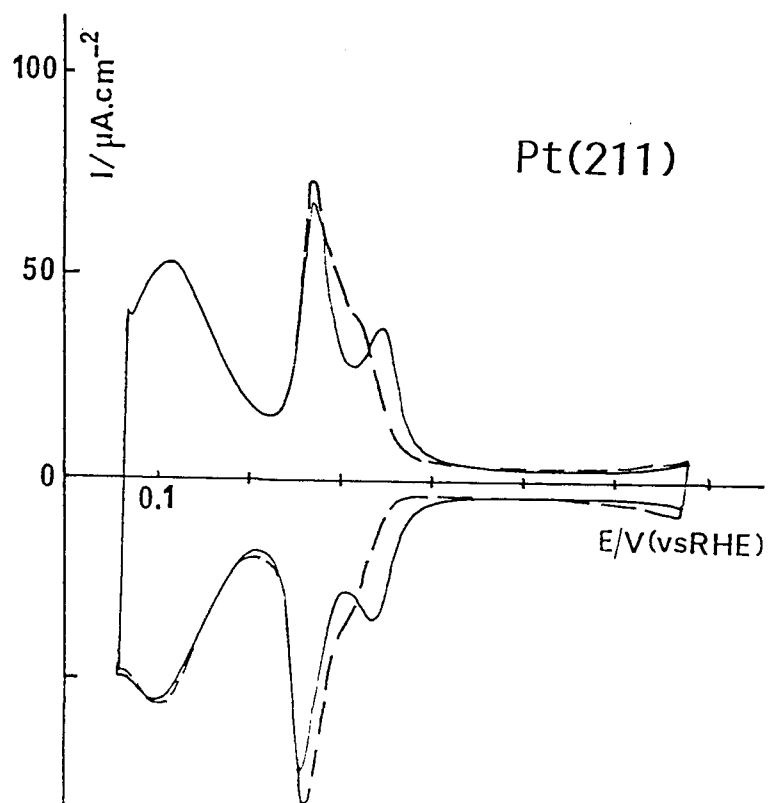
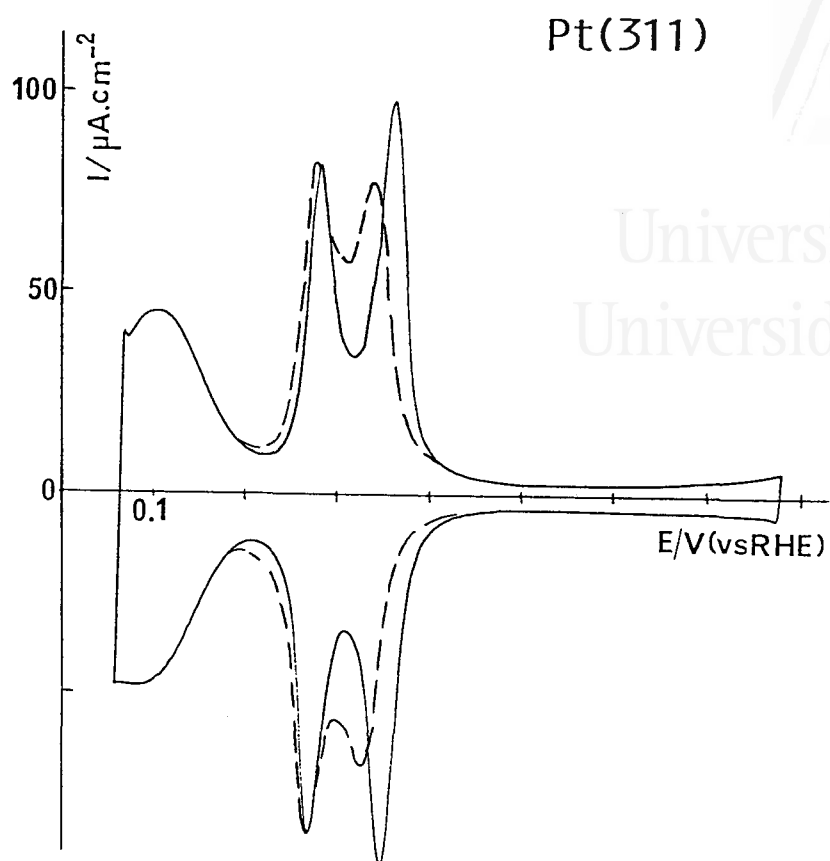
IV.24. Voltamogramas de Pt(544) en HClO_4 0.1 M con diferentes límites para el barrido positivo de potenciales. $\text{H}_2 + \text{Ar}$.



IV.25. Voltamograma estacionario en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(322) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV.26-27. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M (— —) y 0.01 M (-----) de superficies Pt(311) y Pt(211) enfriadas en H_2+Ar .

marcado y potenciales ligeramente más positivos para Pt(311)) no tiene un comportamiento nerstiano. Este comportamiento puede asociarse con una posible adsorción específica de los iones perclorato sobre los sitios de escalón de estas dos orientaciones. Otra posible explicación vendría dada por la variación del potencial de carga cero de la superficie con respecto a la referencia RHE cuando se aumenta el pH al pasar de la disolución 0.1 M a la disolución 0.01 M. Esta variación afecta a la densidad de carga existente en la superficie para un potencial RHE fijo.

Otros estados característicos de los voltamogramas representados en las figuras IV.24 y IV.25 son los que aparecen entre 0.6 y 0.8 V. Esta es una zona de potenciales característica en medio perclórico de la adsorción sobre Pt(111). La disminución de la población de estos estados a medida que la orientación de la superficie se aleja de Pt(111) puede asociarse a la disminución de las dimensiones de las terrazas (111). Esta evolución se ve acompañada por un aumento paralelo de la corriente en el límite positivo del barrido de potenciales. Este comportamiento indica el solapamiento de un nuevo proceso de adsorción relacionado con el aumento de la densidad de sitios de escalón.

Una característica especial de los voltamogramas de las superficies vecinales en la zona $[0\bar{1}1]$ con respecto a los obtenidos con superficies vecinales en la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ (ver figura III.32) es la marcada irreversibilidad de la adsorción en la zona de los estados inhabituales. Esta irreversibilidad, que puede apreciarse también en el voltamograma de Pt(755) publicado por MARKOVIC et al.[30], aumenta al tiempo que lo hacen la población del estado a 0.27 V y la corriente medida a potenciales superiores a 0.8 V. Por lo tanto el aumento de la irreversibilidad que se observa al comparar los voltamogramas de Pt(544) y Pt(322) puede relacionarse igualmente con el aumento de la densidad de sitios de escalón.

En la figura IV.24 se muestra el efecto del límite positivo del barrido de potenciales sobre el voltamograma de Pt(544). La simetría de las corrientes en ambos sentidos del barrido de potenciales se conserva cuando el límite positivo se mantiene igual o inferior a 0.73 V. El ciclado hasta potenciales cada vez más positivos aumenta la disimetría del voltamograma. Este comportamiento, que no afecta a la adsorción-desorción entre 0.05 y 0.4 V, permite asociar la disimetría en el voltamograma con un aumento de la adsorción de oxígeno al aumentar el límite positivo de barrido de potenciales entre 0.73 y 0.87 V. Este fenómeno se hace más marcado al aumentar la densidad de sitios de escalón.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.3.3. DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE SITIOS SUPERFICIALES.

El análisis cualitativo de los voltamogramas de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ nos ha permitido relacionar los diferentes estados observados en medio sulfúrico o perclórico con la adsorción sobre los sitios de terraza o de escalón existentes en la superficie. Este análisis puede extenderse a la determinación de la densidad superficial de cada tipo de sitio de una forma similar a como se ha descrito en la sección III.3.1. para las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[1\bar{1}0]$.

Los voltamogramas obtenidos en medio sulfúrico para cada orientación estudiada se han integrado siguiendo el mismo procedimiento para obtener los valores de $Q_{(hkl)}^{ex}$ correspondientes. Esta cantidad representa, según la relación III.13, el conjunto de la adsorción sobre el total de sitios superficiales y de la contribución de la doble capa en el rango de potenciales integrado. El límite positivo de este último se ha elegido para cada concentración de manera a incluir, para todas las orientaciones, el conjunto de los estados de adsorción inhabituales sobre las terrazas (111).

Las densidades de carga experimentales asociadas a la adsorción sobre cada tipo de sitio se compararán con los valores de $Q_{(hkl)}$, Q_t y Q_s deducidos a partir del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(100)]. Como hemos discutido en la sección IV.1, ésta es la estructura estable, característica en condiciones de alto vacío, de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$. Por otro lado, debe recordarse que los valores de carga calculados a partir del modelo de esferas duras de esta estructura suponen la transferencia de un electrón por especie adsorbida y por átomo de platino superficial.

IV.3.3.1. Determinación de la densidad de sitios de escalón.

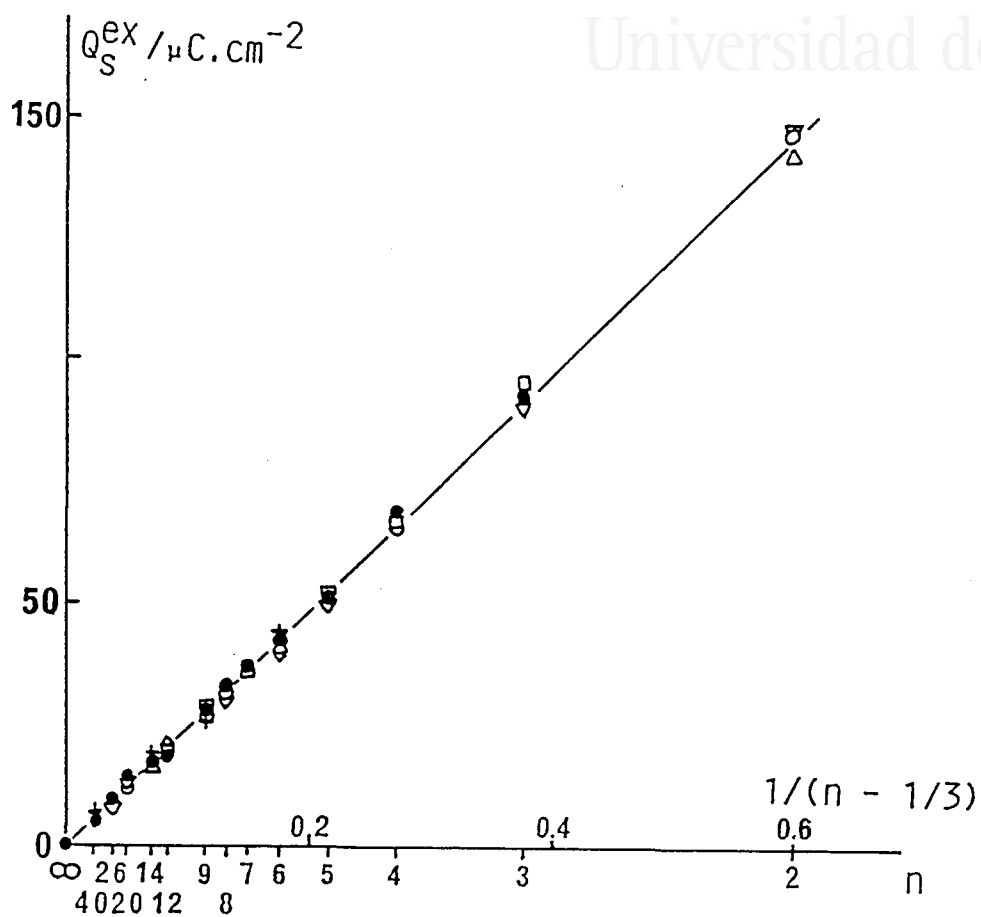
La evolución de la forma de los voltamogramas obtenidos al variar la orientación de la superficie sugiere que el estado correspondiente a la adsorción-desorción sobre sitios de escalón se encuentra superpuesto a la contribución de los sitios de terraza y a la corriente de carga de la doble capa. Por lo tanto, la densidad de carga eléctrica correspondiente a la cantidad de especies adsorbidas sobre los sitios de escalón, Q_s^{ex} , puede determinarse tal y como se muestra en la figura IV.20, a partir del área del pico de desorción que aparece entre 0.24 y 0.27 V. Los valores obtenidos de esta manera son, en principio, independientes del valor de la contribución de la doble capa en este rango de potenciales.

Los valores de Q_s^{ex} obtenidos para cada una de las orientaciones estudiadas y en presencia de diferentes concentraciones de ácido sulfúrico se han representado en la figura IV.23. La línea continua representa los valores proporcionados por la relación IV.2. Puede comprobarse que en todos los casos los valores experimentales coinciden, dentro del error experimental, con los valores de Q_s correspondientes a la estructura $n(111) \times (100)$. Este resultado puede extenderse a los valores de Q_s^{ex} obtenidos en una disolución $HClO_4$ 0.1 M. Estos valores se comparan en la curva e de la figura IV.24 con los obtenidos en H_2SO_4 0.5 M.

Puede concluirse entonces que el estado que aparece entre 0.24 y 0.27 V, según las condiciones de adsorción específica, proporciona una medida directa e intrínseca a la superficie de la cantidad de sitios de escalón de simetría (100) existentes sobre la misma. La independencia de los valores de Q_s^{ex} al variar la concentración o la naturaleza de los aniones presentes en la disolución sugiere que una única especie es responsable de la transferencia de carga sobre los sitios de escalón. El valor, utilizado en el modelo, de un electrón transferido por átomo de platino superficial sugiere la adsorción de hidrógeno atómico sobre este tipo de sitio.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.28. Valores teóricos (línea continua) y experimentales de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón de $Pt(n+1, n-1, n-1)$ en diferentes disoluciones de H_2SO_4 . H_2+Ar ($+$) 2.0 M ; (Δ) 0.5 M ; (\circ) 0.1 M ; (\square) 0.05 M ; (∇) 0.01 M (\bullet) valores idénticos para dos o más concentraciones.

IV.3.3.2. Determinación de la densidad de sitios de terraza y de la contribución de la doble capa.

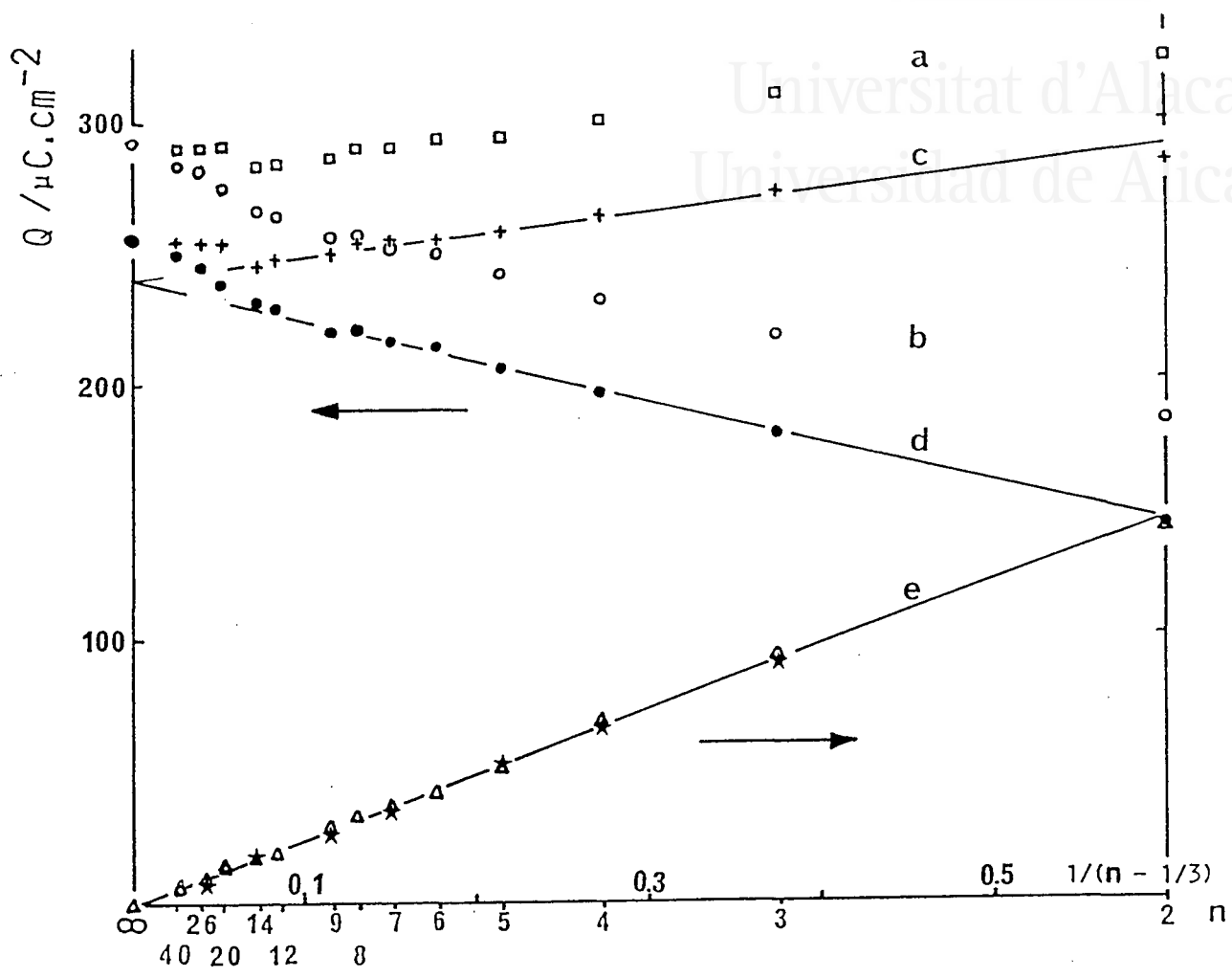
Según la relación III.14, los valores de Q_t^{ex} , calculados por diferencia entre los valores de $Q_{(\text{hkl})}^{\text{ex}}$ y Q_s^{ex} , contienen la carga correspondiente a la adsorción sobre los sitios de terraza más la contribución de la doble capa, Q_{DC} . Este término puede evaluarse para cada concentración de ácido sulfúrico a partir de la representación de los valores de Q_t^{ex} en función de la densidad nominal de sitios de escalón, $1/(n-1/3)$. En esta sección mostraremos que resultados equivalentes pueden obtenerse a partir de la representación de la densidad de carga total $Q_{(\text{hkl})}^{\text{ex}}$.

En las curvas a y b de la figura IV.29 se han representado respectivamente los valores de $Q_{(\text{hkl})}^{\text{ex}}$ y Q_t^{ex} resultantes de la integración entre 0.055 y 0.755 V de los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M. Los valores correspondientes a las superficies con $n \leq 14$ se disponen paralelamente a las líneas que representan los valores de $Q_{(\text{hkl})}$ (línea c) y Q_t (línea d) calculados a partir de las relaciones (IV.4) y (IV.3) respectivamente. Para las superficies con $n > 14$, los valores experimentales se desvían progresivamente de este comportamiento lineal a medida que la densidad de sitios de escalón disminuye.

Si las relaciones calculadas a partir del modelo de esferas duras son válidas para estas superficies, la diferencia entre los valores calculados a partir de ellas y los valores experimentales corresponde a la contribución de la doble capa. La variación de los valores experimentales para $n \leq 14$ sugiere para estas superficies un valor de Q_{DC} independiente de la densidad de sitios de escalón. Este valor puede calcularse extrapolando los segmentos lineales de a y b para una densidad de sitios de escalón cero. El valor obtenido en ambos casos utilizando el método de mínimos cuadrados es de $277 \pm 1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. De la diferencia entre este valor y el calculado a partir de las relaciones (IV.3) y (IV.4) resulta un valor de Q_{DC} de $36 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.29. Valores experimentales de la densidad de carga asociada a los sitios totales (a,c) y de terraza (b,d) en H_2SO_4 0.5 M antes (a,b) y después (c,d) de la corrección de la contribución de la doble capa. La curva e corresponde a los valores de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón en H_2SO_4 0.5M (Δ) y $HClO_4$ 0.1 M (\star). Las líneas continuas corresponden a los valores teóricos para la configuración $n(111) \times (100)$.

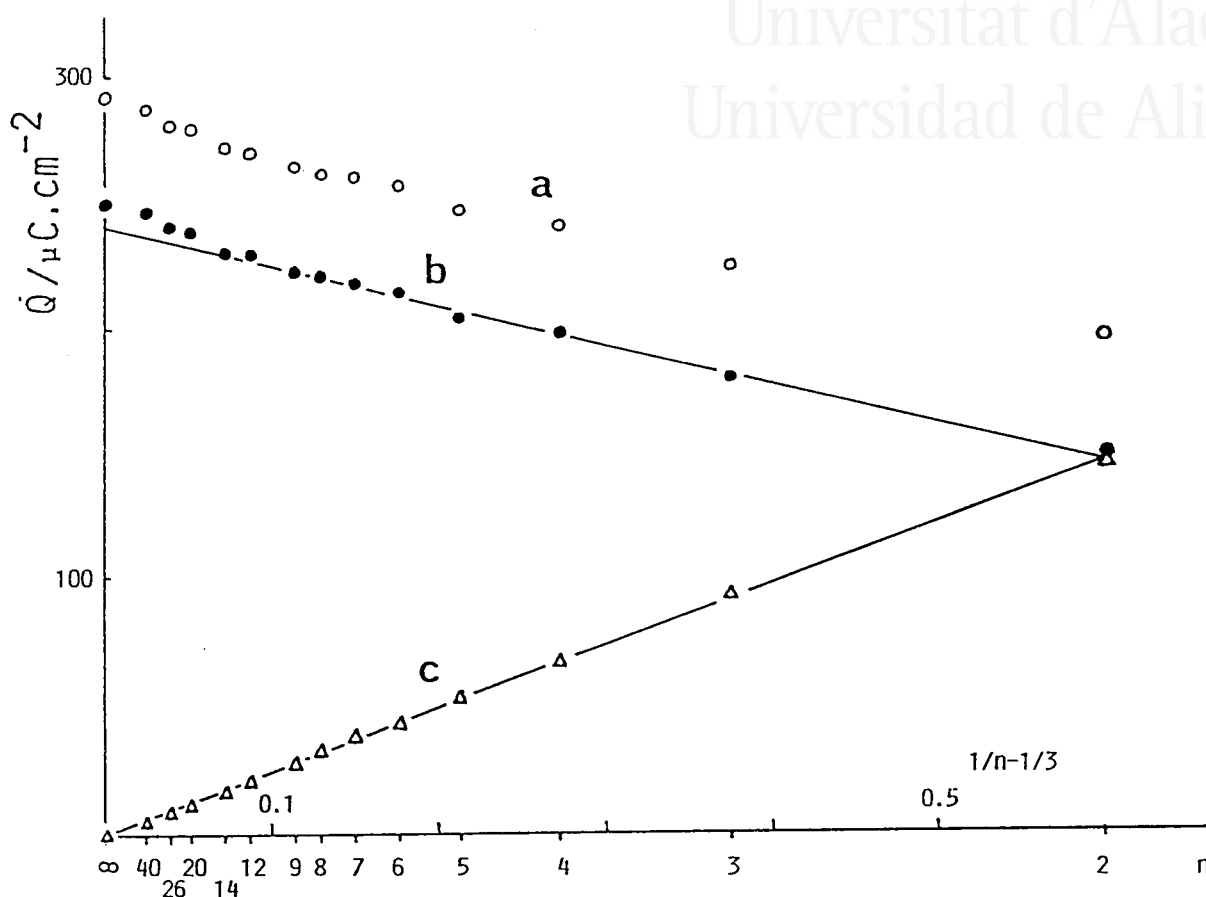
Debe remarcarse que este valor es significativamente inferior al obtenido en el mismo electrolito y en el mismo rango de potenciales para las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[1\bar{1}0]$. La independencia de los valores de Q_t^{ex} obtenidos para estas superficies tras enfriamiento al aire o en una mezcla de H_2+Ar (ver sección III.3.1.3.) demuestra que esta diferencia entre las dos series de superficies no proviene de las condiciones de enfriamiento del electrodo utilizadas en cada caso.

Restando el valor de Q_{DC} a los valores de $Q_{(hkl)}^{ex}$ y Q_t^{ex} se obtienen los valores representados en las curvas b y d. En el caso de las superficies con $n \leq 14$, estos valores coinciden con los valores de $Q_{(hkl)}$ y Q_t calculados a partir del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(100)]. La coincidencia de las dos series de valores experimentales demuestra la posibilidad de analizar las cargas asociadas a la adsorción sobre el total de los sitios superficiales independientemente de la separación de la contribución correspondiente a cada tipo de sitio.

La discrepancia entre los valores de $(Q_t^{ex}-Q_{CD})$ y los de Q_t para las superficies con $n > 14$ aumenta al disminuir la densidad de sitios de escalón. Este comportamiento sugiere una variación gradual de Q_{CD} entre $36 \mu C.cm^{-2}$ y el valor de $51 \mu C.cm^{-2}$ calculado para Pt(111) y las superficies vecinales en la zona $[1\bar{1}0]$. Esta evolución es paralela al desarrollo del pico a 0.45 V y del estado de adsorción a 0.7 V, fenómenos que están relacionados con la adsorción de los aniones del ácido sulfúrico sobre las terrazas (111). La diferencia entre los valores de Q_{CD} para las dos series de superficies vecinales de Pt(111) indica claramente un efecto de la simetría de los sitios de escalón sobre la contribución doble capa en el rango de potenciales integrado. La medida independiente de la carga transferida sobre los sitios de terraza en la zona de potenciales habituales confirmará que esta diferencia está localizada en el rango de potenciales en el que se produce la adsorción de aniones sobre las terrazas (111).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV.30. Valores experimentales de la densidad de carga asociada a los sitios de terraza en H_2SO_4 0.1 M antes (curva a) y después (curva b) de la corrección de la contribución de la doble capa.

La curva c corresponde a los valores de la densidad de carga asociada a los sitios de escalón.

Las líneas continuas corresponden a los valores teóricos para la configuración $n(111)\times(100)$.

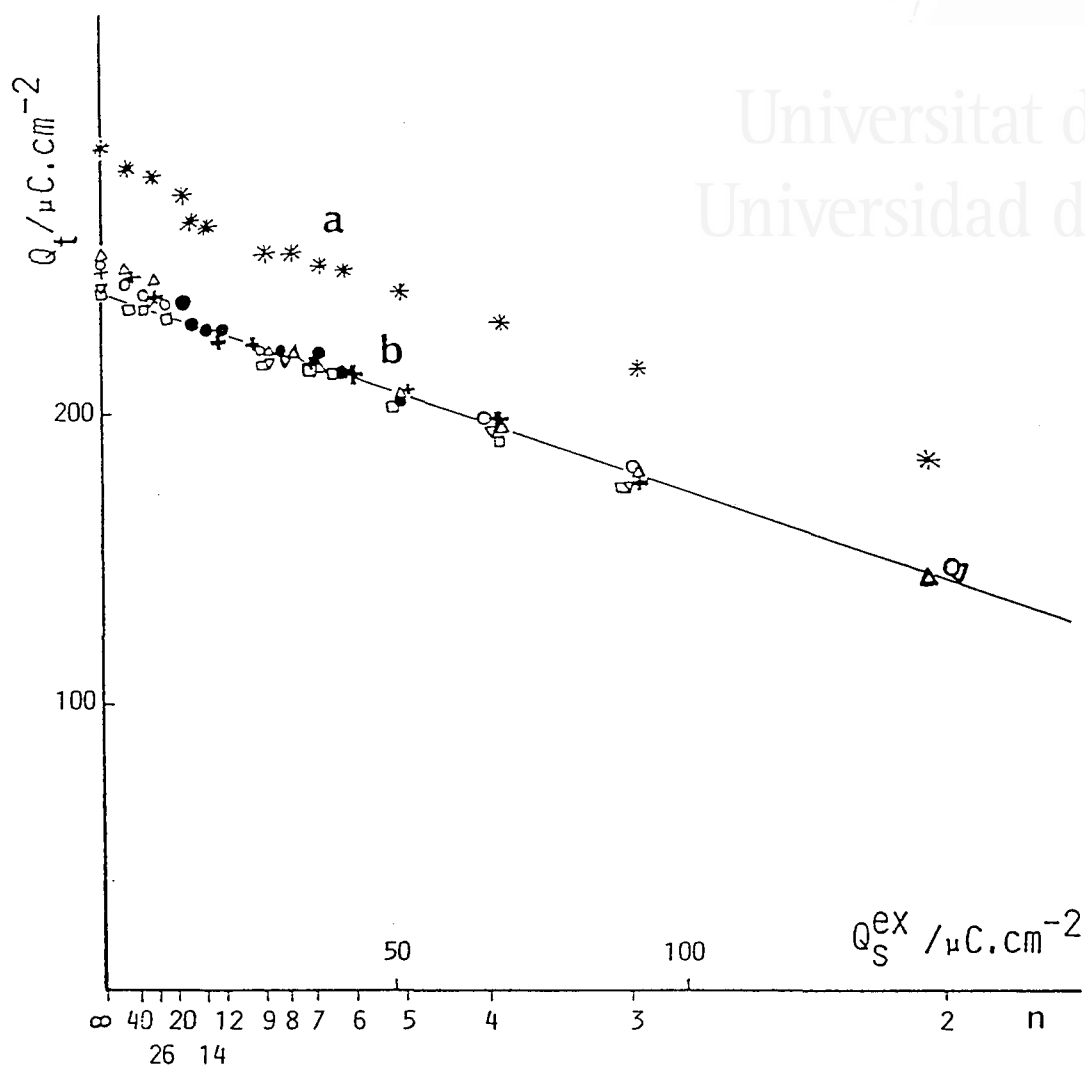
Los resultados que venimos de describir en H_2SO_4 0.5 M son similares a los obtenidos para el resto de las concentraciones de H_2SO_4 estudiadas. En las curvas a y c de la figura IV.30 se han representado los valores de Q_t^{ex} y Q_s^{ex} obtenidos en una disolución H_2SO_4 0.1 M. Los voltamogramas correspondientes se han integrado entre 0.055 y 0.855 V. Los valores de Q_t^{ex} para las superficies con $n \leq 14$ definen una recta cuyas pendiente y ordenada en el origen son respectivamente -157 y 283 $\mu C.cm^{-2}$. El valor de Q_{CD} que se deduce de este último valor es de 42 $\mu C.cm^{-2}$, el cual equivale a una capacidad media en el rango de potenciales integrado similar a la obtenida en H_2SO_4 0.5 M entre 0.055 y 0.755 V. Al igual que en esta concentración, la corrección de doble capa deducida para las superficies con $n \leq 14$ no es válida para las superficies con densidades de escalón menores. Para el resto de las superficies, y en todas las concentraciones entre 10^{-2} y 2.0 M, los valores de $(Q_t^{ex} - Q_{DC})$ coinciden con las cargas correspondientes a la densidad de sitios de terraza existentes sobre $Pt(S)[n(111) \times (100)]$.

Este resultado confirma la posibilidad de determinar la la densidad de sitios superficiales de un electrodo de platino a partir de su comportamiento voltamétrico. Al igual que en el caso de las superficies $Pt(S)[n(111) \times (111)]$, la densidad de sitios de terraza de simetría (111) puede calcularse a partir de los valores de Q_t^{ex} . Estos últimos representan el conjunto de estados de adsorción relacionados con las terrazas (111) entre 0.055 y 0.755-0.855 V, incluyendo por lo tanto los estados llamados inhabituales. El átomo de hidrógeno es la única especie presente en el sistema que puede adsorberse en todo este rango de potenciales con la transferencia de un electrón por sitio de platino superficial.

Finalmente cabe remarcar que la variación de los valores de Q_t^{ex} con la densidad de sitios de escalón refleja el efecto de la simetría de éstos últimos sobre la densidad de sitios de terraza. La relación, característica de cada serie de superficies vecinales, entre las superficies ocupadas respectivamente por un sitio de escalón y un sitio de terraza, puede deducirse directamente a partir de la representación de los valores de Q_t^{ex} en función de Q_s^{ex} que se recoge en la figura



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.31. Representación de la densidad de carga experimental asociada a los sitios de terraza en función de la densidad carga experimental de los sitios de escalón.

a) valores en H_2SO_4 0.5 M sin corregir.

b) valores en H_2SO_4 2.0 M (+); 0.5 M (Δ); 0.1 M (\circ); 0.05 M (\square) y 0.01 M (∇).

(\bullet) valores que coinciden para dos o más concentraciones. La línea continua representa la relación correspondiente a la estructura $\text{Pt(S)}[(n-1)(111)\times(110)]$

IV.31. Los valores representados en la curva a de esta figura son los obtenidos en H_2SO_4 0.5 M. Los puntos correspondientes a las superficies con $n \leq 14$ definen una recta de pendiente -0.64 . El valor de Q_{CD} que se deduce de la ordenada en el origen de esta recta coincide con el calculado a partir de la representación en función de $1/(n-1/3)$ en la figura IV.29.

Aplicando el mismo procedimiento para los valores obtenidos en las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico se obtienen los puntos representados en la curva b. El comportamiento de los valores correspondientes a las superficies con $n > 14$ sugiere que el valor de Q_{CD} para estas orientaciones se aproxima a medida que la concentración en ácido sulfúrico disminuye al valor deducido a partir del comportamiento lineal de las superficies con $n \leq 14$. Para éstas últimas, los valores corregidos de la contribución de la doble capa coinciden, dentro del error experimental, con los valores de Q_{t} calculados a partir de la relación IV.5 (línea continua). El conjunto de 48 puntos experimentales obtenidos para estas superficies define una recta de ordenada en el origen igual a $241 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y de pendiente -0.66 . De este valor experimental se deduce que el área ocupada sobre el plano de la terraza por un sitio de escalón es $2/3$ de la ocupada por un sitio de terraza.

Esta relación entre las superficies ocupadas por cada tipo de sitio coincide con la deducida a partir del modelo de esferas duras de $\text{Pt}(\text{S})[\text{n}(111)\times(100)]$ y confirma así la simetría (100) de los sitios de escalón presentes en las superficies vecinales de $\text{Pt}(111)$ en la zona $\{0\bar{1}1\}$. Esta conclusión confirma las indicaciones obtenidas a partir del potencial, entre 0.255 y 0.265 V, del estado de adsorción correspondiente. Merece remarcar finalmente el hecho de que la validez del modelo de esferas duras para este tipo de superficie puede determinarse a partir de la pendiente definida por los valores experimentales en la curva a de la figura IV.31 antes de hacer ninguna hipótesis sobre el valor de la contribución de la doble capa.

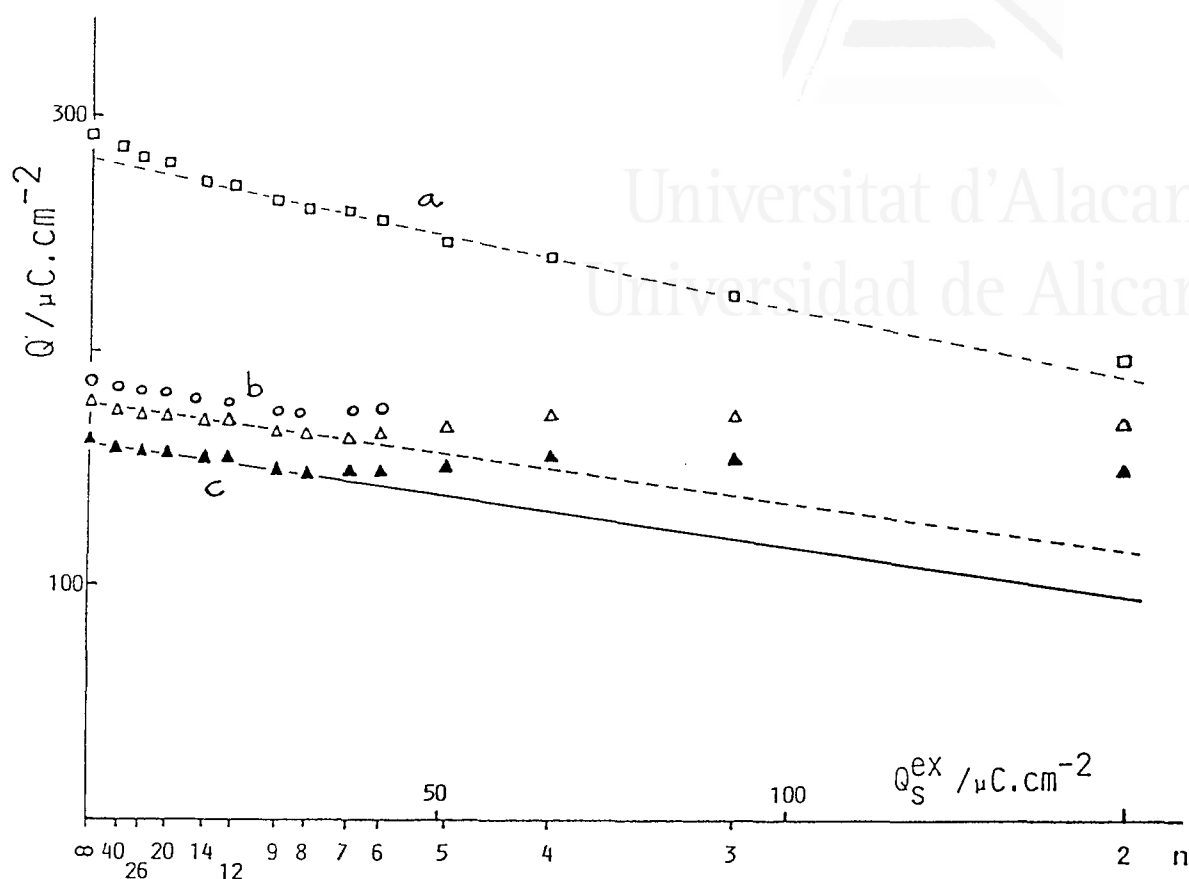
IV.3.4. ANALISIS DE LA DISTRIBUCIÓN Y DE LA ESTRUCTURA FINA DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES A LA ADSORCIÓN DE HIDROGENO SOBRE LAS TERRAZAS (111).

En la sección III.3.3.2 hemos demostrado para una serie de superficies Pt(S)[n(111)x(111)] que la relación entre las poblaciones de los estados habituales e inhabituales correspondientes a la adsorción sobre las terrazas (111) dependía de la anchura de las mismas y no de la concentración de ácido sulfúrico. En la sección III.4.2 hemos visto además que la población de los estados inhabituales en medio perclórico representaba también 2/3 de la carga correspondiente a la saturación de las terrazas (111) para todas las superficies con $n \geq 8$. Para que este comportamiento se considere como una propiedad que depende exclusivamente de la anchura de las terrazas (111) debe comprobarse que también se cumple en el caso de superficies que contienen terrazas (111) y escalones de simetría diferente, como son las superficies Pt(S)[n(111)x(100)].

Los valores de carga experimental que se representan en la figura IV.32 en función de Q_s^{ex} se han calculado, de manera similar a los representados en la figura III.25, a partir de los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.1 M. La curva a corresponde a los valores de Q_t^{ex} sin corrección de doble capa. La línea discontinua representa el ajuste por mínimos cuadrados de los valores obtenidos con las superficies con $n \geq 14$. La pendiente de esta recta es de -0.63. En la curva b se han representado los valores de carga asociados a los estados habituales medidos entre 0.055 y 0.36 V en H_2SO_4 0.1 M (valores representados con triángulos) así como algunos valores medidos en $HClO_4$ 0.1 M entre 0.055 y 0.48 V (círculos). En ambos casos puede observarse que los valores experimentales, no corregidos aun de la contribución de la doble capa, definen una recta para las superficies con $n \geq 8$, alejándose progresivamente de la linealidad para anchuras de terraza menores.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

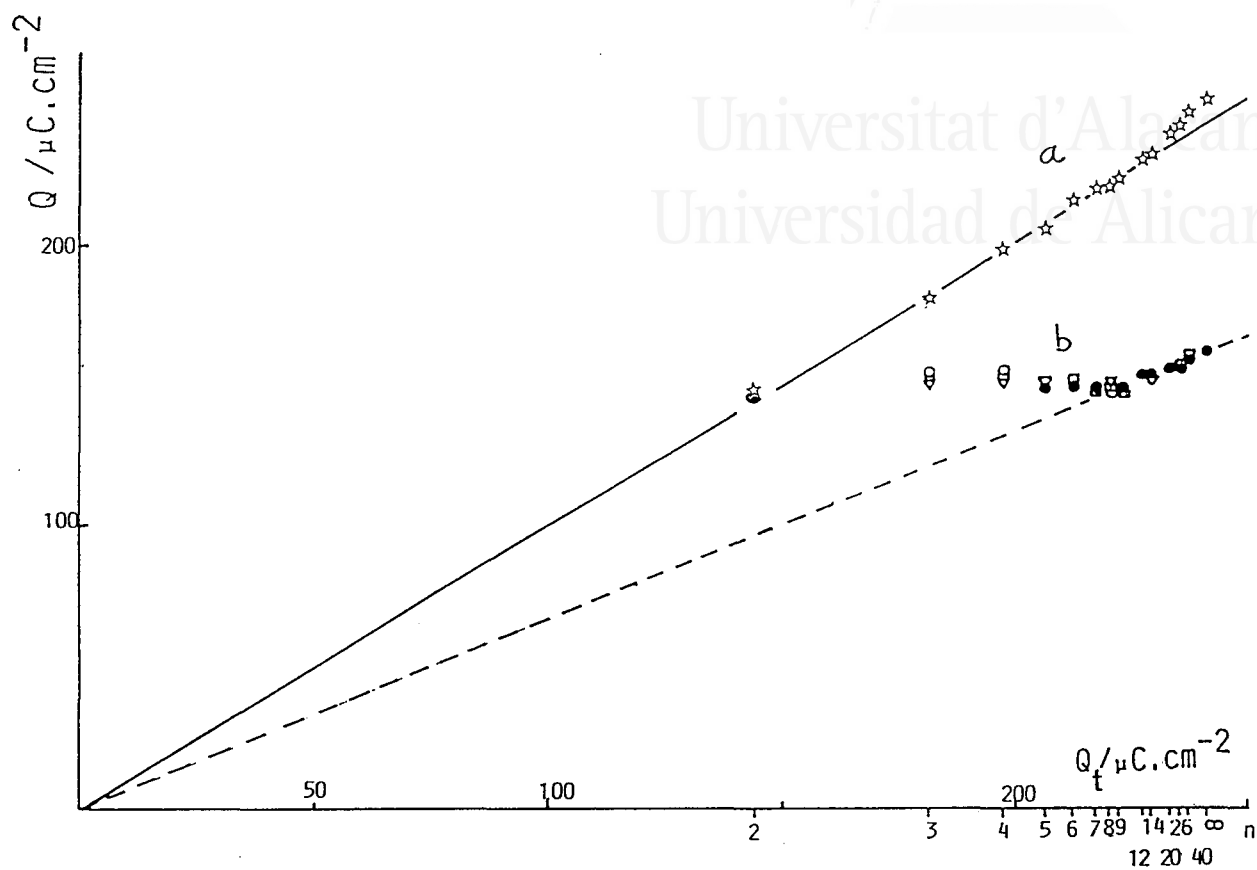


- IV.32. Representación de las densidades de carga experimental asociadas a los sitios de terraza en función de la correspondiente a los sitios de escalón.
- densidad de carga total en H_2SO_4 0.1 M (no corregida)
 - densidad de carga asociada a los estados habituales en H_2SO_4 0.1 M (\blacktriangle) y HClO_4 0.1 M (\bullet) (no corregidas)
 - valores en H_2SO_4 0.1 M corregidos de la doble capa.
- Las líneas discontinuas representan los ajustes experimentales mientras que la línea continua corresponde a $2/3$ de $Q_s^{\text{teórica}}$.

La pendiente de la recta definida por los valores obtenidos en H_2SO_4 0.1 M (línea discontinua en la curva b) es -0.43. La relación entre esta pendiente y la de la recta de la curva a es 0.68. Este valor, muy próximo de 2/3, representa la relación entre la población de los estados habituales y el total de especies adsorbidas sobre las terrazas (111). Al igual que con las superficies $\text{Pt(S)}[n(111)x(111)]$, esta relación es válida para todas las superficies con $n \geq 8$.

En la línea c de la figura IV.32 se han representado los valores obtenidos en H_2SO_4 0.1 M tras corregir la contribución de doble capa de forma similar a como se ha descrito en la sección III.3.3.2. Puede observarse claramente que, para las superficies con $n \geq 8$, estos valores se sitúan prácticamente sobre la recta correspondiente a 2/3 de Q_t , alejándose paulatinamente de la misma para anchuras de terraza menores. El mismo comportamiento puede observarse en la figura IV.33, en la que se han representado los valores de carga asociados a los estados habituales en H_2SO_4 0.1, 0.05 y 0.01 M (curva b) y los valores de Q_t^{ex} obtenidos en H_2SO_4 0.1 M (curva a) en función de los valores teóricos de Q_t correspondientes. En esta representación todos los valores experimentales están corregidos de la contribución de la doble capa. Para cada superficie, la diferencia entre los valores representados en las curvas a y b corresponde a la población de los estados inhabituales. Esta última representa 1/3 del total de especies adsorbidas sobre las terrazas (111) de las superficies con $n \geq 8$ y esto independientemente de la concentración de H_2SO_4 (debe recordarse que la elección de concentraciones inferiores a 0.1 M se debe solamente a la necesidad de poder separar fácilmente la población de estados habituales e inhabituales). Para superficies con $n \leq 7$, la proporción de la carga relacionada con la adsorción sobre las terrazas (111) y que aparece en la zona de potenciales inhabituales se hace cada vez más pequeña, hasta hacerse prácticamente cero en el caso de $\text{Pt}(311)$.

El comportamiento que acabamos de describir para las superficies $\text{Pt(S)}[n(111)x(100)]$ es idéntico al observado para $\text{Pt(S)}[n(111)x(111)]$ y puede considerarse por lo tanto una propiedad intrínseca a la dimensión de las terrazas (111). Aunque ésta no sea estrictamente la misma para



IV.33. Representación de la densidad total de carga experimental asociada a los sitios de terraza (a) y la de los estado habituales (b) en función de la densidad de carga de terraza teórica.

H_2SO_4 0.1 M (\star, \circ), 0.05 M (\square) y 0.01 M (∇).

Todos los valores experimentales estan corregidos de la contribución de la doble capa.

las superficies de cada serie que tienen el mismo valor de n , las posibles diferencias ocasionadas por el distinto desplazamiento de los átomos que definen los escalones (110) y (100), quedan dentro del error experimental que se tiene a la hora de calcular la pendiente de la recta en la curva \underline{b} de la figura IV.32.

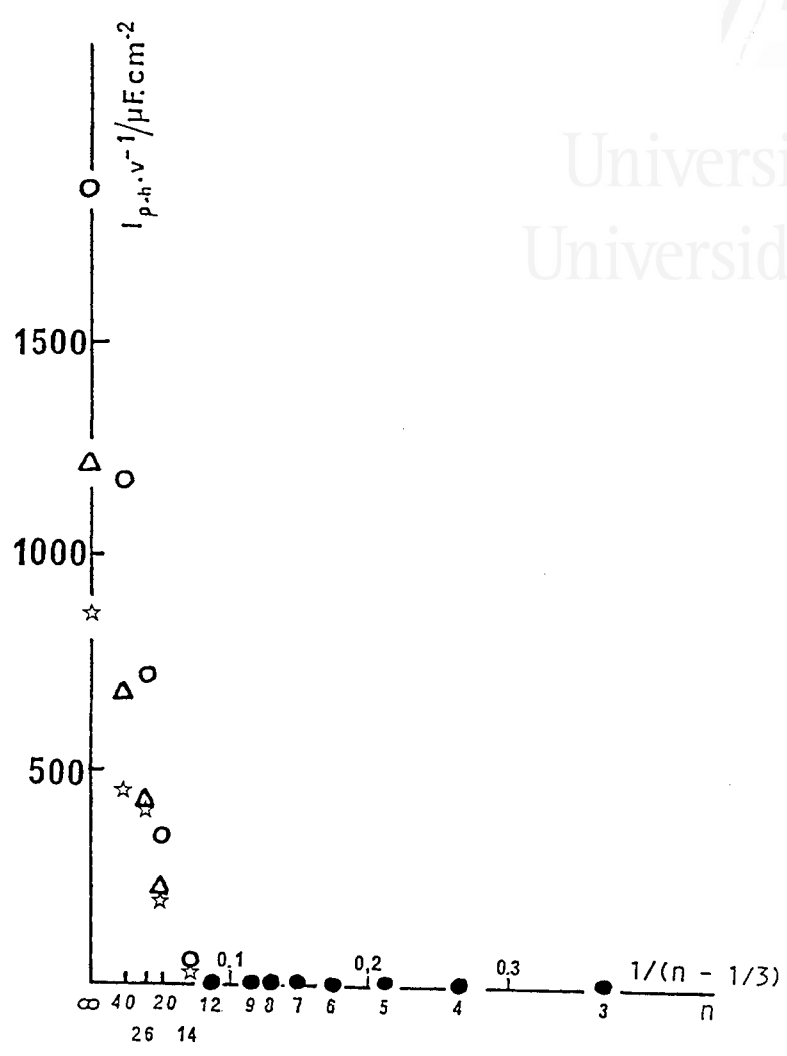
Un detalle interesante en las figuras IV.32 y IV.33 es que la diferencia entre los valores de Q_t^{ex} de las superficies con $n \geq 14$ y los correspondientes a la línea definida por los valores de las superficies con anchuras de terraza más pequeñas (curvas \underline{a}) no se observa al representar las cargas asociadas a los potenciales habituales. Este hecho indica que esa diferencia de cargas se localiza en la zona de potenciales inhabituales en la que se localiza también la adsorción de aniones sobre las terrazas (111). Este comportamiento es consistente con la asignación del aumento de los valores de Q_t^{ex} para $n \geq 14$ a una diferencia en la contribución de la doble capa y que sería específica a la presencia de escalones (100).

La última propiedad de los estados inhabituales que queda por discutir es la de su estructura fina en disoluciones de ácido sulfúrico. Al igual que en el caso de las superficies con escalones (110), la adsorción de hidrógeno en esta zona de potenciales, sobre las superficies Pt(S)[n(111)x(100)] con un valor de n suficientemente grande, se caracteriza por la aparición de un pico agudo y reversible. El potencial de este pico depende de la concentración de ácido sulfúrico (0.45 V en una disolución H_2SO_4 0.5 M, independientemente de la anchura de la terraza) y su altura, para una concentración dada, disminuye al hacerlo la anchura nominal de las terrazas.

En la figura IV.34 se han representado los valores de la corriente máxima de éste pico (medida como se indicaba en la figura III.27) para todas las superficies Pt(S)[n(111)x(100)] en disoluciones H_2SO_4 0.5 M, 0.1 y 0.01 M. De esta representación se deduce que, independientemente de la concentración ácido sulfúrico, el fenómeno responsable de este pico no tiene lugar para las superficies con $n \leq 14$ filas de átomos. Este valor es el mismo que se obtenía cuando las superficies



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



IV.34. Representación de la densidad de corriente del pico de transición de fase de los estados inhabituales en H_2SO_4 0.5 M (●), 0.1 M (Δ) y 0.01 M (☆); (●) valores confundidos H_2+Ar .

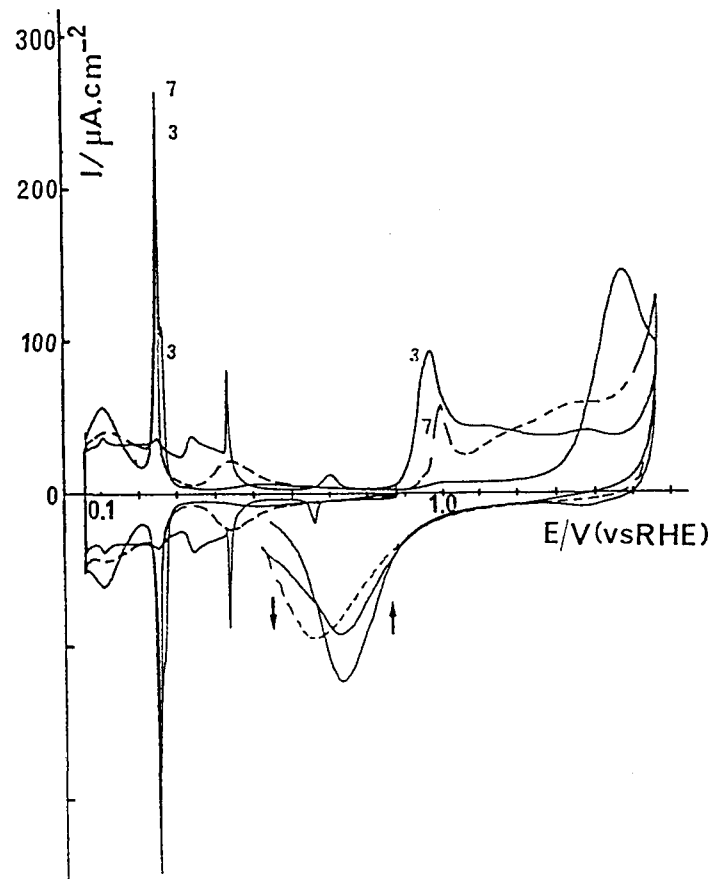
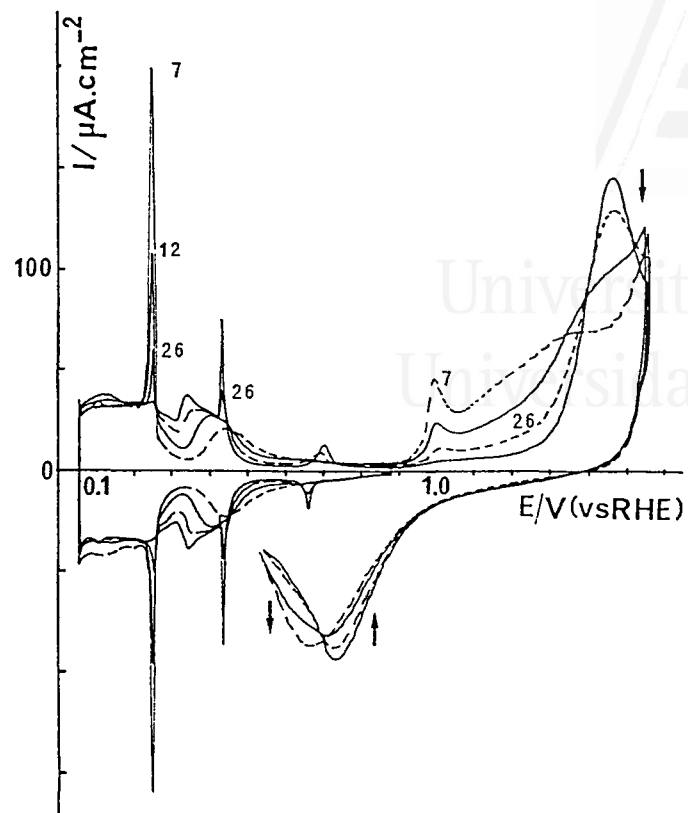
Pt(S)[n(111)x(111)] se enfriaban en condiciones similares, es decir, en H_2+Ar , tras el tratamiento a la llama. Puede decirse entonces que este valor representa una característica de la anchura de las terrazas (111). El aumento brusco de los valores de corriente al sobrepasar este límite y el efecto de la concentración es similar al observado con las superficies con escalones (110).

IV.3.5. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO.

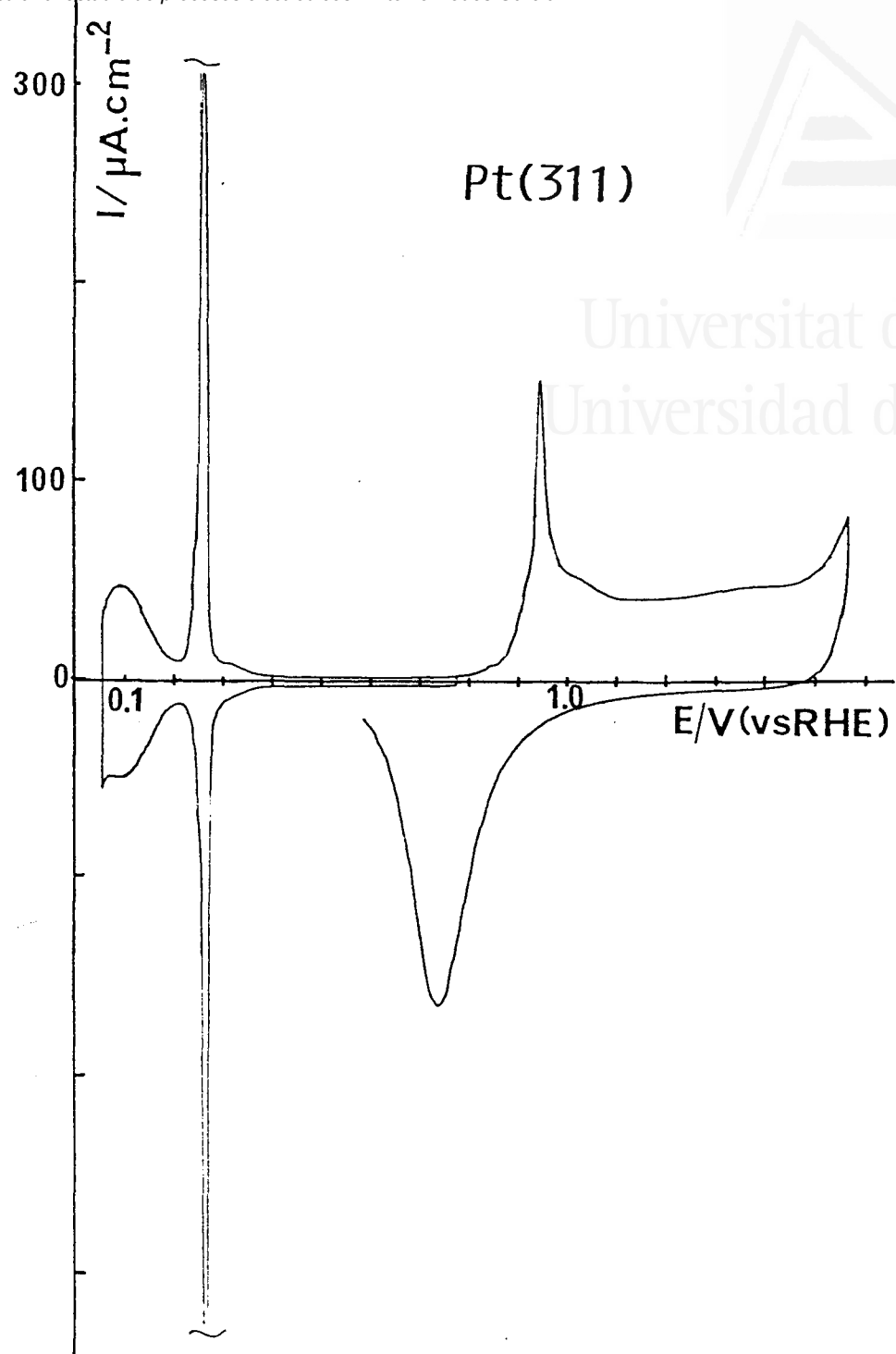
En esta sección describiremos las curvas obtenidas con superficies Pt(S)[n(111)x(100)] al registrar el primer barrido a potenciales superiores a 0.88 V. Las figuras IV.35-37 recogen voltamogramas obtenidos en H₂SO₄ 0.5 M mientras que la figura IV.38 corresponde a experiencias realizadas en HClO₄ 0.1 M. En ambos medios puede observarse que el aumento de la densidad de sitios de escalón produce la disminución del pico que, en cada caso, caracteriza la adsorción de oxígeno sobre Pt(111), favoreciéndose al mismo tiempo la adsorción de oxígeno a potenciales más bajos.

La mayor diferencia con respecto al comportamiento observado con las superficies Pt(S)[(n-1)(111)x(110)] es que el aumento de la adsorción de oxígeno entre 0.88 y 1.2 V tiene lugar con la aparición de un estado bien marcado para todas las densidades de sitios de escalón. En H₂SO₄ 0.5 M, este estado aparece a 1.12 V para Pt(27,25,25) (n=26 en la figura IV.35) y se desplaza a potenciales menos positivos a medida que la anchura de las terrazas disminuye. Para Pt(433) (n=7) este estado aparece a 1.0 V (figuras IV.35 y V.36) mientras que para Pt(211) (n=3) se observa a 0.97 V (figura IV.36) y para Pt(311) (n=2) a 0.95 V (figura IV.37). Por el contrario, en HClO₄ 0.1 M el estado que se desarrolla entre 0.88 y 1.0 V (figura IV.38) aparece al mismo potencial (0.92 V) para Pt(544) (n=9) y Pt(311). Esta diferencia entre los dos electrolitos puede asignarse razonablemente a un efecto de la anchura los dominios sobre la adsorción de aniones bisulfato, la cual disminuiría al hacerlo los valores de n. La aparición en HClO₄ 0.1 M de un estado de adsorción de oxígeno a un potencial constante e inferior al del estado en H₂SO₄ 0.5 M es consistente con la ausencia de adsorción específica en este electrolito.

Como veremos en la sección V.4, la aparición de un pico bien marcado de adsorción de oxígeno para las superficies con escalones (100) en esta zona de potenciales depende del orden de los mismos. Procesos que, como se verá más adelante, afectan al orden monodimensional de los



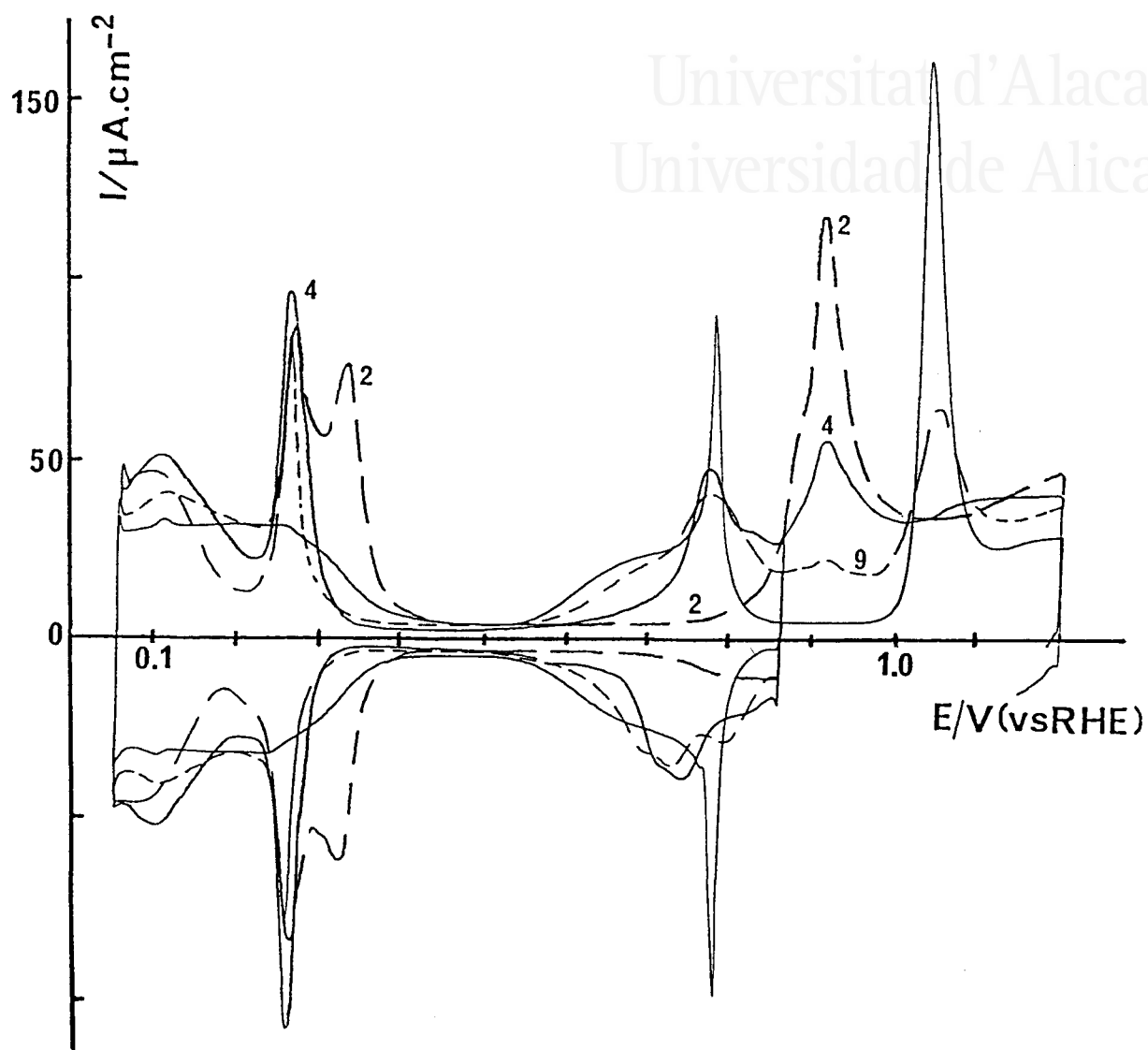
IV.35-36. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de Pt(111), Pt(27,25,25) (n=26), Pt(13,11,11) (n=12), Pt(433) (n=7) y Pt(211) (n=3) incluyendo la primera adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.58 V. H_2+Ar



IV.37. Voltamograma de Pt(311) ($n=2$) incluyendo la primera adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.58 V en H_2SO_4 0.5 M H_2+Ar .



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV.38. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M de Pt(111), Pt(544) ($n=9$), Pt(533) ($n=4$) y Pt(311) ($n=2$) incluyendo el primer barrido positivo entre 0.87 y 1.2 V .

escalones (100), como son las adsorciones térmica y electroquímica de oxígeno, hacen que la población de este estado sea más pequeña y su forma menos aguda. Este comportamiento proporciona un criterio adicional sobre el orden de este tipo de superficie.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.4 BIBLIOGRAFIA.

1. B.LANG, R.W.JOYNER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.30(1972)440
2. K.BARON, D.W.BLAKEY y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.41(1974)45
3. D.W.BLAKEY y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.65(1977)419
4. B.LANG, R.W.JOYNER y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.30(1972)454
5. G.MAIRE, P.LEGARE y G.LINDAUER. Surf.Sci.80(1979)238
6. G.LINDAUER, P.LEGARE y G.MAIRE. Surf.Sci.126(1983)301
7. B.LANG. Surf.Sci.53(1975)317
8. A.M.LANZILLOTTO y S.L.BERNASEK. J.Chem.Phys.84(1986)3553
9. F.GARIN, S.AYEACH, P.LEGARE y G.MAIRE. J.Catalysis 77(1982)323
10. D.M.COLLINS y W.E.SPICER. Surf.Sci.69(1977)85
11. D.M.COLLINS y W.E.SPICER. Surf.Sci.69(1977)114
12. K.E.LU y R.R.RYE. Surf.Sci. Surf.Sci.45(1974)677
13. P.LEGARE, G.LINDAUER, L.HILAIRE, G.MAIRE, J.EHRHARDT, J.JUPILLE, A.CASSUTO, C.GUILLOT y J.LECANTE. Surf.Sci.198(1988)69
14. H.R.SIDDIQUI, A.WINKLER, X.GUO, P.HAGANS y J.T.YATES
Surf.Sci.193(1988)L17
15. G.E.GDOWSKI y R.J.MADIX. Surf.Sci.115(1982)524
16. A.M.LANZILLOTTO y S.L.BERNASEK. Surf.Sci.175(1986)45
17. B.E.HAYDEN, K.KRETZSCHMAR, A.M.BRADSHAW y R.G.GREENLER
Surf.Sci.149(1985)394
18. R.G.GREENLER, K.D.BURCH, K.KRETZSCHMAR, R.KLAUSER y A.M.BRADSHAW
Surf.Sci.152/153(1985)338
19. J.S.SOMERS, Th.LINDNER, M.SURMAN, A.M.BRADSHAW, G.P.WILLIAMS, C.F.McCONVILLE, D.P.WOODRUFF. Surf.Sci.183(1987)576
20. D.K.LAMBERT y R.G.TOBIN. Surf.Sci.232(1990)149
21. H.R.SIDDIQUI, X.GUO, I.CHORDKENDORFF y J.T.YATES
Surf.Sci.191(1987)L813
22. M.A.HENDERSON, A.SZABO y J.T.YATES. J.Chem.Phys.91(1989)7245
23. M.R.McCLELLAN, J.L.GLAND, F.R.McFEELY. Surf.Sci.112(1981)63
24. M.TRENARY, S.L.TANG, R.J.SIMONSON y F.R.McFEELY.
J.Chem.Phys.80(1984)477
25. R.D.RAMSIER y J.T.YATES. Surf.Sci.Rep.12(6-8)(1991)244
26. H.R.SIDDIQUI, P.J.CHEN, X.GUO y J.T.YATES.
J.Chem.Phys.92(1990)7690
27. J.CLAVILIER, D.ARMAND, S.G.SUN y M.PETIT.
J.Electroanal.Chem.205(1986)267
28. S.MOTOO y N.FURUYA.
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.91(1987)457
29. N.M.MARKOVIC, N.S.MARINKOVIC y R.R.ADZIC.
J.Electroanal.Chem.241(1988)309
30. J.CLAVILIER, D.ARMAND y B.L.WU.
J.Electroanal.Chem.135(1982)159
31. J.CLAVILIER en "Electrochemical Surface Science : Molecular Phenomena at Electrode Surfaces". Editor, P.M.Soriaga. ACS Symposium Series n.378. American Chemical Society. Washington DC. (1988) Capítulo 14.
32. B.LOVE, K.SETO y J.LIPKOWSKI.
J.Electroanal.Chem.199(1986)219
33. B.LOVE y J.LIPKOWSKI en ref.[31], capítulo 33.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS FENOMENOS DE RECONSTRUCCION Y REORDENAMIENTO DE SUPERFICIES CONTENIENDO TERRAZAS (111).

V.1. Estudio del proceso de reorganización térmica de la capa perturbada por el pulido mecánico de las superficies.

V.1.1. Determinación de las condiciones experimentales para la descontaminación térmica de superficies de platino perturbadas.

V.1.2. Estudio de la reorganización de una superficie Pt(111).

V.1.3. Estudio de la reorganización de superficies con orientaciones vecinales a Pt(111).

V.2. Caracterización electroquímica de superficies Pt(111) perturbadas.

V.3. Análisis de la formación de escalones multiatómicos sobre las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[\bar{1}10]$.

V.3.1. Descripción del modelo de esferas duras para una superficie Pt(S)[$n_m(111) \times m(111)$].

V.3.2. Aplicación del modelo al análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

V.4. Estudio del efecto de la adsorción de oxígeno sobre las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$.

V.4.1. Caso de las orientaciones situadas entre Pt(111) y Pt(533).

V.4.1.1. Efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno.

V.4.1.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

V.4.1.2.1. Descripción del modelo de esferas duras de una superficie Pt(S)[$n(111) \times (2m-1,1,1)$].

V.4.1.2.2. Análisis de los resultados experimentales.

V.4.1.3. Efecto del ciclado sobre las superficies perturbadas .

V.4.2. Caso de las orientaciones Pt(211) y Pt(311).

V.5. Bibliografía.

V.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE REORGANIZACIÓN TÉRMICA DE LA CAPA PERTURBADA POR EL PULIDO MECÁNICO DE LAS SUPERFICIES.

Los resultados presentados en los capítulos III y IV han confirmado la posibilidad de obtener información sobre la estructura superficial de un electrodo de platino a partir del análisis de su voltamograma en medio ácido. Esta información concierne tanto a la detección de sitios de adsorción de diferentes simetrías como a la estimación de las dimensiones de los dominios bidimensionales (111) presentes en la superficie. Este conocimiento, proveniente del estudio de estructuras regulares $n(111) \times (111)$ y $n(111) \times (100)$, puede aplicarse a la caracterización de estructuras superficiales más complejas (secciones II.2, 3 y 4) o al seguimiento de diferentes cambios de organización superficial.

Un ejemplo de éste último tipo de estudio es el realizado por MOTOO y FURUYA [1], quienes utilizaron la voltametría de adsorción-desorción de hidrógeno para seguir el proceso de reorganización térmica, en atmósfera de diferentes gases, de una superficie Pt(111) perturbada por la adsorción-desorción de una cantidad controlada de oxígeno. Tras la adsorción de oxígeno, la aparición de defectos tiene lugar a través de un mecanismo que supone el intercambio de posición entre los átomos de platino y el oxígeno adsorbido [1]. En las condiciones en las que la transferencia de carga asociada a este proceso equivale aproximadamente a la adsorción de un átomo de oxígeno por átomo de platino superficial, puede considerarse que la perturbación de la superficie se limita a la última capa de átomos. Este razonamiento se ha visto confirmado por la distribución de alturas de escalón que se deduce de los estudios LEED [2,3] y STM [4] realizados posteriormente. En esta distribución, que depende de la cantidad total de oxígeno adsorbido [2], predominan los escalones mono o biatómicos [2-4]. Puede concluirse entonces que la transformación inducida por la adsorción de oxígeno es estrictamente hablando un fenómeno superficial.

No existen sin embargo estudios sistemáticos sobre la reorganización de capas más espesas de átomos, tales como las resultantes del pulido mecánico de superficies de orientación bien definida. Normalmente, cuando estas capas han sido reordenadas térmicamente, los datos presentados por los diferentes autores conciernen al estado final de las superficies [5]. En otros trabajos se indica que la capa de átomos perturbada por el pulido se elimina por disolución química de la misma seguida de un recocido a alta temperatura [6-8]. Otros autores [9,10] emplean técnicas propias de la preparación de superficies en alto vacío, las cuales combinan bombardeos con Ar y recocidos a alta temperatura.

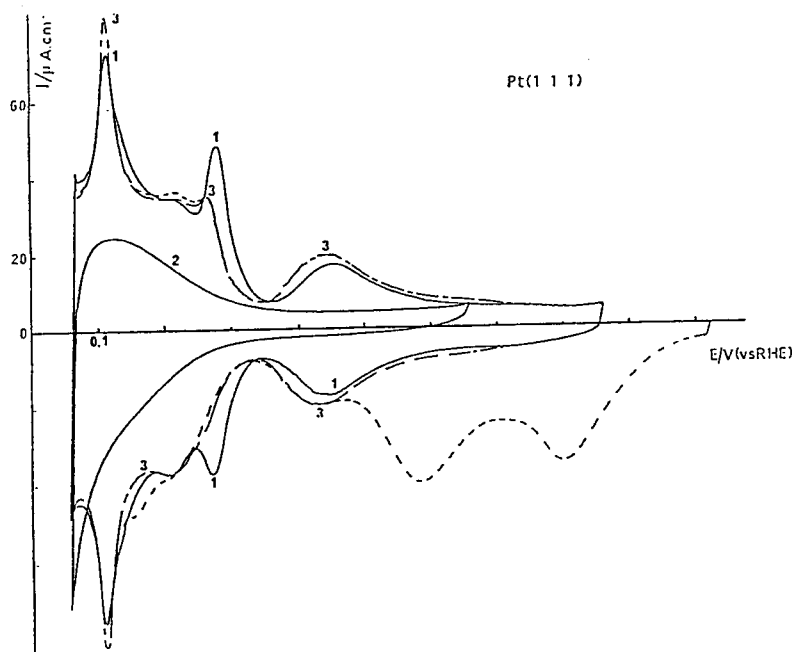
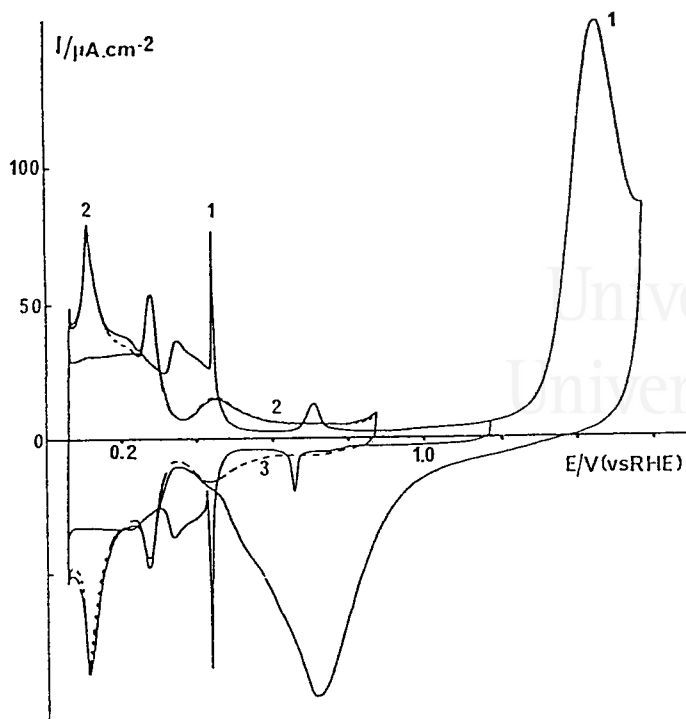
En esta sección describiremos el estudio electroquímico de la reorganización de la capa perturbada por el pulido en el caso de Pt(111) y varias superficies cuyas estructuras de equilibrio contienen terrazas (111). Estos datos completarán los resultados preliminares presentados en la ref.[11] sobre la reorganización de una superficie Pt(111). Así mismo, describiremos un método general para la descontaminación térmica de superficies perturbadas de platino. Esta variante del tratamiento a la llama, capaz de eliminar las impurezas adsorbidas sobre la superficie sin alterar la estructura cristalina de la misma, permite seguir el proceso de reorganización a partir de sus primeras etapas. La aplicación de este método al estudio de la reorganización de una superficie Pt(100) se describirá en la sección VI.4.

V.1.1. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA DESCONTAMINACION DE SUPERFICIES DE PLATINO PERTURBADAS.

Al final del proceso de pulido de las superficies estudiadas en este trabajo, éstas se encuentran contaminadas por restos de los lubricantes empleados durante el pulido y de los disolventes utilizados para eliminar la resina. La obtención de voltamogramas que reflejen la estructura cristalina de estas superficies exige la eliminación de estas impurezas utilizando un método que no modifique la posición de los átomos superficiales.

Este requerimiento puede cumplirse utilizando el tratamiento térmico si las condiciones experimentales se ajustan de manera a separar los efectos de descontaminación y reorganización propios del mismo. Esto último es posible dada la existencia de un rango de temperaturas en el que el platino es suficientemente activo para eliminar, oxidándolas, las impurezas adsorbidas y en el que los átomos superficiales no tienen movilidad suficiente para, en el caso de una superficie perturbada, reorganizarse en estructuras más ordenadas.

El límite superior de este rango de temperaturas puede estimarse a partir de los resultados obtenidos por MOTOO y FURUYA [1] con una superficie Pt(111) perturbada electroquímicamente. Estos autores utilizan la evolución de la altura del pico característico de los estados inhabituales en medio sulfúrico para seguir el efecto de 3 minutos de recocido a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas. En el caso de un recocido en aire no se observan cambios apreciables en el voltamograma de la superficie perturbada si ésta se calienta a temperaturas inferiores a 300 °C, mientras que un recocido a 500 °C conduce al voltamograma característico de la superficie ordenada. En ausencia de oxígeno la superficie comienza a reordenarse a partir de aproximadamente 200 °C y alcanza su estado de equilibrio a partir de 270 °C. Este último resultado concuerda con el obtenido por ABERDAM et al.[3] quienes constataron con LEED que un recocido en vacío entre 250 y 300 °C es suficiente para recuperar el orden bidimensional de una



V.1. Voltamogramas de una superficie Pt(111) en H_2SO_4 0.5M.

- 1) superficie ordenada
- 2,3) primer y segundo ciclos entre 0.055 y 0.86 V tras la adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.57 V.

V.2. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de una superficie Pt(111) perturbada electroquímicamente.

- 1) mismo estado que en la curva 3 de la fig.V.1
- 2) superficie contaminada con uno de los lubricantes
- 3) primer (---) y segundo ciclos (— — —) tras la descontaminación térmica de la superficie.

superficie Pt(111) perturbada por 30-60 ciclos de adsorción-desorción de oxígeno

El procedimiento experimental descrito en la sección II.3.2. permite alcanzar de forma reproducible y durante unos segundos temperaturas inferiores a las arriba mencionadas. La posibilidad de descontaminar en estas condiciones una superficie perturbada se demuestra en la experiencia que se describe a continuación. En ella se ha utilizado como test una superficie Pt(111) perturbada por la adsorción-desorción de oxígeno en condiciones similares a las utilizadas por MOTOO y FURUYA [1]. Este procedimiento proporciona de forma fácil y reproducible una superficie en la que, como hemos señalado anteriormente, sólo la capa superficial de átomos ha sido perturbada. La descontaminación de este tipo de superficie sin alterar su estructura, implica la posibilidad de poder hacer otro tanto en el caso de superficies perturbadas más profundamente.

En la curva 1 de la figura V.1 se reproduce el voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(111) limpia y bien ordenada. La extensión del barrido positivo hasta el mínimo de corriente situado a 1.56 V produce la adsorción de oxígeno en un cantidad equivalente a 550 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta carga corresponde a la adsorción de poco más de una monocapa de oxígeno si se supone una transferencia de 2 electrones por átomo adsorbido. El cambio del voltamograma entre 0.055 y 0.83 V registrado tras la desorción del oxígeno adsorbido indica un cambio en la disposición de los átomos superficiales. El desarrollo de nuevos estados de adsorción de hidrógeno puede relacionarse con la aparición en la superficie de sitios de simetría diferente a la de los existentes inicialmente en Pt(111).

El voltamograma obtenido (curva 1 de la figura V.2) se parece al de una superficie policristalina salvo en la zona de los estados inhabituales en la que persisten una parte de los estados propios de la superficie ordenada. La comparación del voltamograma de la superficie perturbada con los de las superficies vecinales de Pt(111) sugiere la presencia de defectos superficiales de simetría (110) y (100), así como

la persistencia de dominios bidimensionales (111) cuya anchura no excede las 6-7 filas de átomos. Este tipo de estimación de las dimensiones de los dominios (111) se describirá de forma más detallada en la sección V.2. Debe remarcar por último que la transformación de la superficie que acabamos de describir se ha producido en condiciones de extremada limpieza.

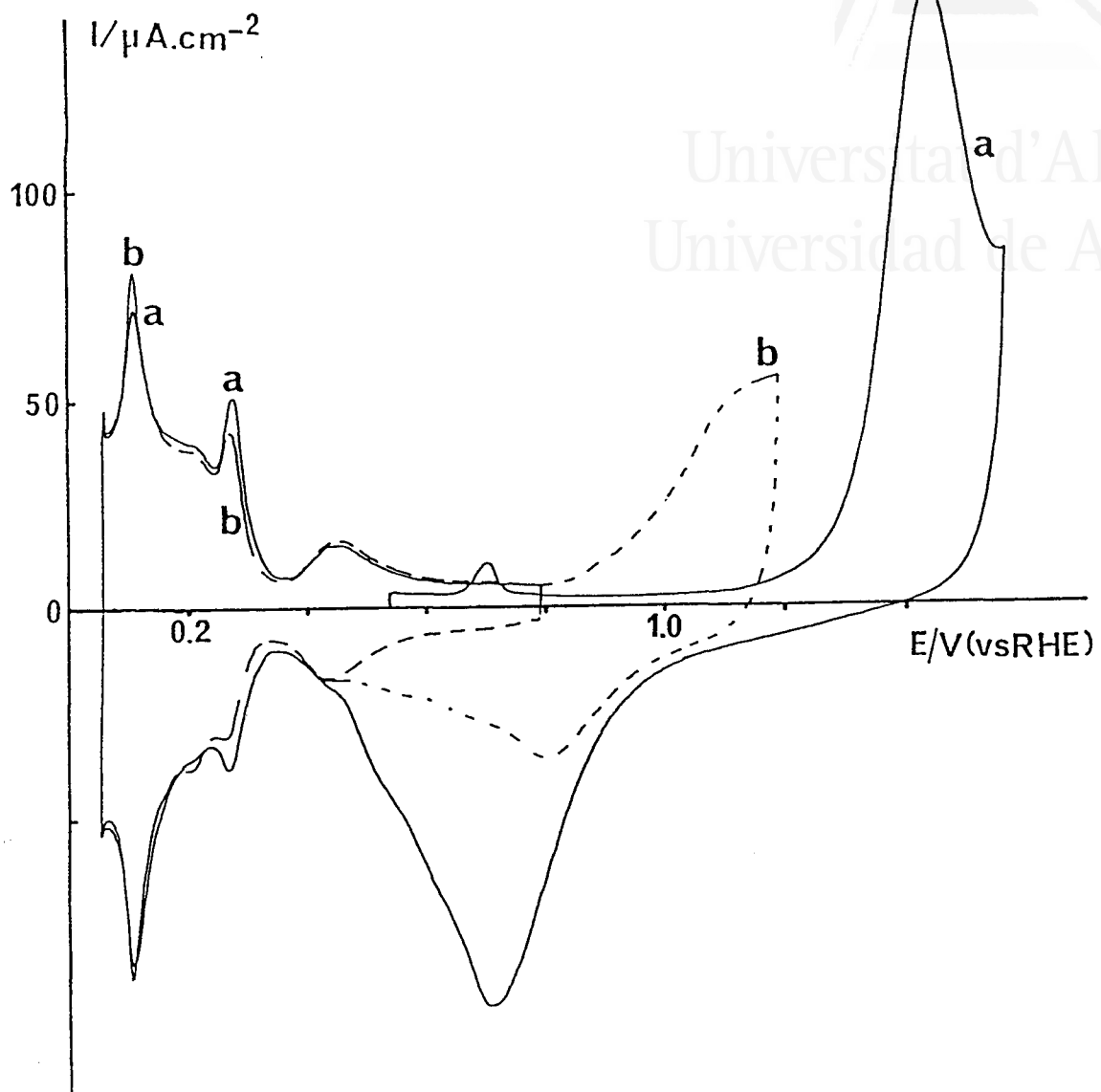
Una vez la superficie perturbada, ésta se saca de la célula y se contamina poniéndola en contacto con uno de los productos utilizados en el pulido. Tras enjuagarla con agua ultrapura, el estado de la superficie puede comprobarse a través de su voltamograma en la solución test (curva 2 en la figura V.2). Este último refleja el bloqueo de un porcentaje elevado de los sitios superficiales dando lugar a un voltamograma sin estados de adsorción definidos. Para eliminar las especies responsables de este bloqueo, la superficie se saca de nuevo de la célula, se enjuaga, y se calienta suavemente a través del hilo a partir del cual se ha hecho crecer el monocristal (sección II.3.2.) hasta que se evapora la gota de agua que permanecía adherida a la superficie. A continuación, el electrodo, protegido con una nueva gota de agua ultrapura, se pone en contacto con la disolución a un potencial controlado de 1.02 V. La curva 3 en la figura V.2 contiene el primer barrido negativo y el segundo ciclo entre 0.055 y 0.85 V obtenidos en estas condiciones. La similitud de este último voltamograma con el obtenido justo después de perturbar la superficie (curva 1) implica que el proceso de contaminación-descontaminación de la misma no ha producido cambios mayores en su estructura superficial. Sin embargo, existen algunas diferencias entre las curvas 1 y 3 en la figura V.2 que merecen una cierta atención. Estas diferencias se centran principalmente en las diferentes amplitudes de los estados a 0.110 y 0.27-28 V, así como en la de los estados inhabituales.

El fenómeno más evidente que se deduce en una primera inspección de la curva 3 en la figura V.2 es el de la adsorción de una cierta cantidad de oxígeno durante el proceso de descontaminación de la superficie. La reducción de este oxígeno se produce en dos etapas que aparecen a 0.8 y 0.58 V en el primer barrido negativo tras el tratamiento térmico. La

cantidad de carga eléctrica asociada al conjunto de estos dos estados se eleva a $205 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. El estado a 0.58 V, que no se observa tras aplicar el tratamiento térmico a una superficie Pt(111) ordenada, se asemeja al observado en la misma zona de potenciales en el caso de superficies escalonadas (ver figuras III.12 A,B y C). Esta similitud, junto a la desaparición paulatina de este estado a bajo potencial a medida que una superficie Pt(111) perturbada se reordena térmicamente, sugiere la asignación del mismo a bajo potencial a la reducción del oxígeno adsorbido sobre los defectos superficiales.

La existencia de este proceso de adsorción de oxígeno sugiere la posibilidad de que éste sea la causa de los cambios observados en el voltamograma de la superficie tras su descontaminación. Para comprobar esta hipótesis se ha realizado la experiencia que se recoge en la figura V.3. En ella se ha adsorbido electroquímicamente una cantidad controlada de oxígeno sobre la superficie Pt(111) previamente perturbada por un primer ciclo hasta 1.57 V (curva a). Un ciclo adicional hasta 1.19 V (curva b) lleva consigo la adsorción suplementaria de $200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, cantidad equivalente a la cantidad de oxígeno adsorbido térmicamente en la experiencia de la figura V.2. En estas condiciones, la variación del voltamograma entre 0.055 y 0.8 V puede compararse con la observada en la figura V.2. En ambos casos, la adsorción adicional de oxígeno produce un aumento de la población del estado a 0.115 V en detrimento de la del estado a 0.28 V. Puede remarcarse comparando las dos experiencias que este efecto es mayor en el caso de la adsorción térmica.

La mayor diferencia que se observa al comparar los voltamogramas de las figuras V.2 y V.3 concierne a la variación de los estados inhabituales producida en cada caso. En la experiencia de la figura V.3, estos estados no se ven alterados por la adsorción adicional de oxígeno. Este hecho, que indica que no habido cambios apreciables en la dimensión de los dominios (111), sugiere además que la corriente de oxidación observada entre 0.8 y 1.19 V corresponde a la adsorción de oxígeno sobre los defectos generados por el primer ciclo de adsorción-desorción de oxígeno. Esta conclusión puede deducirse también de la comparación de la zona de adsorción de oxígeno en la figura V.3 con la correspondiente a



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

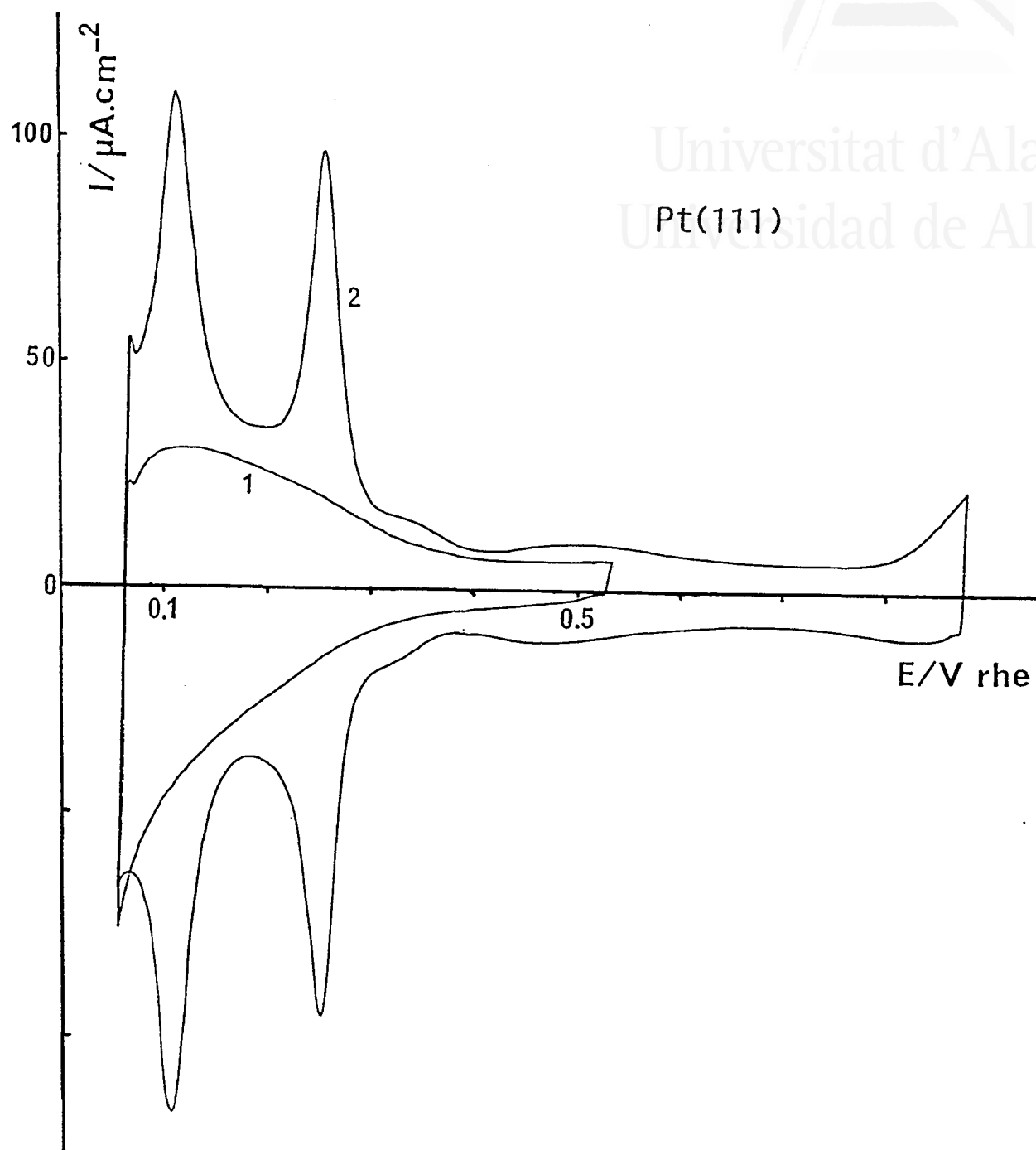
- V.3. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de una superficie Pt(111):
- a) primera adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.57 V
 - b) efecto de una adsorción adicional de oxígeno equivalente a la cantidad adsorbida durante la descontaminación térmica en la fig.V.2, curva 3.

superficies escalonadas con densidades de escalones crecientes (figura III.28).

En el caso de la superficie descontaminada térmicamente, el ligero aumento de la población de los estados inhabituales indica un cierto aumento de las dimensiones de los dominios (111). Este efecto, que no puede explicarse como resultado de la adsorción adicional de oxígeno, indica que durante el proceso de descontaminación térmica se ha favorecido una cierta reorganización de los átomos superficiales. Esta tendencia prevalece sobre el posible efecto perturbador del oxígeno adsorbido. La comparación de los estados inhabituales en las curvas 1 y 3 de la figura V.2 con los de las superficies escalonadas en el mismo electrolito, sugiere que la dimensión media de los dominios (111) ha pasado de 6-7 a 8-9 filas de átomos. La importancia de esta reorganización está determinada por el grado de control de la temperatura durante la descontaminación térmica de la superficie. El método experimental utilizado en este trabajo, sin llegar a proporcionar un control estricto de la temperatura, permite abordar el estudio de superficies perturbadas sin alterar de forma significativa la estructura cristalina superficial de las mismas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



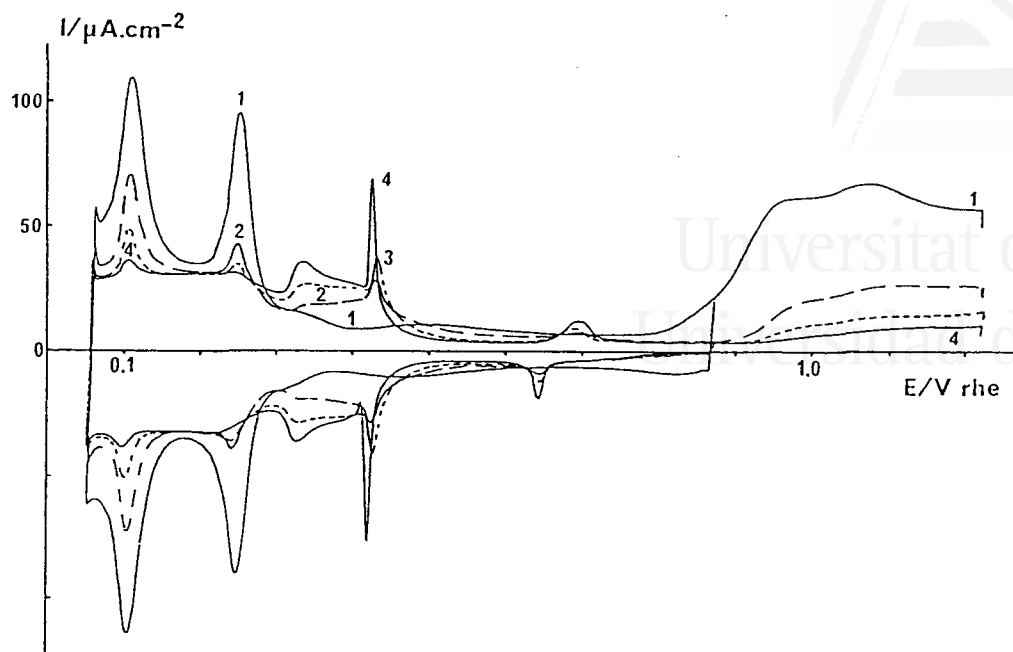
V.4. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de una superficie Pt(111) recién pulida.

- 1) voltamograma de la superficie tal y como se obtiene tras eliminar la resina.
- 2) voltamograma de la misma superficie tras aplicar el tratamiento utilizado para obtener la curva 3 de la fig.V.2.

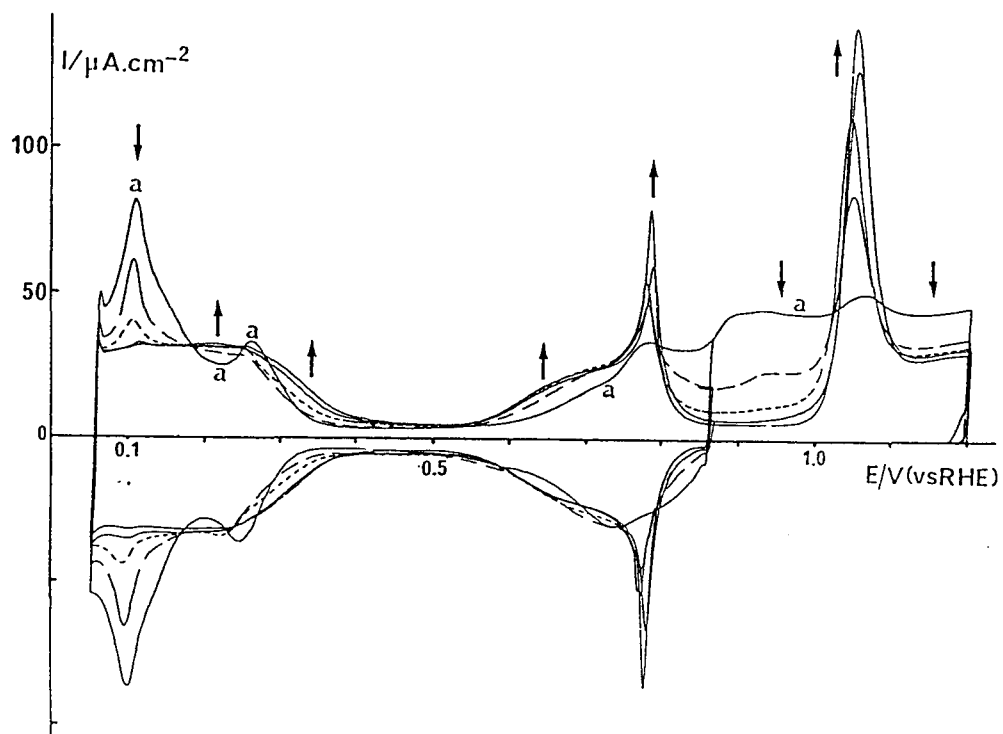
V.1.2. ESTUDIO DE LA REORGANIZACION DE LA CAPA PERTURBADA TRAS EL PULIDO DE UNA SUPERFICIE Pt(111).

El procedimiento experimental definido en la sección anterior puede aplicarse a la obtención del voltamograma correspondiente al estado cristalino de una superficie recién pulida. A partir de éste, el seguimiento electroquímico de la reorganización de la superficie puede aportar datos adicionales para la caracterización, el control de la calidad cristalina y la detección de procesos de reconstrucción o facetado que puedan darse en la misma. Entre todos estos aspectos, el del control del contenido en defectos de una superficie monocristalina de platino representa un requisito esencial para una correcta interpretación de las propiedades de adsorción de la misma. Tal y como se pondrá en evidencia largo de esta sección, la adsorción electroquímica de hidrogeno y oxígeno sobre platino proporciona criterios muy sensibles para la detección de defectos distribuidos al azar sobre la superficie. Este punto representa una ventaja sustancial de la voltametría frente a las técnicas de difracción de electrones como método de rutina para el control del orden cristalino de una superficie de platino.

La existencia de estados de adsorción sobre Pt(111) característicos de las condiciones de adsorción específica hace que sean interesante el seguimiento del proceso de reorganización de un electrodo de esta orientación tanto en medio sulfúrico como en medio perclórico. La curva 1 en la figura V.4 corresponde al voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(111) recién pulida tal y como resulta tras la eliminación de la resina. Este tipo de voltamograma, similar al de la curva 2 en la figura V.2, es característico de una superficie de platino contaminada independientemente de la orientación de la misma. En la figura V.4, la adsorción entre 0.06 y 0.76 V sobre la superficie contaminada equivale a una transferencia de carga de $163 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La descontaminación térmica de esta superficie conduce a la obtención de la curva 2 en la figura V.4. La integración de esta curva entre los mismos límites que la curva 1 resulta en un valor de carga de $375 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este resultado indica que



V.5. Voltamogramas obtenidos en H₂SO₄ 0.5M tras cada una de las etapas de un recocido gradual de una superficie Pt(111) recién preparada (para condiciones ver texto).



V.6. Voltamogramas obtenidos en HClO₄ 0.1 M tras cada una de las etapas del recocido de una superficie Pt(111) recién preparada (para condiciones ver texto).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

la capacidad de adsorción de la superficie ha aumentado prácticamente en un factor 2.

La distribución de los estados de adsorción en el voltamograma de la superficie descontaminada es similar al de una superficie policristalina. Solamente la existencia de estados de adsorción centrado a 0.5 V sugiere la presencia de dominios bidimensionales (111), que en todo caso no deben exceder 4 filas de átomos de anchura. Igualmente, los estados entre 0.3 y 0.4 V pueden relacionarse con la presencia de dominios (100) estrechos [12]. De este conjunto de observaciones puede deducirse que en este estadio inicial la distribución de sitios superficiales no está controlada por la orientación del cristal. Como veremos más adelante, este resultado es válido para todas las orientaciones estudiadas.

El estado de la superficie correspondiente a la curva 2 en la figura V.4 es un buen punto de partida para estudiar la reorganización de la misma hasta alcanzar su estado de equilibrio. Para ello se ha seguido el efecto que tienen, sobre el voltamograma de partida, sucesivos tratamientos térmicos de la superficie en los que se han incrementado progresivamente la temperatura y/o el tiempo del recocido. Tras cada uno de estos tratamientos se ha registrado el voltamograma correspondiente al segundo ciclo de adsorción-desorción entre 0.06 y 0.98 V, así como el primer barrido positivo hasta 1.2 V. Así, en la figura V.5, en la que la curva 1 corresponde a la superficie descontaminada. Por su parte, las curvas 2 y 3 se han obtenido tras aplicar, durante algunos segundos, sendos tratamientos en los que la temperatura ha alcanzado los 500-600 °C. Esto se ha conseguido calentando suavemente el hilo en cuyo extremo se ha hecho crecer el monocristal. Finalmente, la curva 4 se ha obtenido tras un primer calentamiento directo del monocristal en la llama gas-oxígeno durante 10 segundos. En estas condiciones la temperatura alcanzada puede estimarse entre los 1100-1200 °C. Cabe destacar el hecho de que el voltamograma obtenido tras este tratamiento es prácticamente el mismo que caracteriza a la superficie tras 15-30 minutos de recocido a la misma temperatura (figuras III.12 A y III.21).

El conjunto de voltamogramas representados en la figura V.5 contiene gran cantidad de información sobre el proceso de reorganización de la superficie Pt(111). Esta información puede interpretarse comparando estas curvas con los voltamogramas de Pt(S)[n(111)x(111)] (figura III.28) y Pt(S)[n(111)x(100)] (figura IV.35-37). De esta manera, la desaparición simultánea de los estados a 0.11 y 0.26 V puede relacionarse con la disminución progresiva de la densidad de defectos superficiales de simetría (110) y (100) respectivamente. Por otro lado, el aumento de la adsorción entre 0.3 y 0.5 V y el desarrollo del pico característico a 0.43 V reflejan el incremento de las dimensiones de los dominios bidimensionales ordenados (111).

La evolución de los estados de adsorción en los voltamogramas de la figura V.5 está caracterizada por una disminución significativa de la carga medida entre 0.06 y 0.76 V. Esta carga pasa de $375 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la curva 1 a $290 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la curva 4. Esta evolución representa una disminución notable (aproximadamente un 30 %) de la densidad de sitios de adsorción. Esta es, junto a la existencia sobre las superficies recién pulidas y descontaminadas de una distribución de sitios de adsorción similar a la de una superficie policristalina, la segunda característica del proceso de reorganización de la capa perturbada tras el pulido. La disminución de la capacidad de adsorción de la superficie durante su reorganización (siempre entre un 15 y un 30%, independientemente de la orientación de la superficie) puede relacionarse con la desaparición de una cierta rugosidad microscópica que persiste en la superficie al final del proceso de pulido.

Paralelamente a la evolución de los voltamogramas entre 0.06 y 0.8 V, puede observarse en la figura V.5 una evolución significativa de la corriente medida entre 0.8 y 1.2 V. El perfil en esta zona de potenciales del voltamograma de la superficie descontaminada (curva 1) es similar al obtenido con una superficie policristalina sometida a varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento [13]. La ausencia de estados definidos como los que se observan entre 0.96 y 1.0 V para las superficies Pt(S)[n(111)x(100)] puede considerarse

como una indicación de que los sitios (100) responsables del estado a 0.26 V se encuentran en este caso distribuidos al azar. Tras cada etapa de recocido de la superficie, este perfil se ve modificado con una disminución importante la adsorción de oxígeno. Esta evolución, similar a la que se observa en la figura III.28 cuando disminuye la densidad de sitios de escalón en la serie Pt(S)[n(111)x(111)], puede relacionarse con la desaparición de los dominios menos ordenados y la disminución de la densidad de defectos superficiales.

La reorganización de una superficie Pt(111) recién pulida ha sido igualmente estudiada en una disolución HClO_4 0.1 M. La curva a de la figura V.6 se ha obtenido tras la descontaminación térmica de la superficie perturbada y representa el estado cristalino de la misma. El resto de los voltamogramas que se representan en esta figura se han obtenido en aplicando la misma secuencia de tiempos y temperaturas de recocido que en el caso de la experiencia de la figura V.5. La población del estado de adsorción a 0.110 V en la curva a representa una medida de la densidad de defectos (110) existentes en la superficie. Deben remarcarse también en este voltamograma la asimetría con respecto al eje de potenciales de las corrientes medidas entre 0.6 y 0.88 V, y la importancia de la corriente de oxidación entre 0.8 y 1.0 V. Todas estas características del voltamograma de la superficie recién pulida evolucionan gradualmente durante el recocido en el sentido indicado por las flechas. El estado de adsorción a 0.110 V desaparece progresivamente mientras que los situados entre 0.6 y 0.88 V se hacen cada vez más reversibles hasta adoptar el perfil característico de los estados inhabituales de Pt(111) en este electrolito. Al mismo tiempo, la adsorción entre 0.85 y 1.0 V disminuye acompañada del desarrollo de los estados de adsorción a 0.78 y 1.065 V.

La comparación de los voltamogramas representados en la figura V.6 con los correspondientes a las superficies escalonadas regulares en el mismo electrolito (figura III.32), indica el aumento de la dimensión de los dominios bidimensionales de simetría (111) y la desaparición de los defectos superficiales durante el recocido de la superficie Pt(111) recién pulida.

Los voltamogramas correspondientes a la última de las etapas del recocido representadas en las figuras V.5 y V.6 (algunos segundos a 1100-1200 °C) presenta prácticamente todas las características de la superficie Pt(111) completamente ordenada. La desaparición de los defectos residuales que dan lugar al pequeño estado de adsorción aun visible en estos voltamogramas a 0.110 V, se consigue prolongando el recocido de la superficie a 1100-1200 °C. El tiempo de recocido aplicado a todas las superficies que hemos preparado, 15 minutos, garantiza la consecución del estado final o de equilibrio de la superficie. Los voltamogramas obtenidos con Pt(111) en estas condiciones se han presentado en las figuras III.12 A, III.14 y III.21 (en disoluciones de H_2SO_4) y III.29 (en $HClO_4$ 0.1 M). Las características de estos voltamogramas, que resumimos a continuación, pueden considerarse como propias de una superficie prácticamente libre de defectos.

En la zona de potenciales habituales destaca la ausencia de estados, a 0.110-0.115 V y 0.255-0.28 V, que indican la presencia de defectos de simetría (110) o (100) respectivamente. El pequeño estado a 0.110 V que se observa en las figuras II.1, III.30 o III.28 es típico de los defectos producidos por el uso prolongado de la superficie y que van acumulándose con el tiempo. Los voltamogramas que acabamos de mencionar dan una idea de la sensibilidad de la detección electroquímica de este tipo de defectos. Una estimación de las area correspondientes al estado a 0.110 V en las figura II.1 y IV.36. indica que éstas representan respectivamente 0.2-0.3 y 0.6-0.7 % del total de sitios existentes en una superficie Pt(111) ideal. El mismo procedimiento prodría emplearse para estimar el contenido en defectos en los primeros voltamogramas de Pt(111) tras tratamiento a la llama [13,14]. En este caso, el mayor contenido en defectos superficiales está relacionado con las técnicas de preparación y manejo de los monocristales utilizadas en ese momento. Una característica típica de una superficie Pt(111) que contiene defectos inducidos por el uso es que éstos últimos aparecen en mayor cantidad y tienen mayoritariamente simetría (110) cuando la superficie se deja enfriar al aire tras el tratamiento a la llama. Este hecho puede

conectarse con la mayor estabilidad de los sitios (110) en presencia de oxígeno.

Otra característica del voltamograma de una superficie Pt(111) libre de defectos es una ligera curvatura de la línea de corriente de adsorción-desorción entre 0.055 y 0.25 V.

Los estados llamados inhabituales alcanzan un desarrollo máximo tanto en disoluciones de ácido sulfúrico como en las de ácido perclórico. En las primeras, este desarrollo incluye el del pico que caracteriza la estructura fina de estos estados. Así mismo, el inicio de la adsorción en esta zona se desplaza a potenciales más negativos, haciendo que la corriente a potenciales inmediatamente superiores (entre 0.5 y 0.65 en el caso de la disolución 0.5 M) alcance un valor mínimo. Este aspecto, que no se tiene a veces en cuenta cuando se asimila la corriente en esta zona de potenciales a la corriente de carga de la doble capa, es causa de una frecuente sobreestimación de ésta última. Finalmente, en medio perclórico la reversibilidad de los estados entre 0.6 y 0.85 V y el máximo desarrollo del estado a 0.78 V caracterizan la adsorción en esta zona de potenciales sobre una superficie Pt(111) libre de defectos.

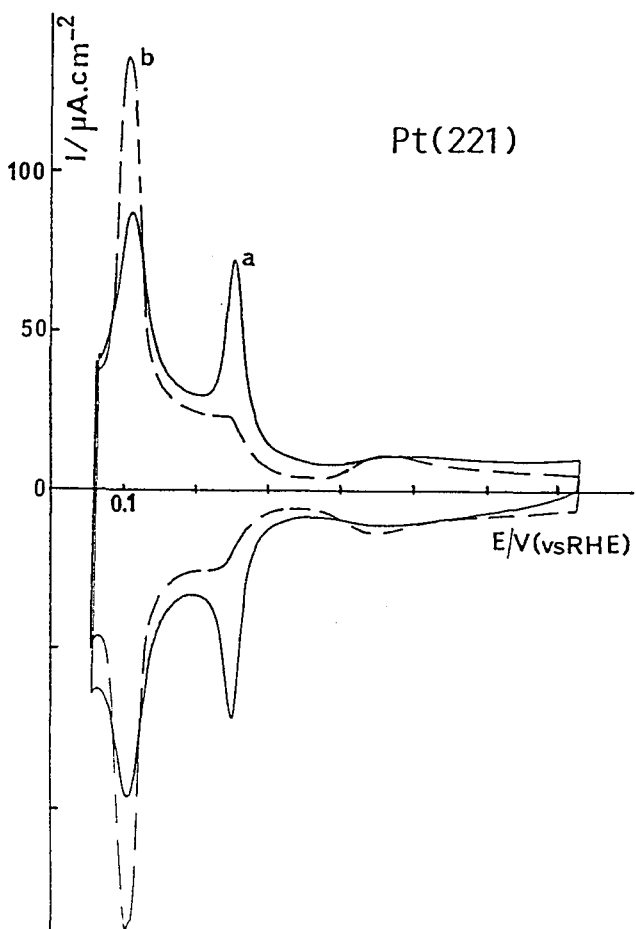
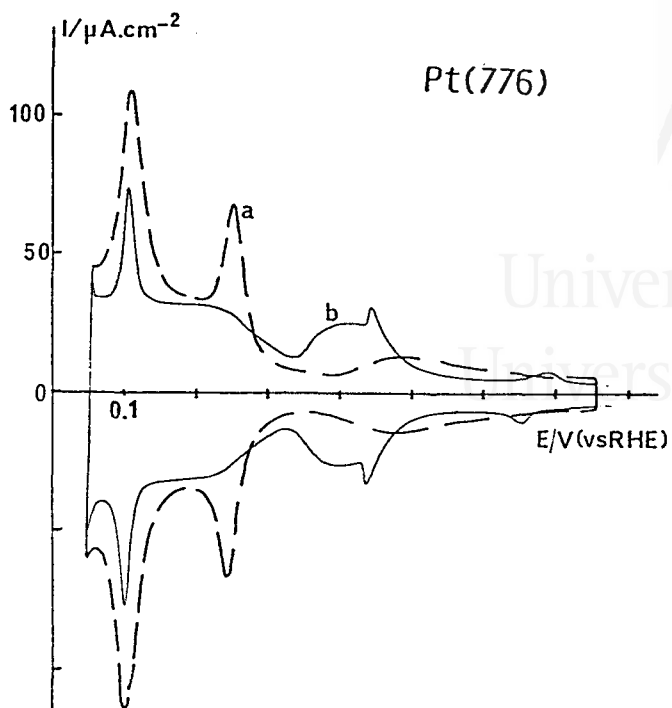
A potenciales superiores a los de los estados inhabituales pueden encontrarse otros criterios para juzgar el orden de una superficie Pt(111). En H_2SO_4 0.5 M, los estados irreversibles que aparecen entre 0.7 y 0.67 V son también característicos de la presencia de grandes dominios (111). En la zona entre 0.8 y 1.2 V la ausencia de defectos se manifiesta por una corriente constante no mayor que la medida entre 0.6 y 0.85 V en el barrido positivo. Igualmente, en medio perclórico la corriente plana entre 0.85 y 0.98 V no es mayor que la que se observa entre 0.4 y 0.55 V. En el voltamograma de Pt(111) que se muestra en las figuras IV.35-36, la presencia de una pequeña cantidad de defectos se hace evidente en la zona entre 0.8 y 1.2 V si ésta se compara con la de la figura III.21.

Finalmente, la amplitud de los estados de adsorción de oxígeno a 1.055 V en HClO_4 0.1 M y 1.45 V en H_2SO_4 0.5 M es una indicación de la dimensión de los dominios (111). La disminución de éstos últimos produce en ambos casos un ensanchamiento y una disminución de la corriente de pico (ver figuras III.31-32 y IV.38). Debe tenerse en cuenta sin embargo que la disminución de la amplitud de estos dos estados puede producirse también debido a la presencia de impurezas en la disolución.

v.1.3. ESTUDIO DE LA REORGANIZACION DE SUPERFICIES CON ORIENTACIONES VECINALES DE Pt(111).

La reorganización de la capa perturbada por el pulido de las superficies vecinales preparadas a lo largo de este trabajo se ha estudiado siguiendo exactamente el mismo procedimiento experimental que en el caso de Pt(111). Las figuras V.7-9 representan las diferentes etapas de este proceso en el caso de Pt(775), Pt(776) y Pt(221) (todas superficies del tipo Pt(S)[n(111)x(111)]). Estas orientaciones pueden darnos una idea del comportamiento de superficies cuyas estructuras de equilibrio contienen densidades de escalones diferentes. La figura V.10 corresponde a una superficie de orientación Pt(544). La sensibilidad a la adsorción de oxígeno de escalones (100) presentes en la estructura de equilibrio de ésta última hace que su recocido, en las mismas condiciones utilizadas para el resto de las superficies, presente características especiales que discutiremos separadamente.

La reorganización de estas superficies presenta características comunes a las discutidas en la sección anterior. En primer lugar, la forma del voltamograma que representa el estado de la superficie tras la eliminación de la resina (representado en la figura V.7 en el caso de Pt(775)) es típica de una superficie contaminada. Una vez eliminada esta contaminación, el voltamograma resultante (curvas 2 en la figura V.7 y a en las figuras V.8 y V.9) refleja la ausencia de una orientación definida en la capa superficial de átomos. La amplitud relativa de los estados a 0.110 y 0.260 V, así como la de los estados que aparecen entre 0.4 y 0.6 V, dependen en cada caso de la temperatura alcanzada durante la descontaminación térmica. En todo caso, todas las superficies estudiadas presentan en este estado inicial una densidad de sitios de adsorción significativamente mayor que la que corresponde a la orientación de las mismas. Esta última, al igual que la desaparición de los estados correspondientes a los sitios cuya simetría no se corresponde a la orientación nominal de la superficie, se alcanzan progresivamente durante el proceso de reorganización.



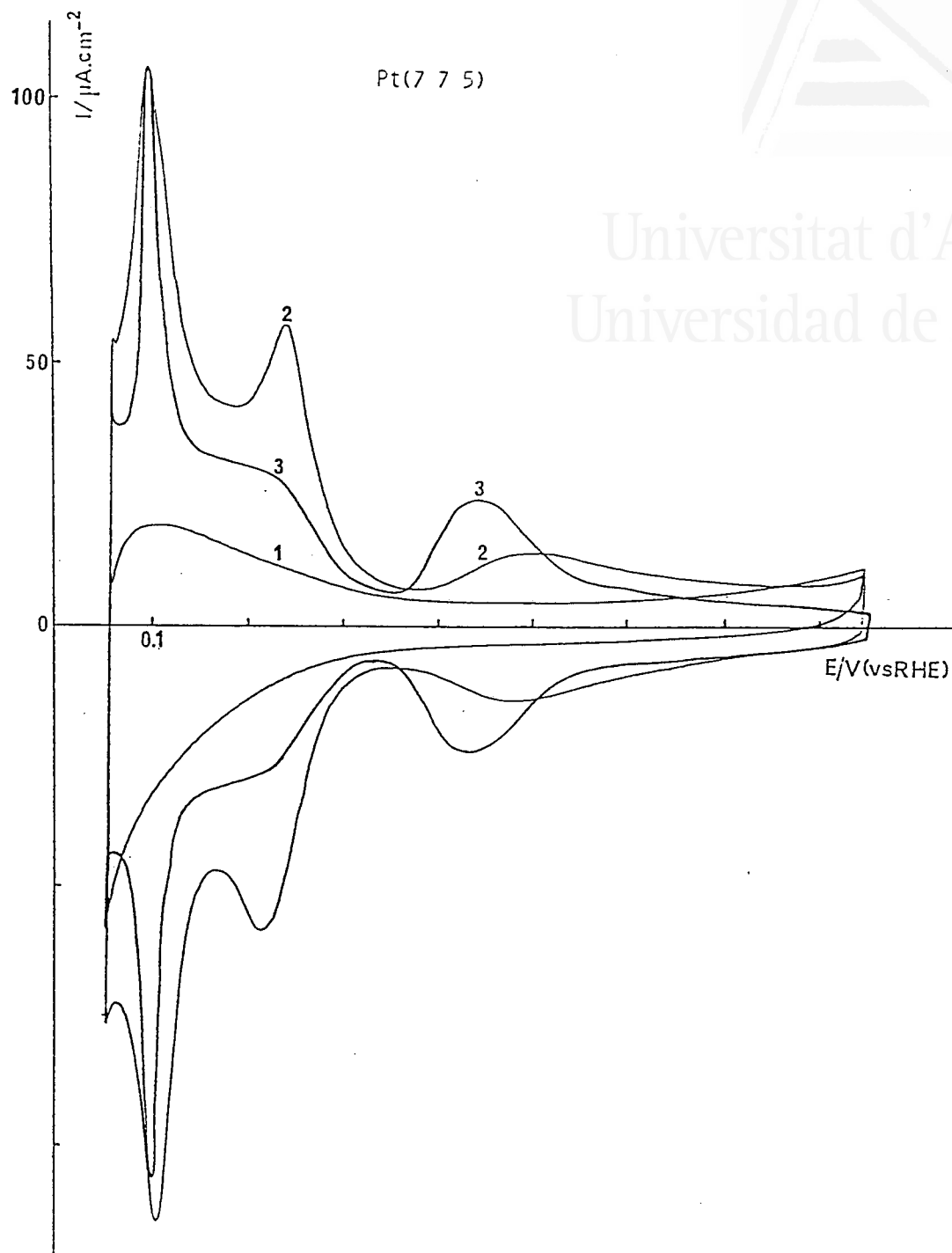
V.8-9. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de unas superficies Pt(776) y Pt(221) recién pulidas.

a) superficie descontaminada térmicamente.

b) superficie recocida a 1300-1400 °C y enfriada al aire.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.7. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de una superficie Pt(775) recién pulida.

- 1) superficie contaminada por los lubricantes
- 2) superficie descontaminada térmicamente
- 3) superficie recocida durante 30 m a $1300-1400$ °C y enfriada al aire.

La curva 3 en la figura V.7 y las curvas b en las figuras V.8 y 9 se han obtenido respectivamente tras 30 minutos, 4 minutos y 10 segundos de recocido a 1100-1200 °C. Independientemente esta diferencia de tiempos, cada voltamograma presenta ya las características de la distribución de sitios propia de cada orientación. La obtención de esta distribución de equilibrio a partir de la existente en la superficie recién pulida supone en todos los casos la desaparición de los sitios (100), cuya presencia no se corresponde con la orientación de la superficie. Por otro lado los dominios (111) deben crecer hasta alcanzar la dimensión correspondiente a cada orientación. Estos fenómenos se ven reflejados respectivamente por la desaparición del estado a 0.26 V y el desarrollo, y consiguiente desplazamiento a potenciales menos positivos, de los estados inhabituales.

Los aspectos más interesantes en los voltamogramas de las figuras V.7-9 son los que reflejan el cambio en la densidad y en la distribución de sitios (110) existentes en este tipo de superficie. En el caso de las superficies más cercanas a Pt(111), como en el caso de Pt(775) y Pt(776), la densidad de sitios (110) en la estructura de equilibrio es menor que la existente en la superficie recién pulida y por tanto el pico a 0.110 V disminuye durante el recocido. Por el contrario, el paso a la estructura final de Pt(221) requiere la aparición de nuevos sitios (110) como refleja el aumento significativo de la población del estado a 0.110 V en la figura V.9.

Independientemente de los cambios en la densidad de sitios (110), la reorganización de la superficie supone el paso de una distribución aleatoria, propia de una superficie perturbada, a la distribución ordenada de la estructura $n(111)x(111) = (n-1)(111)x(110)$. En ésta, los sitios de escalón se alinean en filas idealmente de gran longitud. La característica común en los voltamogramas de las figuras V.7-9, que puede asociarse con este aumento de la longitud de los dominios monodimensionales de sitios (110), es una disminución evidente de la anchura del estado de adsorción correspondiente. Esta tendencia hacia una distribución más estrecha de la energía de adsorción de hidrógeno sobre los sitios (110) puede relacionarse razonablemente con la

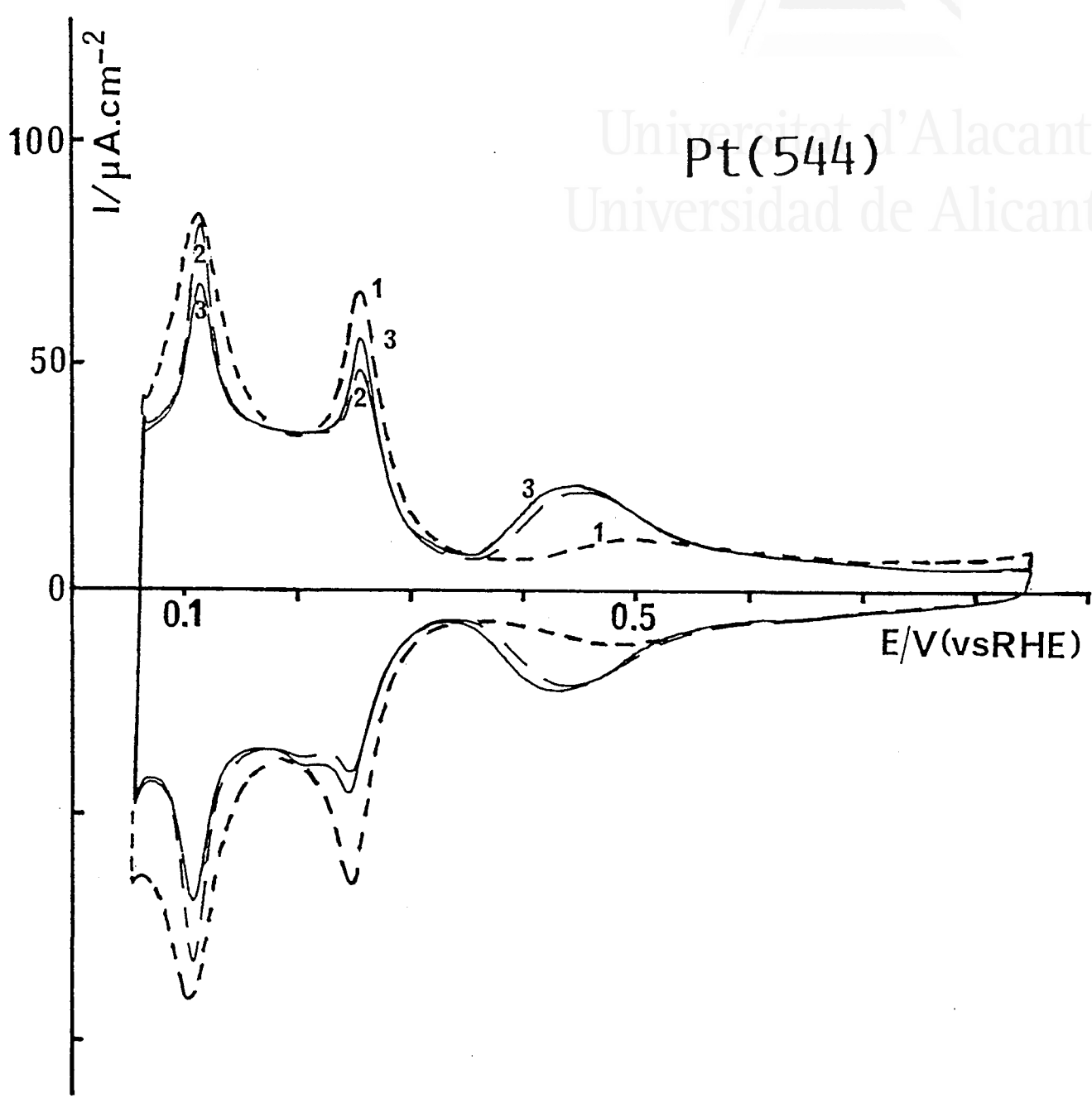
disminución de las interacciones laterales que aparecen cuando éstos se disponen en dominios cortos separados entre sí. Esta relación entre la anchura del estado a 0.110 V y el orden monodimensional de los sitios (110) se ha avanzado en la sección III.3.1.3 para explicar el estrechamiento adicional que se observa cuando estas superficie se enfrían en ausencia de oxígeno. La obtención a partir del voltamograma de densidades de sitios (110) que no varían apreciablemente con la anchura del estado a 0.110 V, prueba la sensibilidad de este nuevo criterio electroquímico aplicable, en principio, a cualquier superficie de platino.

Finalmente discutiremos el efecto del recocido sobre el voltamograma de una superficie Pt(544) recién pulida. La curva 1 en la figura V.10, que corresponde a la superficie descontaminada, es similar a la obtenida en este estadio de la experiencia con cualquiera de las orientaciones discutidas hasta ahora. La evolución de este voltamograma tras 15 minutos de recocido (curva 2) es sin embargo diferente. Mientras que el desarrollo de los estados entre 0.35 y 0.6 V indica el crecimiento de dominios (111), la permanencia simultánea de los estados de adsorción a 0.115 y 0.265 V refleja la coexistencia de sitios (110) y (100). Este tipo de voltamograma ha sido discutido en la sección IV.3.1. y asimilado a una estructura perturbada producida por el oxígeno adsorbido durante el enfriamiento del electrodo. Al volver a tratar ahora este tipo de voltamograma queremos solamente señalar algunos datos relativos al grado de perturbación de la misma. Uno de ellos es que la aplicación de 15 minutos de recocido adicional (curva 3) no cambia de forma apreciable la distribución de picos en el voltamograma.

Dada la rapidez con que se obtiene el voltamograma de la superficie ordenada en los casos discutidos anteriormente, no parece razonable que la capa perturbada por el pulido necesite condiciones más vigorosas para reorganizarse en el caso de Pt(544). Por otro lado, la integración de los voltamogramas representados en la figura V.10 muestra una disminución significativa (del orden del 10%) entre la densidad de sitios correspondientes a la superficie descontaminada (curva 1) y la resultante de los 15 primeros minutos de recocido. La prolongación del



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.10. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5M de una superficie Pt(544) recién pulida y enfriada al aire tras cada una de las etapas de su recocido a 1300-1400 °C.

- 1) superficie descontaminada térmicamente tras el pulido.
- 2) superficie recocida durante 15 minutos.
- 3) superficie recocida durante 30 minutos.

mismo no afecta a este último valor. Este último es mayor en 5% al de la superficie enfriada en H_2+Ar . Estos datos sugieren razonablemente que el recocido produce la desaparición de la mayor parte de los defectos relacionados con la perturbación producida por el pulido y que la perturbación que persiste en la superficie enfriada al aire afecta sólo a la última capa de átomos.

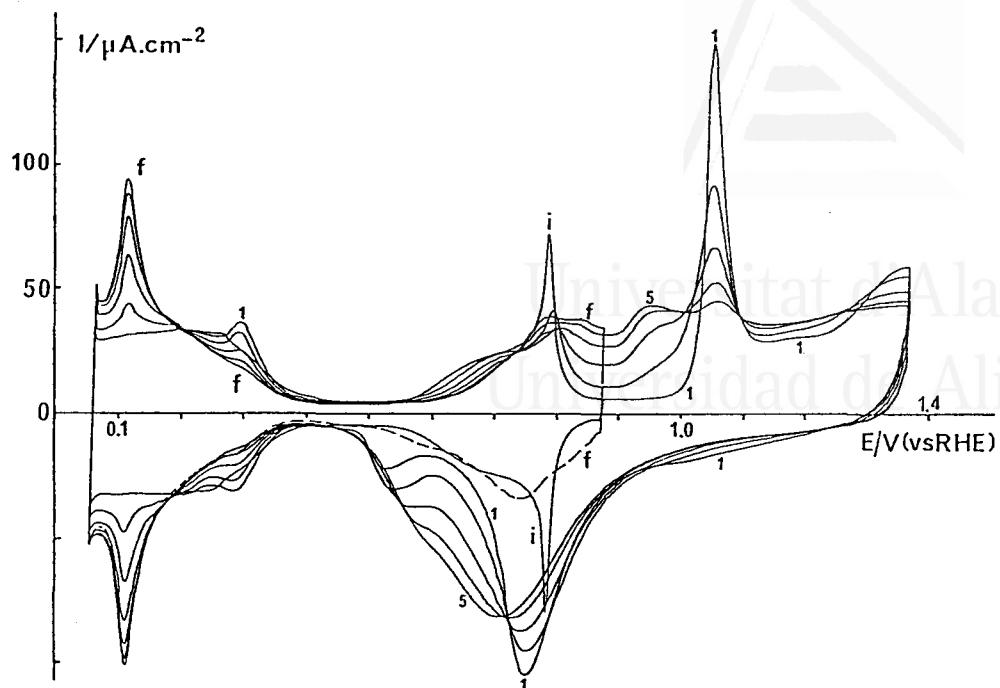


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

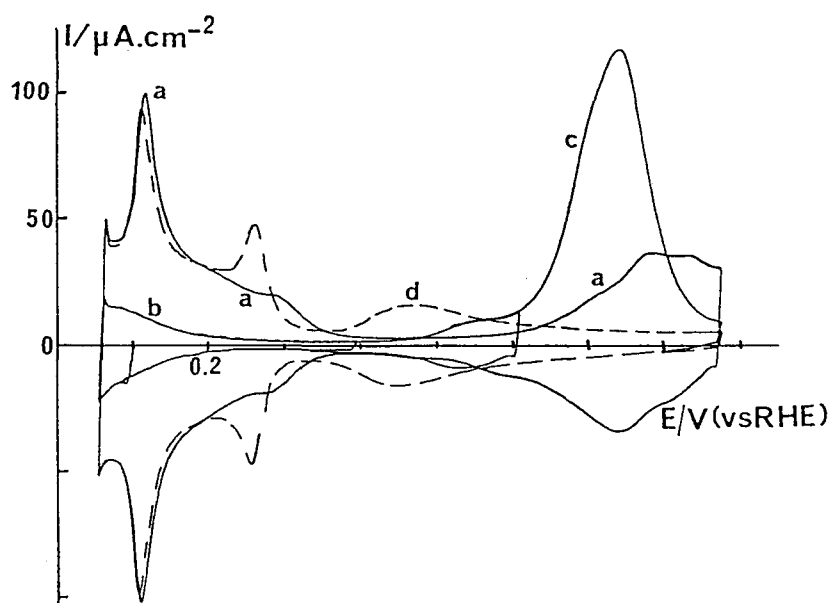
V.2. CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE SUPERFICIES Pt(111) PERTURBADAS.

Ya en las primeras publicaciones en las que se describía el tratamiento a la llama de superficies de platino, se remarcó el efecto que tenía la adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento sobre el voltamograma característico de Pt(111) en H_2SO_4 0.5 M [14] o HClO_4 0.1 M [15]. La evolución del voltamograma en estas condiciones fué atribuida a un cambio en la estructura superficial del electrodo [14,1]. En particular, la desaparición paulatina de los estados de adsorción inhabituales se relacionó con la disminución de las dimensiones de los dominios (111) existentes en la superficie [16,11]. Esta conclusión ha sido confirmada posteriormente por los diferentes autores que han analizado, bien ex-situ con LEED [2,3,17] o in situ con STM [4], la estructura de una superficie Pt(111) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno. Los estudios de difracción de electrones han permitido determinar la dimensión media de los dominios (111) no afectados por la adsorción-desorción de oxígeno bajo diferentes condiciones de ciclado [2,3,17].

La sensibilidad de los estados inhabituales a la existencia de dominios bidimensionales (111) puede utilizarse para estimar electroquímicamente la dimensión de estos últimos. La utilización de superficies escalonadas conteniendo terrazas (111) de diferente anchura ha permitido estudiar con precisión la relación entre la dimensión de los dominios (111) y la población, el potencial y la estructura fina de los estados inhabituales. Los resultados obtenidos (expuestos en las secciones III.3.2, III.3.3 y IV.3.4) pueden utilizarse en la calibración de la dimensión media de los dominios (111) existentes en una superficie de platino cualquiera. Evidentemente, esta calibración resulta más fácil a partir de los voltamogramas obtenidos en disoluciones de H_2SO_4 , ya que en este caso la dimensión de los dominios (111) afecta no sólo a la población de los estados inhabituales sino también al potencial de los mismos. En la sección V.1 se han descrito de manera sucinta algunos ejemplos de este procedimiento.



V.11. Voltamogramas obtenidos con Pt(111) en HClO₄ 0.1 M durante cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción de oxígeno. i) estado inicial y f) estado final de la superficie.



V.12. Transferencia a una disolución H₂SO₄ 0.5M de una superficie Pt(111) perturbada electroquímicamente en HClO₄ 0.1 M. a) estado inicial de la superficie en HClO₄ 0.1 M. b-d) superficie transferida a la solución H₂SO₄ 0.5 M. (para condiciones de la transferencia, ver texto)

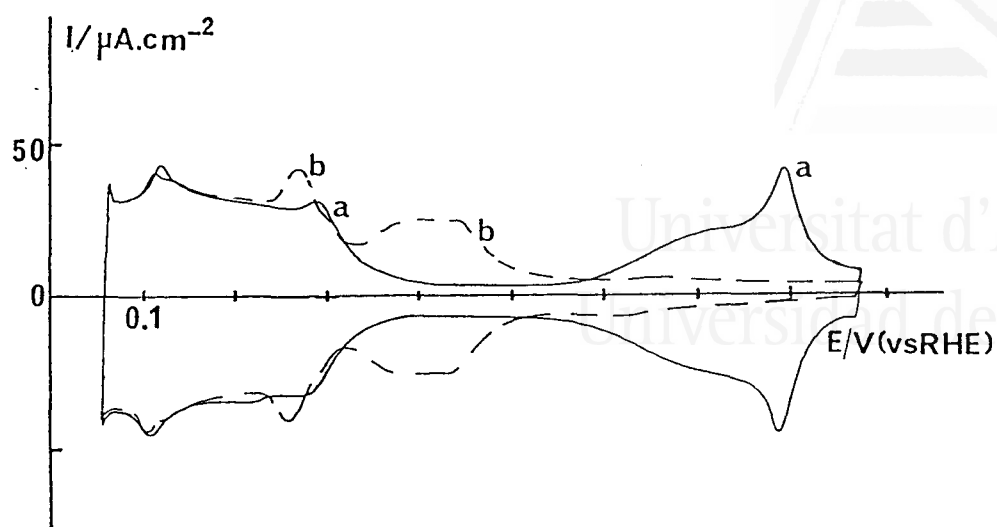
En esta sección discutiremos la caracterización de superficies Pt(111) perturbadas bajo diferentes condiciones de potencial y número de ciclos. La perturbación de la superficie se ha realizado en todos los casos en una disolución HClO_4 0.1 M de manera a poder comparar nuestros resultados con los obtenidos, para las mismas condiciones de potencial y número de ciclos, en las experiencias en las que la superficie ha sido caracterizada por LEED [2,3,17]. Tras la perturbación electroquímica de la superficie, ésta ha sido transferida a una segunda célula conteniendo una disolución 0.5 M H_2SO_4 . El voltamograma obtenido entonces se ha utilizado para caracterizar el estado de la superficie.

Las etapas de perturbación y transferencia de la superficie se recogen en las figuras V.11 y V.12 para una de las experiencias realizadas. En la figura V.11 se representan los voltamogramas correspondientes a cinco ciclos sucesivos en HClO_4 0.1 M entre 0.055 y 1.37 V, así como los correspondientes al estado inicial y final de la superficie, registrados éstos últimos entre 0.055 y 0.88 V. La similitud entre el voltamograma correspondiente al estado final de la superficie y la curva a en la figura V.6 es evidente, sobre todo en la zona de los estados inhabituales y en la zona de adsorción de oxígeno. En la zona entre 0.055 y 0.4 V, un estado a 0.27 V que aparece en el voltamograma de la recién pulida no es visible en el de la superficie Pt(111) al final de la perturbación electroquímica. El estado a 0.3 V que se observa en la fig.V.11 tras el primer ciclo de adsorción-desorción de oxígeno, desaparece paulatinamente al aumentar el número de ciclos realizados en las mismas condiciones. Esta evolución refleja el efecto de la adsorción repetida de oxígeno sobre los defectos (100) generados durante las primeras etapas de la perturbación. Tras el quinto ciclo de adsorción-desorción de oxígeno, sólo un pequeño hombro entre 0.28 y 0.29 V se aprecia en el voltamograma registrado en 0.1 M HClO_4 (curva a de la figura V.12).

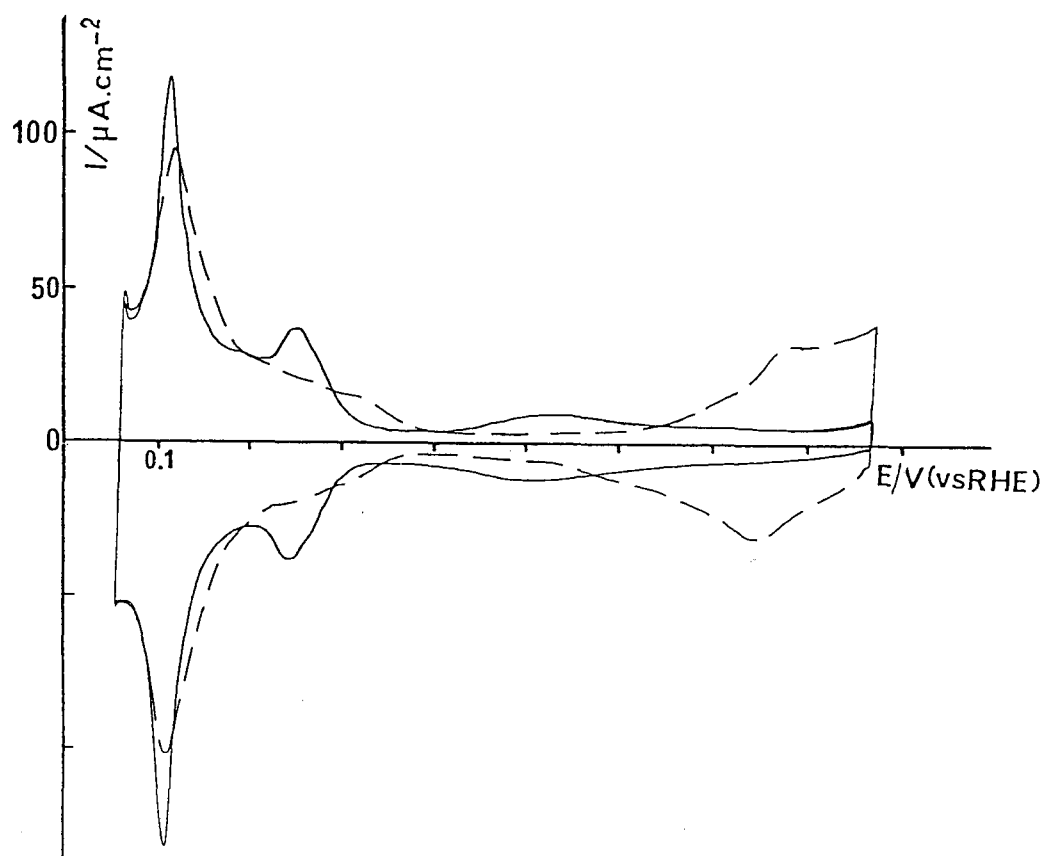
Para evitar cualquier alteración del estado de la superficie durante la transferencia a la disolución de ácido sulfúrico, ésta se ha realizado utilizando el método descrito en la sección II.4. Este procedimiento intenta aprovechar el bloqueo de la superficie con el

intermedio venenoso de HCOOH para impedir la adsorción de impurezas durante la exposición del electrodo a la atmósfera del laboratorio. Así, una vez registrada la curva a de la figura V.12, el electrodo se expuso, en la atmósfera controlada de la célula, a los vapores de una disolución de HCOOH y se trasladó a la segunda célula conteniendo la disolución H_2SO_4 0.5 M. El voltamograma obtenido tras eliminar el exceso de HCOOH contenido en la gota que ha acompañado al electrodo durante la transferencia (curva b de la figura V.12) es el típico de una superficie parcialmente bloqueada para la adsorción de hidrógeno. La extensión del límite positivo del barrido de potenciales hasta 0.87 V da lugar a la oxidación de la especie que bloqueaba la superficie (curva c) y a la recuperación, a partir del ciclo inmediatamente posterior, de las propiedades de adsorción de la superficie en medio sulfúrico (curva d). Experiencias realizadas transfiriendo el electrodo protegido solamente con la gota de electrolito que queda adherida a su superficie, dan lugar a curvas cualitativamente similares a la curva d pero con estados de adsorción ligeramente menos poblados.

El mismo procedimiento descrito en la figura V.12 se ha aplicado para obtener las curvas b de las figura V.13 y V.14. En estas figuras, las curvas a corresponden al estado final de la superficie en 0.1 M HClO_4 tras, respectivamente, 4 ciclos hasta 1.28 V y 10 ciclos hasta 1.58 V en este electrolito. La comparación de las curvas a y b para un mismo estado de la superficie permite comprobar el efecto de la adsorción específica de los aniones bisulfato sobre cada uno de los estados de adsorción característicos de estas superficies perturbadas. Aparte del efecto bien conocido sobre la zona de los potenciales inhabituales, el cambio más notable que se observa en las figuras V.12-14 es la aparición de un estado bien marcado a 0.25-0.27 V como consecuencia del desplazamiento de estados, más difusos, que aparecían entre 0.3-0.4 V en el voltamograma registrado en HClO_4 0.1 M. Cabe destacar que el potencial del estado obtenido tras la transferencia a la solución H_2SO_4 0.5 M varía progresivamente de 0.27 a potenciales cada vez menos positivos a medida que el grado de perturbación de la superficie aumenta. Por último, puede señalarse en la figura V.14 un importante estrechamiento del estado entre 0.110-0.115 V. Una ligera



V.13. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M (curvas a) y H_2SO_4 0.5M (curvas b) de una superficie Pt(111) perturbada tras 4 ciclos hasta 1.28 V en HClO_4 0.1 M. Condiciones de transferencia idénticas a las de la experiencia representada en la fig.V.12.



V.14. Voltamogramas de una superficie Pt(111) perturbada tras 10 ciclos hasta 1.58 V en HClO_4 0.1 M. (mismas convenciones que en la figura anterior).

disminución en la población del mismo después de la transferencia puede estar relacionada con una contaminación residual de la superficie o con algún tipo de reconstrucción de los sitios de escalón como el que se describirá en la sección V.3.

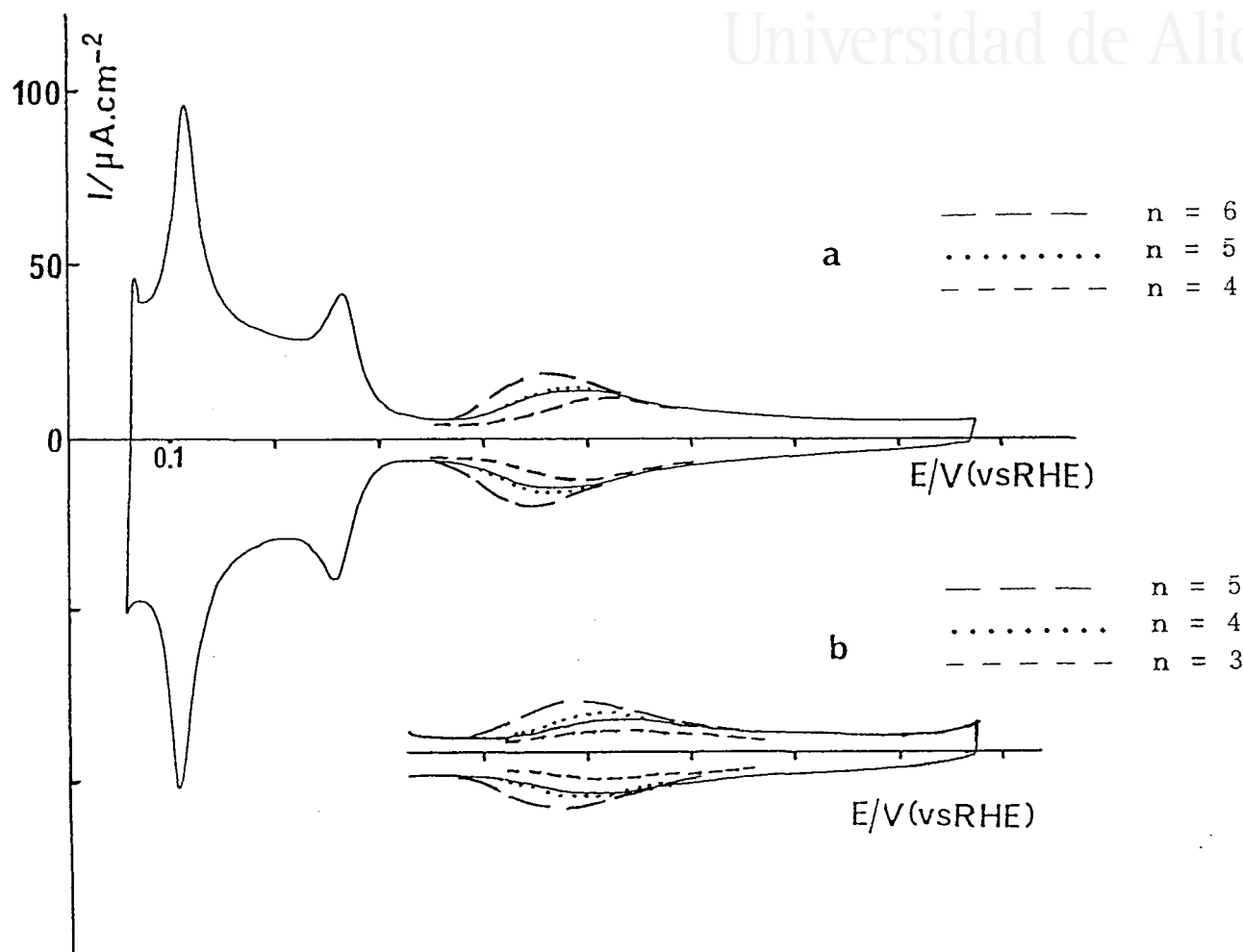
La calibración de las dimensiones de los dominios (111) que permanecen en estas superficies perturbadas se ilustra de forma detallada en la figura V.15. En ella se comparan los estados inhabituales de una superficie Pt(111) ciclada 3 veces (curva a) o 10 veces (curva b) hasta 1.58 V en HClO_4 0.1 M, con los estados correspondientes a una serie de superficies Pt(S)[n(111)x(100)]. En el primer caso, el perfil de la superficie perturbada se ajusta bien con el de la superficie escalonada con $n = 5$. El mismo tipo de comparación en el caso de la superficie ciclada 10 veces hasta 1.58 V, indica que ésta posee dominios ordenados cuya anchura no excede las 4 filas de átomos. Estas dimensiones coinciden con las obtenidas por WAGNER y ROSS [3] a partir del diagrama LEED de una superficie perturbada en las mismas condiciones.

El mismo tipo de análisis puede aplicarse a los voltamogramas registrados en las figuras V.12 y V.13. En este último caso, la aparición de un pequeño pico a 0.45 V y la forma de los estados inhabituales indica que la anchura de los dominios (111) se sitúa entre 10 y 14 filas de átomos. En el caso de la figura V.12, esta dimensión sería del orden de 6-7 filas de átomos. Este valor es significativamente menor que el obtenido por ABERDAM et al.[2] en las mismas condiciones de ciclado (11-12 filas de átomos tras 5 ciclos hasta 1.37 V) pero similar al obtenido por WAGNER y ROSS [17] al aplicar 10 ciclos con el mismo límite de potencial.

Los resultados que acabamos de presentar sugieren la existencia de una buena correlación entre la difracción de electrones lentos y los resultados electroquímicos concernientes a la caracterización de una superficie Pt(111) perturbada bajo diferentes condiciones. Una posible objeción al método electroquímico presentado en esta sección es la de utilizar el comportamiento de superficies escalonadas regulares para



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.15. Comparación de los estados inhabituales en H_2SO_4 0.5M de superficies $n(111) \times (100)$ con los de una superficie $\text{Pt}(111)$ perturbada en HClO_4 0.1 M y transferida a una disolución H_2SO_4 0.5M.

Condiciones de la perturbación : a) 3 ciclos hasta 1.58 V ;
b) 10 ciclos hasta 1.58 V.

describir el de una superficie perturbada. En efecto, debe tenerse en cuenta que, aparte de la existencia mayoritaria de escalones monoatómicos, la estructura de esta última está lejos de parecerse a la de una superficie vecinal de Pt(111).

Las principales diferencias se centran en la distribución de las dimensiones de los dominios (111) existentes en cada caso y en la forma de los mismos. En cuanto a la primera de estas diferencias, puede suponerse razonablemente que el potencial del máximo de corriente de los estados inhabituales en una superficie perturbada refleja la dimensión media de los dominios (111) existentes en la misma. Una distribución más ancha de estas dimensiones en el caso de las superficies perturbadas se ve reflejada por la existencia de estados inhabituales que se extienden en un intervalo de potenciales mayor que en el caso de una superficie regular.

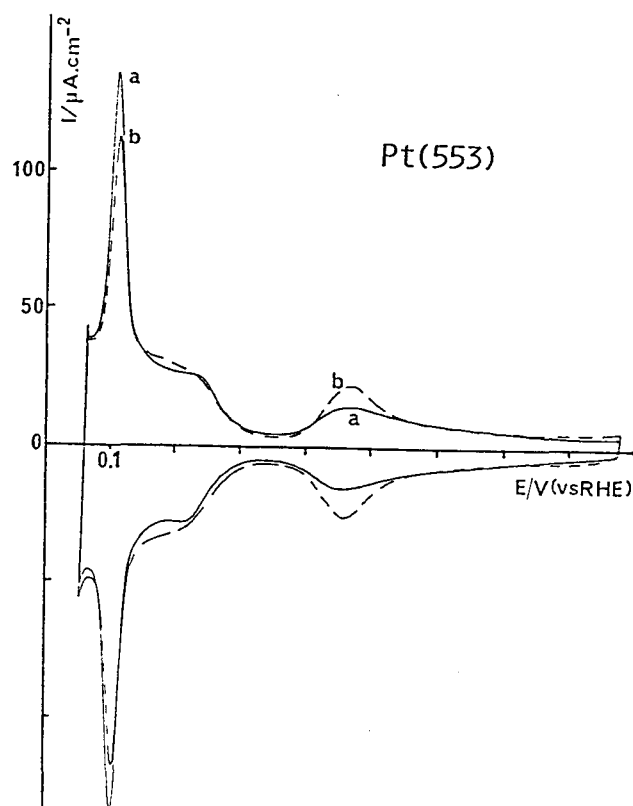
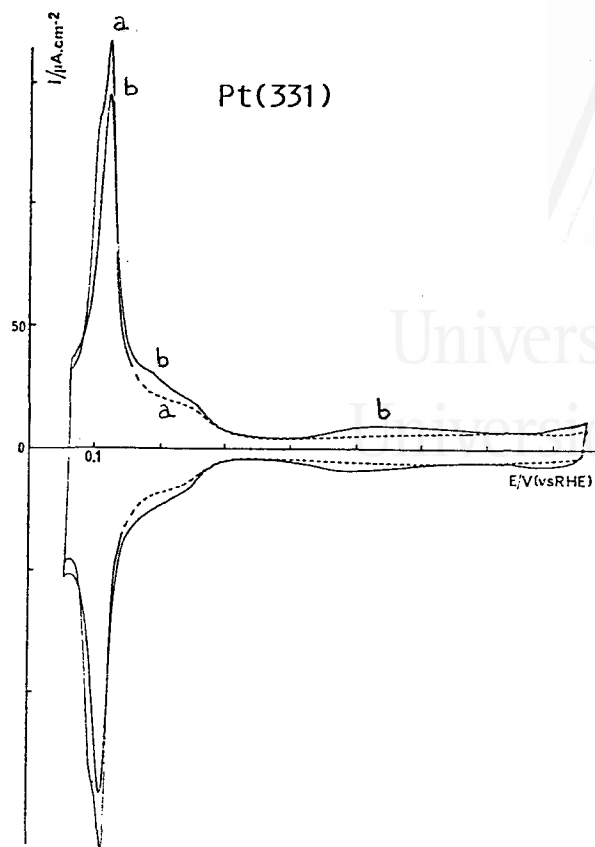
El segundo punto a considerar es el de un posible efecto de la forma de los dominios (111) sobre la existencia y la distribución de los estados de adsorción inhabituales. En el caso de las superficies vecinales de Pt(111), la existencia de estructuras $n(111) \times (100)$ o $n(111) \times (111)$ supone que la longitud de los dominios (111) es sensiblemente mayor a la anchura de los mismos. En el caso de una superficie Pt(111) perturbada, la existencia de dominios triangulares, predicha a partir de la presencia mayoritaria de sitios (110) que se deduce del voltamograma correspondiente [11], ha sido confirmada por STM [4]. Aunque no existen evidencias directas, la atribución de los estados inhabituales a la formación de una estructura bidimensional ordenada de hidrógeno sugiere que la existencia de esta estructura, y por lo tanto la de los estados inhabituales, debe estar controlada por la menor de las dimensiones de los dominios (111). El comportamiento de las superficies vecinales de Pt(111), con las que se ha estudiado el efecto de la anchura de las terrazas (111), y la ausencia de los estados inhabituales para las superficies que contienen sitios (111) o (100) distribuidos en escalones monodimensionales, apoyan esta suposición.

V.3. ANÁLISIS DE LA FORMACION DE ESCALONES MULTIATOMICOS SOBRE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $[\bar{1}\bar{1}0]$.

En la sección III.3.1.3. se han discutido algunas características de los voltamogramas de la superficie Pt(331) tratada a la llama y enfriada en una atmósfera de H_2+Ar . Las cargas obtenidas en estas condiciones no coinciden con los correspondientes a la misma orientación tras enfriamiento al aire. Los valores de Q_s^{ex} son sistemáticamente más pequeños y los de Q_t^{ex} más grandes. Por otro lado, los valores experimentales dependen del tiempo durante el que se deja enfriar el electrodo antes de sumergirlo en el agua saturada en H_2 y Ar. Cuanto menor es este tiempo, mayores son las diferencias entre los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} y los correspondientes a la superficie con escalones monoatómicos. Este comportamiento sugiere un efecto de la temperatura de templado sobre la estructura superficial obtenida para esta orientación.

Si esta suposición es cierta, el mismo comportamiento debería observarse para las superficies enfriadas al aire. Para comprobarlo se han realizado una serie de experiencias en las que los electrodos, tratados a la llama a alta temperatura, se han enfriado rápidamente con agua ultrapura. Evidentemente este procedimiento no permite sino un control grosero de la temperatura de enfriamiento de la superficie. Los voltamogramas obtenidos en estas condiciones se han comparado con los obtenidos dejando enfriar lentamente la misma superficie. Todos los voltamogramas se han registrado para superficies en contacto con una disolución H_2SO_4 0.5 M.

En la figura V.16 se representan dos voltamogramas característicos de Pt(331). La curva a (línea continua) corresponde a la superficie tratada a la llama y enfriada aproximadamente durante 15-20 s antes de protegerla con agua ultrapura. Estas condiciones son las mismas que las utilizadas para obtener los voltamogramas discutidos en la sección III. En el caso de Pt(331), el voltamograma obtenido se caracteriza por un estado de adsorción a 0.12 V que desdobra y por la casi ausencia de adsorción entre 0.3 y 0.78 V. Los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} coinciden con



V.16-17. Efecto de la temperatura de templado sobre los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5M con Pt(331) y Pt(553) tratadas a la llama y enfriadas al aire.
a) templado a 200-300 °C; b) templado a alta temperatura

los representados en las figuras III.18 y III.20 y corresponden a la configuración con escalones monoatómicos $2(111) \times (110)$.

El voltamograma representado en la curva b de la figura V.16 corresponde a la misma superficie enfriada durante un tiempo más corto ($t < 5$ s) tras el tratamiento a la llama a $1000-1100$ °C. Las diferencias con el voltamograma representado en a son evidentes. En primer lugar se puede constatar una disminución de la población del estado a 0.12 V y la desaparición del desdoblamiento de este estado característico de las superficies con terrazas cortas. Por otro lado se observa un aumento significativo de la población de los estados asociados a la adsorción sobre las terrazas (111), tanto en la zona de los estados habituales como a potenciales más positivos.

El efecto de la temperatura de enfriamiento descrito para Pt(331) se ha observado también con el resto de las superficies con $n \leq 6$. En la figura V.17 se muestran los voltamogramas de la superficie Pt(553) enfriada al aire lenta (curva a) o rápidamente (curva b). La evolución de los estados de adsorción y de la de los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} es similar para todas estas superficies. Finalmente, el enfriamiento rápido de las superficies con $n \geq 7$ produce una evolución del voltamograma similar a la observada para estas superficies al enfriarlas en $H_2 + Ar$ (ver figura III.22). En ningún caso se producen variaciones apreciables de las cargas asociadas a cada tipo de sitio, las cuales continúan siendo coherentes con el modelo para la configuración $(n-1)(111) \times (110)$.

La comparación de los voltamogramas representados en la curva b de las figuras V.16 y V.17 con los correspondientes a la estructura $(n-1)(111) \times (110)$ (representados en la figura III.13) permite un primer análisis cualitativo de la transformación superficial que tiene lugar al enfriar rápidamente las superficies con $n \leq 6$. Las variaciones de los valores de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} indican, respectivamente, una disminución de la densidad de sitios de escalón y un aumento de la densidad de sitios de terraza. Por otro lado, el aumento de la adsorción en la zona de potenciales correspondiente a los estados inhabituales y la desaparición del desdoblamiento del estado a $0.110-0.120$ V son compatibles con un

aumento de la distancia entre las filas de escalones. Este tipo de fenómeno ha sido detectado bajo ciertas condiciones en experiencias realizadas en alto vacío con superficies escalonadas y va siempre acompañado de la formación de escalones multiatómicos (ver secciones III.1 y IU.1).

En esta sección intentaremos obtener más información sobre este proceso a partir del análisis cuantitativo de las variaciones de Q_s^{ex} y Q_t^{ex} en experiencias en las que se ha variado la temperatura de templado. Para ello, discutiremos primero el modelo de esferas duras para una superficie con escalones multiatómicos y las consecuencias que de él se deducen para una transformación que suponga la formación de este tipo de estructura a partir de la superficie conteniendo una disposición regular de escalones monoatómicos.

V.3.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE ESFERAS DURAS PARA UNA SUPERFICIE $Pt(S)[n_m(111) \times m(111)]$.

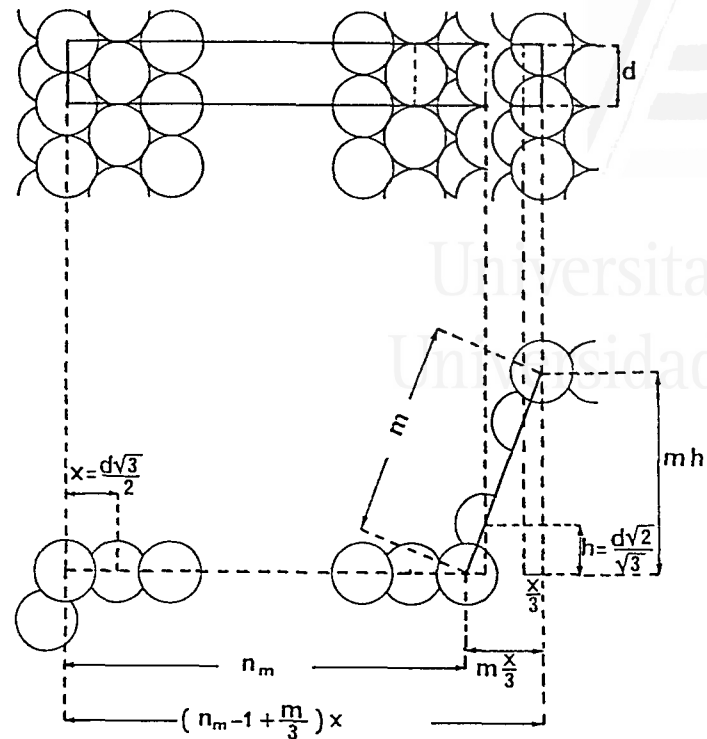
En la figura V.18 A y B se ha representado el modelo de esferas duras para una superficie del tipo $n_m(111) \times m(111)$ que contiene una disposición regular de escalones multiatómicos. En esta notación m corresponde al número de filas de átomos que forman el escalón multiatómico. Estos escalones separan terrazas formadas por n_m filas de átomos. Hemos conservado la notación n para representar el número de filas de átomos en las terrazas de una superficie conteniendo escalones monoatómicos.

En el modelo puede apreciarse la simetría (110) de los sitios generados en la intersección de las terrazas y los escalones. En la figura V.18 A se ha representado la celdilla unidad de la superficie definida de manera que contenga solamente un sitio (110). Esta celdilla unidad contiene al mismo tiempo $(m-1)$ sitios (111) situados en el escalón multiatómico. El número de sitios (111) situados en la terraza es (n_m-2) si consideramos la simetría (110) del sitio situado en la base del escalón.

A partir de la figura V.18A puede calcularse área de la celdilla unidad proyectada sobre el plano de la terraza

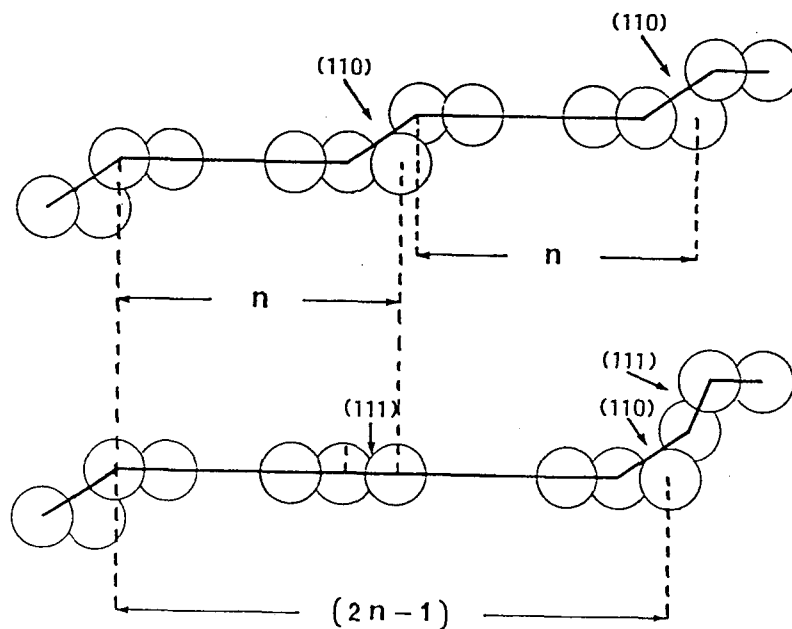
$$S = d (n_m - 1 + m/3) \times d = (n_m - 1 + m/3) d^2 / 3/2 \quad (V.1)$$

En adelante admitiremos que, independientemente de la altura de los escalones, los sitios (110) situados en la base de los mismos van a dar una contribución diferenciada de la correspondientes a los sitios (111) situados en la parte superior del escalón multiatómico. Este último tipo de sitio se comportaría igual que los sitios (111) situados en las terrazas. Estas suposiciones se basa en la observación de que, para la



V.18. Modelo de esferas duras de una estructura escalonada regular $n_m(111) \times m(111)$.

A) proyección sobre el plano de la terraza; B) vista lateral.



V.19. Representación esquemática de la transformación de dos terrazas de una estructura $n(111) \times (111)$ en una sólo de estructura $(2n-1)(111) \times 2(111)$.

configuración $2(111) \times (110) = 2(110) \times (111)$ de Pt(331), la contribución de los sitios (111) aparece bajo la forma de un estado de adsorción similar al observado para terrazas más grandes y diferenciable del estado correspondiente a los sitios (110). De esta manera, el total de los $(n_m + m - 3)$ sitios (111) existentes en la celdilla unidad puede analizarse a partir del conjunto de estados habituales e inhabituales asociados a las terrazas (111).

Si aceptamos las hipótesis enunciadas en la sección III.2 sobre el número de electrones intercambiados por especie adsorbida y por átomo de platino, la carga asociada a los sitios (110) sería

$$Q_s^m = e/S = (2e/d^2\sqrt{3}) / (n_m - 1 + m/3) = Q_{(111)} / (n_m - 1 + m/3) \quad (V.2)$$

Por otro lado, la densidad de carga asociada al total de sitios (111) vendrá dada por la siguiente expresión

$$Q_t^m = (n_m + m - 3)e/S = Q_{(111)} (n_m + m - 3) / (n_m - 1 + m/3) \quad (V.3)$$

Combinando las ecuaciones (V.3) y (V.2) se obtiene

$$Q_t^m = Q_{(111)} - 2(1 - (1m/3)) Q_s^m \quad (V.4)$$

Puede comprobarse que las relaciones (V.2), (V.3) y (V.4) se convierten respectivamente en las relaciones (III.2), (III.4) y (III.6) cuando m es igual a 1.

El modelo de la figura V.1 puede utilizarse a su vez para deducir la expresión que define el ángulo que corresponde a la orientación de la superficie con respecto al plano de las terrazas (111) en función de n_m y m

$$\operatorname{tg}(\beta) = m h / ((n_m - 1 + m/3)x) = (2\sqrt{2}/3)m / (n_m - 1 + m/3) \quad (\text{V.5})$$

Igualando esta expresión con la relación (III.7) puede obtenerse la relación entre n_m , m y n para que dos superficies $n(111)x(111)$ y $n_m(111)xm(111)$ tengan la misma orientación

$$n_m = m n - m + 1 \quad (\text{V.6})$$

Con esta condición, la relación entre las densidades de carga asociadas en cada caso a los sitios (110) vendría dada por

$$Q_s^m = Q_{(111)} / (m(n-2/3)) = Q_s / m \quad (\text{V.7})$$

donde Q_s es la densidad de carga asociada a los sitios de escalón en una estructura $n(111)x(111)$.

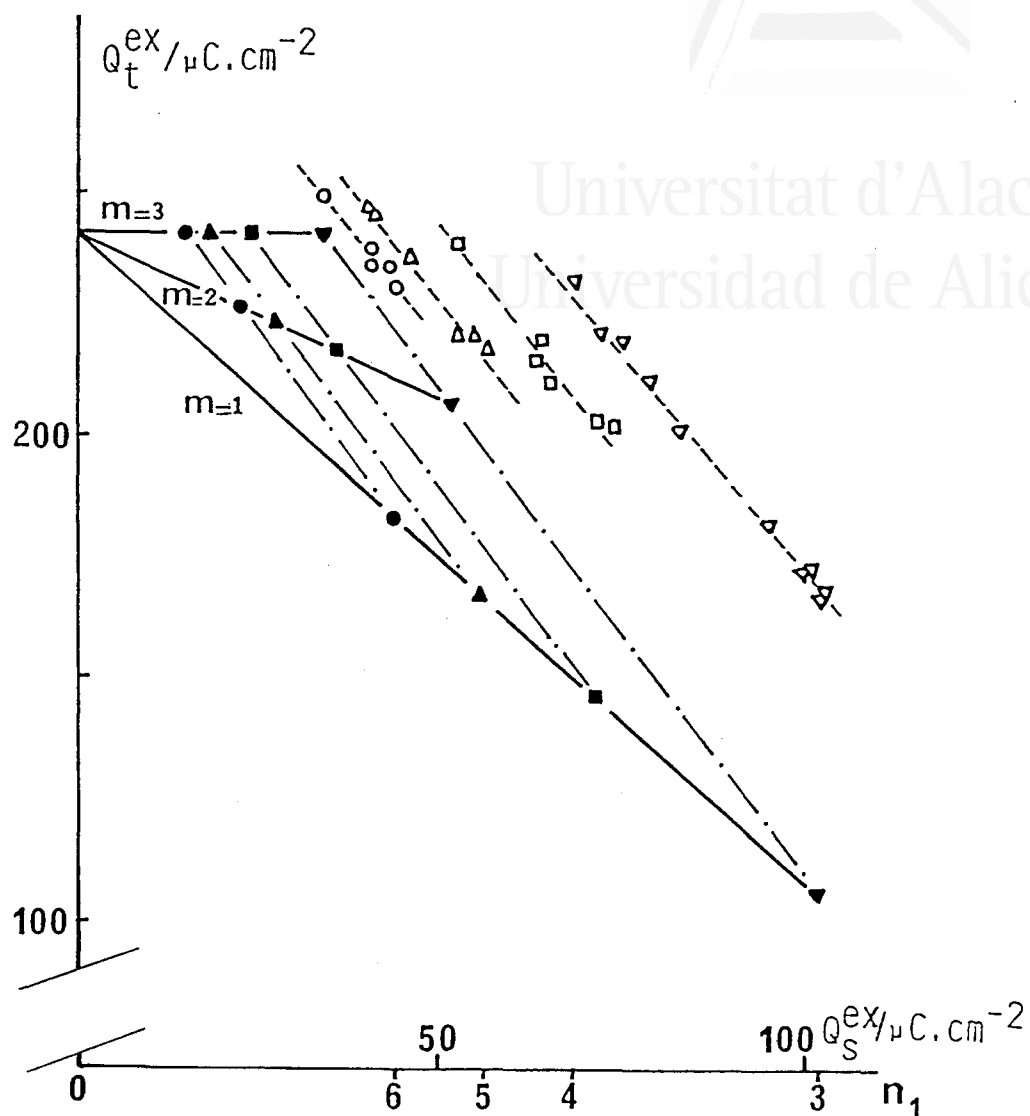
Combinando las ecuaciones (V.4), (V.7) y (III.6) puede calcularse la relación entre las variaciones de las cargas asociadas a los sitios (111) y (110) que acompañaría una transformación $n(111)x(111) \longrightarrow (mn-m+1)(111)xm(111)$

$$\Delta Q_t / \Delta Q_s = (Q_t^m - Q_t) / (Q_s^m - Q_s) = (2m-2) / (1-m) = -2 \quad (\text{V.8})$$

Según las hipótesis enunciadas anteriormente, los valores de carga que aparecen en esta expresión son directamente proporcionales a la densidad de sitios (111) y (110) en cada una de las estructuras superficiales consideradas. La variación de estas cargas corresponde por lo tanto a la variación de sitios superficiales. Según (V.7) y (V.8) el paso de una superficie con escalones monoatómicos a una superficie con escalones multiatómicos y la misma orientación se produce con una disminución de la densidad de sitios (110) y un aumento de la densidad de sitios (111). La relación entre el número de sitios (111) que aparecen y los sitios (110) que desaparecen de la superficie es de 2 a 1.

Este comportamiento se ilustra claramente en la figura V.19. En ésta se ha representado la transformación de dos terrazas de una superficie $n(111) \times (111)$ en una terraza conteniendo $(2n-1)$ filas de átomos y un escalón biatómico. En este último se conserva sólo uno de los dos sitios (110) existentes anteriormente. Por otro lado, la formación del escalón biatómico se produce con la aparición de un nuevo sitio (111) en lo alto del escalón y con la liberación del sitio (111) que ocultaba el sitio (110) desaparecido. Cabe señalar que la transformación representada en la figura V.19 se produce sin cambios en la densidad de átomos superficiales.

Del análisis de la figura V.19 se deduce también que la relación (V.8) no sólo es válida para una transformación completa de la estructura $n(111) \times (111)$ en otra correspondiente a una distribución regular $n_m(111) \times m(111)$ (independientemente del valor de m) sino también cuando una superficie se transforme parcialmente para llegar a una distribución de escalones de altura variable. En este caso la variación de Q_s^{ex} reflejará la proporción de escalones monoatómicos desaparecidos. Indicaciones cualitativas sobre la dimensión real de las terrazas formadas podrán obtenerse a partir de los criterios voltamétricos relacionados con la anchura de las terrazas (111) (aparición de la transición de fase a 0.45 V en H_2SO_4 0.5 M, relación entre los estados habituales e inhabituales de adsorción sobre las terrazas).



V.20. Densidad de carga experimental asociada a los sitios de terraza (no corregida) en función de la densidad de carga asociada a los escalones para superficies Pt(331) (∇), Pt(221) (\square), Pt(553) (Δ) y Pt(332) (\circ) templadas a alta temperatura.

Experiencias realizadas en H_2SO_4 0.5 M

Los símbolos negros corresponden a los valores teóricos de las estructuras con escalones mono, bi y triatómicos (ver texto).

V.3.2. APLICACION DEL MODELO AL ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura V.20 se han representado los valores de Q_t^{ex} y Q_s^{ex} correspondientes a las superficies Pt(331), Pt(221), Pt(553) y Pt(332) tratadas a la llama y enfriadas rápidamente. Cada punto en esta figura corresponde a una experiencia con un tiempo de enfriamiento del electrodo diferente. Las líneas continuas en la figura V.20 corresponden a los valores de Q_t^m calculados a partir de la relación (V.4) con m igual a 1, 2 y 3 respectivamente. Los puntos asociados a las superficies con la misma orientación se han unido entre sí. De acuerdo con la relación (V.8) estos puntos definen rectas de pendiente -2. Puede observarse que los puntos experimentales para cada superficie estudiada se alinean casi paralelamente a estas rectas. Las líneas discontinuas representan la recta resultante del ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales. Las pendientes de estas rectas están en todos los casos entre -1.8 y -1.9. Estos valores, que incluyen posibles variaciones de la contribución de la doble capa, están en razonable acuerdo con el valor correspondiente a la formación de escalones multiatómicos según el modelo de las figuras V.18-19.

Para cada experiencia, la diferencia entre Q_s^{ex} y Q_s refleja la proporción de escalones monoatómicos desaparecidos. Los valores máximos para las orientaciones estudiadas están entre 24 y 31%. En este porcentaje se incluyen todos los escalones biatómicos, triatómicos, etc que se hayan podido formar. Del potencial de los estados inhabituales y de la ausencia en todas las experiencias del pico a 0.45 V se deduce la ausencia de una proporción detectable de dominios cuya anchura sobrepase las 12-14 filas de átomos.



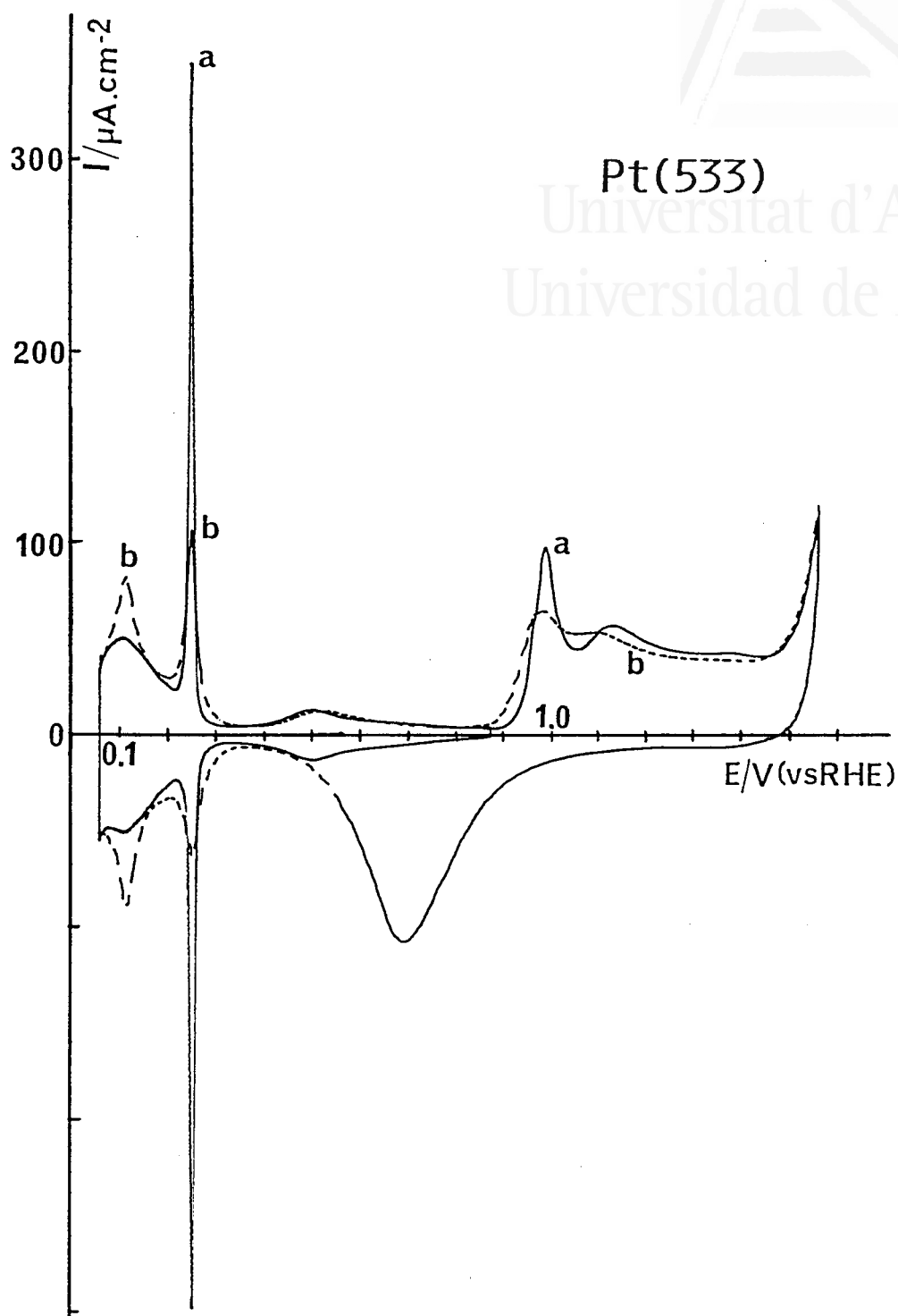
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE OXÍGENO SOBRE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(111) EN LA ZONA $[0\bar{1}1]$.

A lo largo del capítulo IV se ha establecido claramente que los voltamogramas obtenidos tras enfriamiento en atmósfera de H_2+Ar de este tipo de superficie corresponden a una estructura regular Pt(S)[n(111)x(100)]. Estos voltamogramas se caracterizan por un estado correspondiente a los sitios de escalón que se sitúa a 0.255-0.265 V en H_2SO_4 0.5 M. Este estado se encuentra superpuesto a los estados propios de la adsorción sobre las terrazas (111). Los resultados presentados en la sección IV.3.1. muestran que esta distribución de los estados de adsorción cambia drásticamente cuando se adsorbe oxígeno durante el tratamiento térmico del electrodo. Las curvas obtenidas en estas condiciones para las orientaciones entre Pt(111) y Pt(533) indican la aparición de sitios de simetría (110) y la disminución del tamaño de los dominios (111). Este comportamiento sugiere la aparición de una estructura perturbada que, dada la evolución constante del voltamograma con el ciclado, no es estable. En esta sección, compararemos este comportamiento con el obtenido tras la adsorción electroquímica de oxígeno y proponemos un modelo para interpretar cualitativa y cuantitativamente los voltamogramas obtenidos. De la misma manera, compararemos el efecto de la adsorción térmica y electroquímica de oxígeno en el caso de las superficies Pt(211) y Pt(311). La evolución característica del voltamograma de estas orientaciones, con aparición de estados típicos de la presencia de dominios bidimensionales (100), hace que describamos su estudio separadamente.



Pt(533)
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



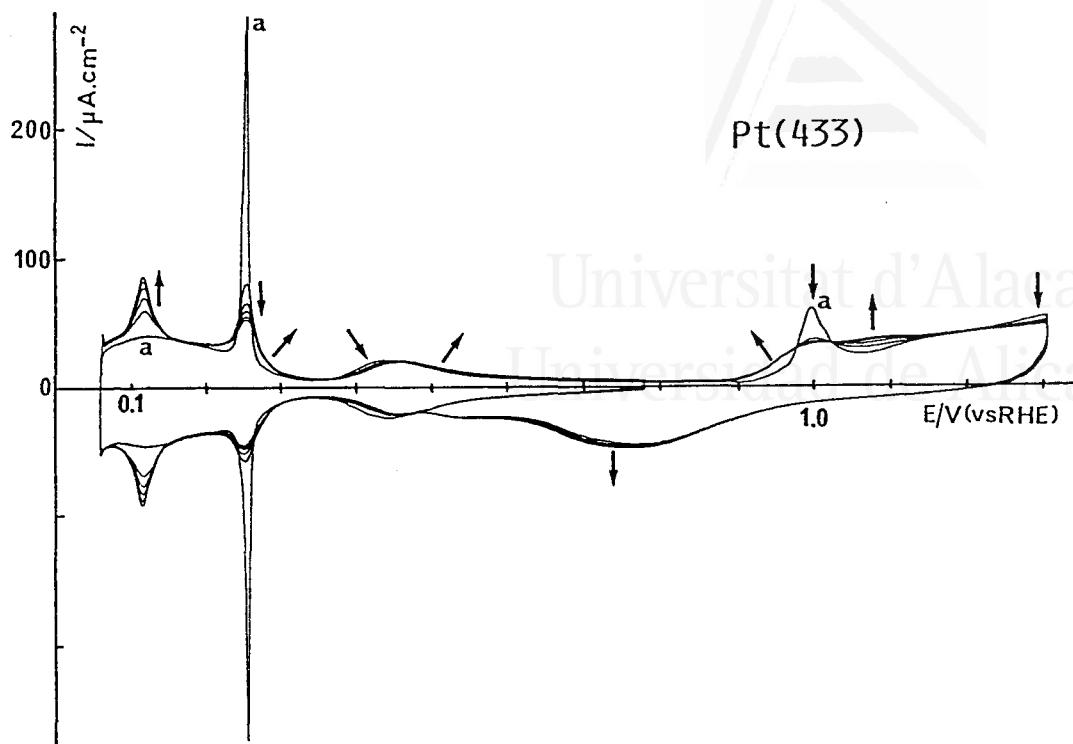
- V.21. Voltamogramas en H₂SO₄ 0.5M de una superficie Pt(533)
- a) voltamograma estacionario de la superficie enfriada en H₂+Ar y primer ciclo de adsorción hasta 1.56 V.
 - b) segundo ciclo entre 0.055 y 1.56 V.

V.4.1. CASO DE LAS ORIENTACIONES SITUADAS ENTRE Pt(111) Y Pt(533).

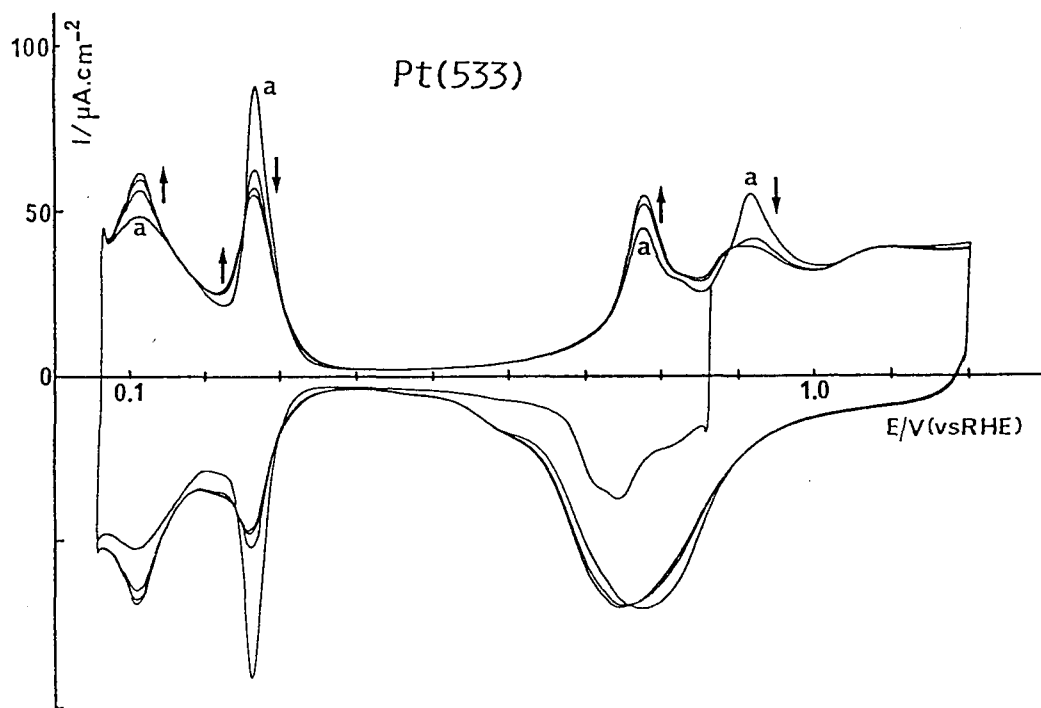
V.4.1.1. Efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno.

En la figura V.21 se muestra el voltamograma característico de la superficie Pt(533) enfriada en H_2+Ar (curva a) y su evolución tras la extensión del barrido positivo de potenciales hasta 1.56 V. El voltamograma obtenido tras la desorción del oxígeno electroquímico (curva b) se caracteriza por el ensanchamiento brusco y la disminución de la población del estado a 0.255 V, así como por la aparición de un estado de adsorción bien marcado a 0.115 V. Un segundo barrido hasta 1.56 V permite constatar una variación paralela del voltamograma en la zona de adsorción de oxígeno. Esta variación afecta principalmente a la amplitud del pico a 1.0 V y al potencial en el que comienza la adsorción de oxígeno sobre la superficie.

Un comportamiento similar al de Pt(533) en la fig.V.21 puede observarse con el resto de las orientaciones situadas entre Pt(533) y Pt(111). En todos los casos, la disminución del estado a 0.255 V y el desarrollo del estado a 0.115 V dependen del límite positivo del barrido de potenciales y del número de ciclos de adsorción-desorción de oxígeno realizados. Este comportamiento se ilustra en la fig.V.22 la cual representa la evolución del voltamograma de Pt(433) durante el ciclado hasta 1.3 V. Esta figura permite apreciar claramente la disminución de la población de los estados inhabituales y su desplazamiento hacia potenciales más positivos a medida que aumenta el número de ciclos de adsorción-desorción de oxígeno. Durante este proceso la forma del voltamograma en la zona entre 0.055 y 0.78 V tiende a parecerse a la presentada en la curva b de la figura IV.17 para la superficie enfriada al aire. Esta similitud, observada para todas las orientaciones estudiadas, indica que la adsorción térmica y electroquímica de oxígeno tienen el mismo efecto sobre la estructura de la superficie.



V.22. Evolución del voltamograma de una superficie Pt(433) enfriada en H_2+Ar (curva a) y ciclada en H_2SO_4 0.5M hasta 1.3 V.

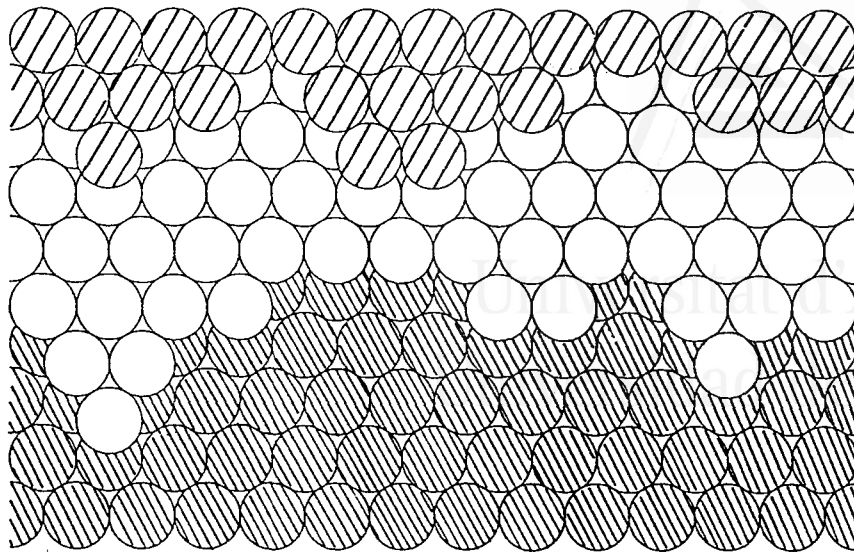


V.23. Evolución del voltamograma de una superficie Pt(533) enfriada en H_2+Ar (curva a) y ciclada en HClO_4 0.1 M hasta 1.2 V.

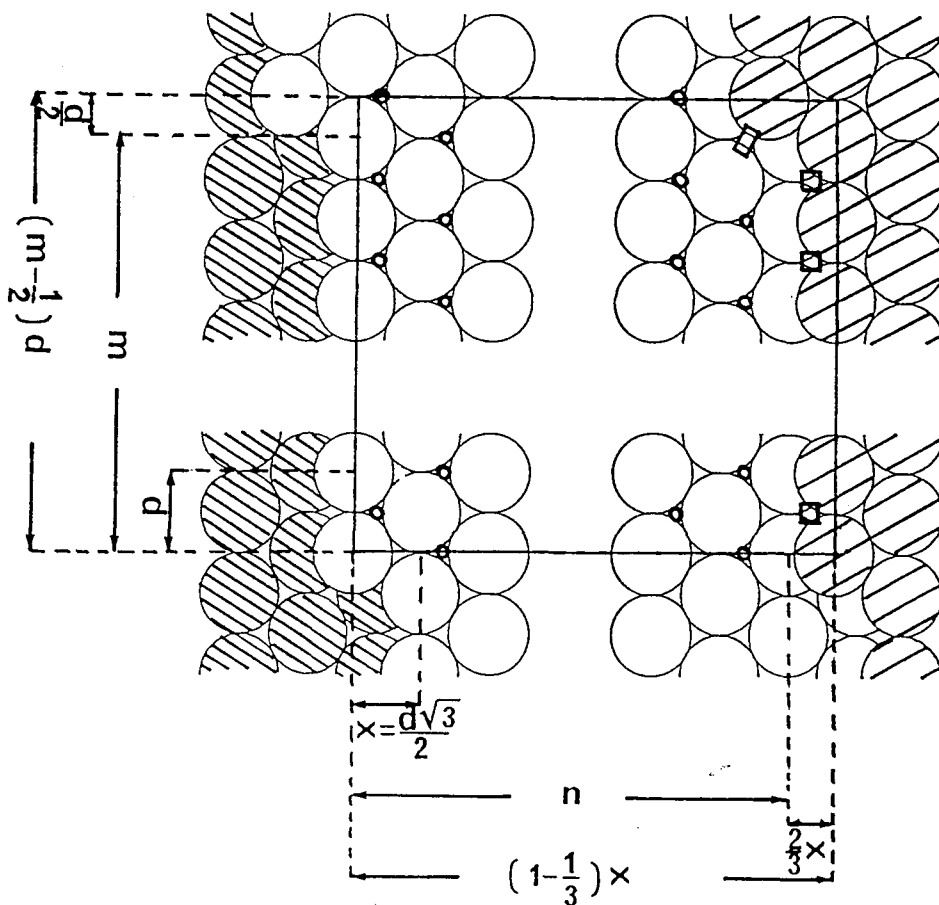
Por otro lado, el efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno en una disolución HClO_4 0.1 M es cualitativamente similar a la observada en medio sulfúrico. En la figura V.23 se muestra la evolución del voltamograma de Pt(533) tras aumentar el límite positivo del barrido de potenciales de 0.88 V (curva a) a 1.2 V. La disminución progresiva del pico a 0.255 V está acompañada por un aumento de la corriente de oxidación entre 0.74 y 0.9 V así como por la desaparición del pico a 0.92 V que caracteriza el primer ciclo hasta 1.2 V.

La distribución de los estados de adsorción en los voltamogramas que acabamos de presentar sugiere un modelo para la superficie perturbada que resulta tras la desorción del oxígeno adsorbido térmica o electroquímicamente sobre la misma. En la figura V.24 se ha presentado la proyección del modelo de esferas duras de una estructura $4(111) \times (100)$ en la que algunos átomos, inicialmente situados en la fila del escalón, han sido desplazados de su posición. Estos desplazamientos pueden explicarse como el resultado de un intercambio, en el plano de la superficie, de las posiciones de los átomos de platino del escalón y los átomos de oxígeno adsorbidos, mecanismo similar al postulado para explicar el efecto de la adsorción de oxígeno sobre Pt(111) [1,2,4] o Pt(100) [2].

El modelo de la figura V.24 explica la aparición de sitios (110), en posición de kink, y la desaparición de parte de los sitios (100) existentes en la estructura $n(111) \times (100)$. Esta transformación da lugar a una ruptura del orden monodimensional a lo largo de los escalones (100), responsable del ensanchamiento del estado a 0.255 V. Al mismo tiempo, el desplazamiento de ciertos átomos de escalón fuera de su posición de equilibrio, explica la disminución del orden bidimensional de las terrazas (111) subyacentes. Esta disminución se traduce, en medio sulfúrico, en el desplazamiento de los estados inhabituales a potenciales más positivos.



V.24. Proyección sobre el plano de la terraza del modelo de esferas duras de una estructura $4(111) \times (100)$ con algunos átomos desplazados de su posición de equilibrio.



V.25. Proyección sobre el plano de la terraza del modelo de esferas duras de una estructura regular $n(111) \times (2m-1, 1, 1)$.
 (□) sitios (110); (■) sitios (100); (●) sitios (111)

V.4.1.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

El modelo de superficie perturbada que acabamos de presentar explica cualitativamente las diferencias entre el voltamograma obtenido con la superficie enfriada en H_2+Ar (superficie ordenada) y el correspondiente a la superficie perturbada tras la adsorción, térmica o electroquímica, de oxígeno. Los resultados cuantitativos obtenidos en capítulos anteriores al estudiar superficies que contienen sitios de escalón (100) (capítulo IV) o (110) (capítulo III), nos indica que este modelo de la superficie perturbada puede comprobarse a partir del análisis de las poblaciones de los estados a 0.115 y 0.255 V. La población del primero de estos estados refleja la densidad de defectos creados y depende de la cantidad de oxígeno adsorbido.

La relación entre las variaciones en la población de los estados a 0.115 y 0.255 V, puede asociarse con la relación entre la densidad de sitios (110) y (100) que han aparecido y desaparecido respectivamente al final de la desorción de oxígeno. Una primera inspección del modelo de la figura V.24 indica que esta relación es de 2 a 1 independientemente de la disposición que adopten los átomos que se han desplazado de su posición de equilibrio en el escalón. Evidentemente, esta relación está condicionada por la suposición de que el proceso de adsorción-desorción de oxígeno desplaza solamente a los átomos situados en el escalón y que estos quedan en el plano de la terraza. Si asimilamos el comportamiento de los átomos situados en las terrazas (111) con el observado con Pt(111) (la adsorción de oxígeno se inicia sobre esta orientación a potenciales elevados, ver fig.V.1.), puede admitirse que la adsorción de oxígeno durante el tratamiento a la llama y el posterior enfriamiento al aire, no debe afectar mucho a la posición de los mismos. Esta suposición puede considerarse válida también el caso de la adsorción electroquímica de oxígeno siempre y cuando el límite positivo del barrido de potenciales no alcance valores demasiado positivos.

Al igual que ocurre con la relación entre las variaciones de densidades de sitios de escalón y de terraza en una serie de superficies escalonadas regulares (secciones III.2 y IV.2), puede suponerse razonablemente que la relación entre las densidades de sitios de kink (110) y de escalón (100) en el modelo de la figura V.24 depende solamente de la disposición relativa de los átomos que definen estos sitios y no de la densidad o la distribución de los defectos superficiales. Esta suposición justifica la utilización del modelo de una superficie conteniendo una disposición regular de kinks (110) para deducir de una forma más razonada una expresión que relacione las variaciones de las densidades de sitios (100) y (110).

V.4.1.2.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE ESFERAS DURAS DE UNA SUPERFICIE CON KINKS : Pt(S)[n(111)x(2m-1,1,1)].

En la figura V.25 se ha representado la proyección del modelo de esferas duras de una superficie Pt(S)[n(111)x(2m-1,1,1)]. La estructura de esta superficie puede expresarse alternativamente utilizando la notación de VAN HOVE y SOMORJAI [18]

$$\text{Pt(S)}[(m-1)(n-1)_{(m-1)(n-1)}(111) + 2(m-1)_{(m-1)}(100) + 2_1(110)]$$

Esta notación refleja la existencia en estas superficies de una disposición regular de kinks monoatómicos (110) (uno cada m átomos de escalón) situados en los escalones de orientación (2m-1,1,1) que separan las terrazas de orientación (111). La anchura de estas últimas es de n filas de átomos consideradas en la dirección perpendicular a la definida por los escalones (100).

La celdilla unidad representada en la figura V.25 se ha elegido de manera que contenga un sólo sitio (110). En esta celdilla se encuentran al mismo tiempo (m-1) sitios (100) y [(m-1/2)(n-1)-1] sitios (111). En la figura cada tipo de sitios se ha representado con un símbolo diferente. El area de la celdilla unidad, proyectada sobre el plano de la terraza, viene dada por la siguiente expresión

$$S = (m-1/2) d (n-1/3) x = (m-1/2)(n-1/3) d^2/3/2 \quad (V.9)$$

La densidad de carga eléctrica asociada a la saturación de cada tipo de sitio puede calcularse admitiendo la misma hipótesis que en capítulos anteriores sobre el número de electrones intercambiados por átomo de platino superficial. En el caso de los sitios de kink obtendríamos

$$Q_k = e/S = Q_{(111)} / [(m-1)(n-1/3)] = Q_s^* / (m-1/2) \quad (V.10)$$

donde Q_s^* corresponde a la densidad de carga asociada a los sitios de escalón en una estructura n(111)x(100) (sin kinks) (relación (IV.2)) y $Q_{(111)}$ es la densidad equivalente a la saturación de Pt(111). De la misma manera puede calcularse la carga correspondiente a los sitios de escalón (100) y su relación con la carga de los sitios de kink

$$\begin{aligned} Q_s &= (m-1)e/S = Q_{(111)} (m-1) / [(m-1/2)(n-1/3)] = Q_s^* (m-1) / (m-1/2) = \\ &= Q_s^* - (1/2) Q_k \end{aligned} \quad (V.11)$$

La carga asociada a los sitios de terraza viene dada por

$$\begin{aligned}
 Q_t &= [(n-1)(m-1/2)-1]e/S = \\
 &= Q_{(111)} [(n-1)/(n-1/3) - 1/(n-1/3)(m-1/2)] = \\
 &= Q_t^* - Q_k \tag{V.12}
 \end{aligned}$$

donde Q_t^* equivale al valor de Q_t correspondiente a la estructura $n(111) \times (100)$ (relación (IV.3)).

El último término de la relación (V.11) expresa la relación entre las densidades de sitios de escalón y de kink existentes en una serie de superficies $Pt(S)[n(111) \times (2m-1, 1, 1)]$. Según esta relación, el aumento en la densidad de sitios (110) que acompaña a la disminución del valor de m , tiene lugar con una disminución de la densidad de sitios (100). La relación entre las variaciones de la densidad de sitios (110) y (100) es, respectivamente, de 2 a 1, independientemente de la densidad de kinks. Esta relación viene determinada directamente por la geometría de los sitios de kink. En el modelo de la figura V.25 puede observarse claramente que los dos átomos que definen este tipo de sitio no se encuentran en la misma perpendicular a los sitios de escalón sino desplazados en una distancia $(d/2)$. Esta distancia representa la mitad de la que separa dos átomos que definen un sitio (100). Este hecho hace que cuando, disminuyendo el valor de m , se aumenta la densidad de sitios de kink (110), cada uno de ellos haga desaparecer la mitad de la superficie que ocuparía un sitio de escalón (100) en una estructura $n(111) \times (100)$.

Dado que la relación (V.11) viene determinada solamente de la geometría del sitio de kink y no de su distribución (regular o no, en kinks monoatómicos o multiatómicos), puede suponerse que esta misma relación es válida entre los sitios (100) y (110) existentes tras la perturbación de un estructura $n(111) \times (100)$ (modelo de la figura V.24).



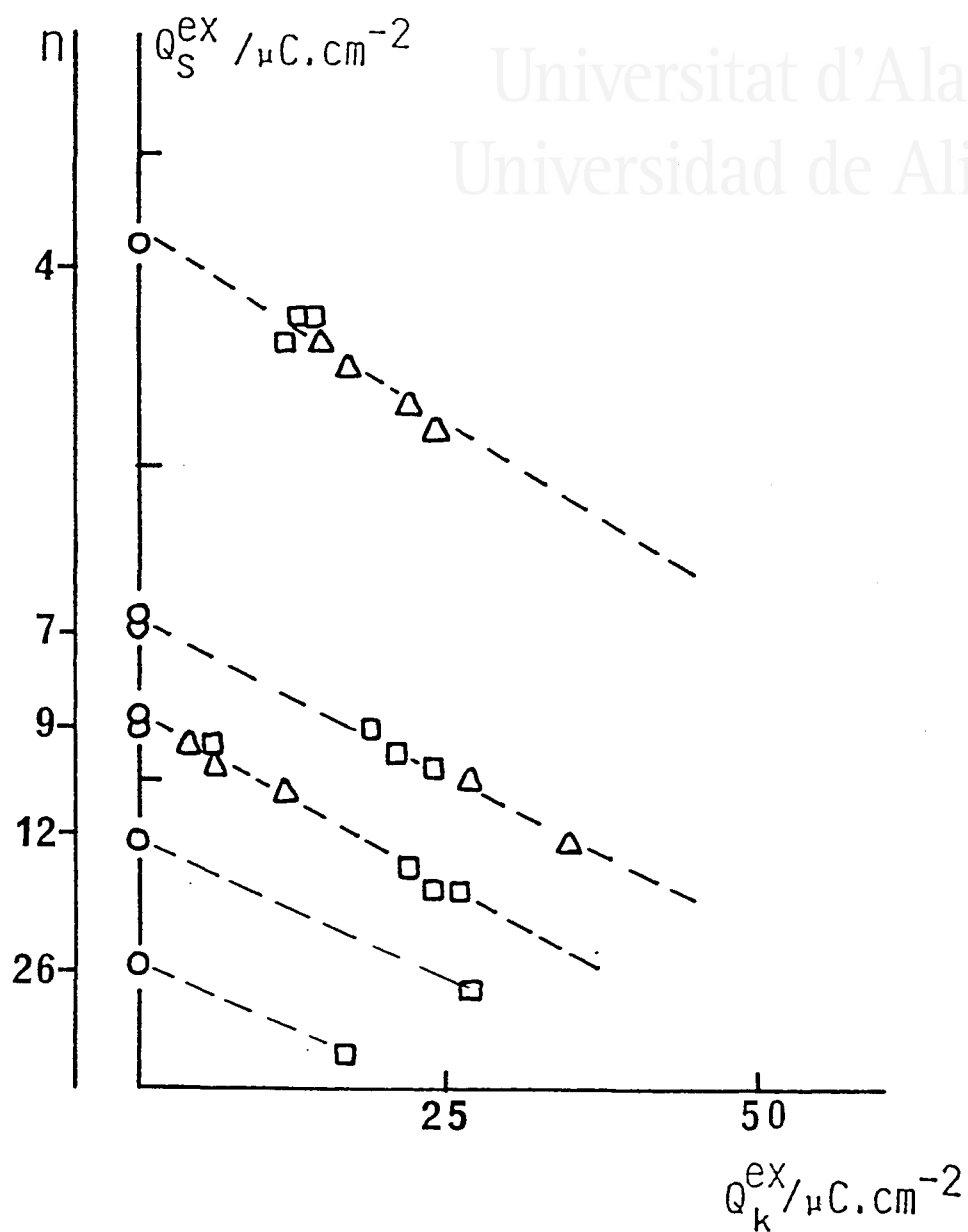
V.4.1.2.2. ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A partir del voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M se han obtenido las densidades de carga, Q_k^{ex} y Q_s^{ex} , correspondientes a los sitios (110) y (100) existente en una superficie tras tratamiento a la llama y enfriamiento al aire o tras la desorción del oxígeno adsorbido electroquímicamente. Estas cargas se han calculado tomando la corriente de desorción del hidrógeno adsorbido sobre las terrazas (111) en la superficie ordenada como línea de base para integrar los picos a 0.110 y 0.265 V. Los valores obtenidos de esta manera en el caso de los voltamogramas de Pt(27,25,25) y Pt(13,11,11) en las figuras IV.15 y IV.16 se han representado en la figura V.26. Las relaciones $(\Delta Q_s^{\text{ex}}/\Delta Q_k^{\text{ex}})$ obtenidas en cada caso son respectivamente -0.42 y -0.46, cercanas al valor -0.5 deducido en la sección anterior.

La posibilidad de obtener, para una misma orientación, superficies con un diferente grado de perturbación (dependiendo de la cantidad de oxígeno adsorbido térmica o electroquímicamente), permite realizar un análisis más pormenorizado de la relación entre los valores de Q_s^{ex} y Q_k^{ex} . Así hemos comparado los valores obtenidos con diferentes experiencias en el caso de Pt(544), Pt(433) y Pt(533). Estos valores se han representado en la figura V.26. Para cada una de estas orientaciones, el conjunto de los puntos obtenidos tras enfriamiento al aire (representados por un cuadrado) o adsorción electroquímica de oxígeno (representado por un triángulo), se alinean con el punto correspondiente a la superficie enfriada en H_2+Ar . Las pendientes obtenidas por el ajuste de mínimos cuadrados de los valores experimentales de Pt(544), Pt(433) y Pt(533) son, respectivamente, -0.55, -0.49 y -0.61. Estos valores están en razonable acuerdo con la pendiente (-1/2) de la relación (V.11) y validan así el modelo de la figura V.24 para la superficie obtenida tras la desorción del oxígeno adsorbido sobre las superficies situadas entre Pt(111) y Pt(533). El alineamiento de los puntos obtenidos tras enfriamiento al aire o tras



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



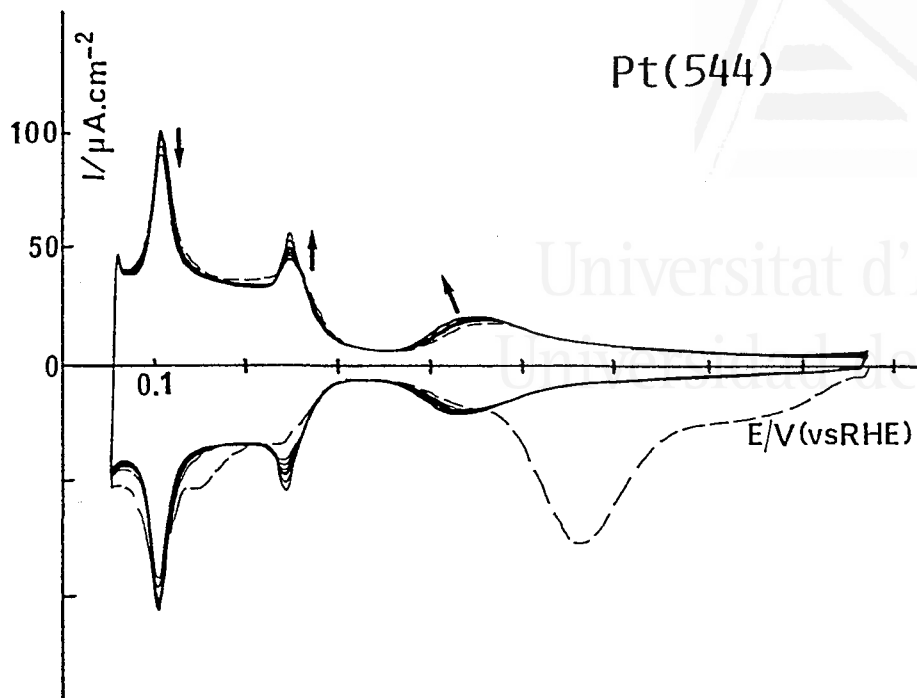
V.26. Representación de la densidad de carga experimental asociada a los sitios (100) en función de la densidad de carga asociada a los sitios (110) para superficies Pt(533) ($n=4$), Pt(433) ($n=7$), Pt(544) ($n=9$), Pt(13,11,11) ($n=12$) y Pt(27,25,25) ($n=26$).

(□) superficies enfriadas al aire.

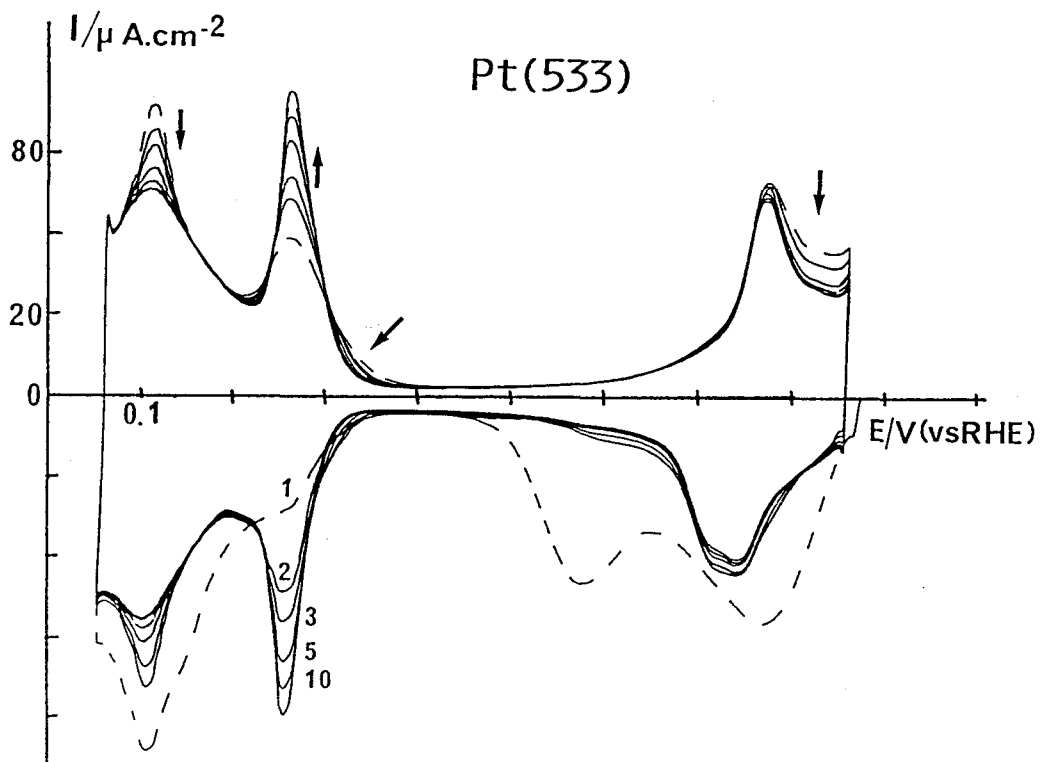
(Δ) superficies perturbadas electroquímicamente tras enfriamiento en H_2+Ar (○).

adsorción electroquímica de oxígeno confirma que el mismo modelo de superficie perturbada es válido en ambos casos.

Por otro lado, el modelo de la figura V.24 parece ser válido independientemente de la orientación en el caso de las superficies estudiadas. Cabe destacar sin embargo que en el caso de Pt(533), la densidad de sitios (110) generados por un mismo tratamiento de la superficie es relativamente menos importante que para las otras orientaciones. Este comportamiento puede relacionarse con un efecto de la anchura de las terrazas existentes en la superficie ordenada. La densidad de defectos generados en un escalón debe disminuir a medida que lo hace la anchura de la terraza en la que deben situarse los átomos desplazados por la adsorción de oxígeno. En el caso límite de Pt(211) y Pt(311) ($n=3$ y 2 , respectivamente), la falta de espacio en las terrazas para desplazar átomos a posiciones de kink supone de hecho una estabilización del escalón por parte del escalón vecino. Esto hace que el efecto de la adsorción de oxígeno sea de naturaleza diferente al observado con las superficies que contienen terrazas más anchas.



V.27. Primer ciclo (— —) del voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(544) enfriada al aire y evolución durante el ciclado a 50 mV.



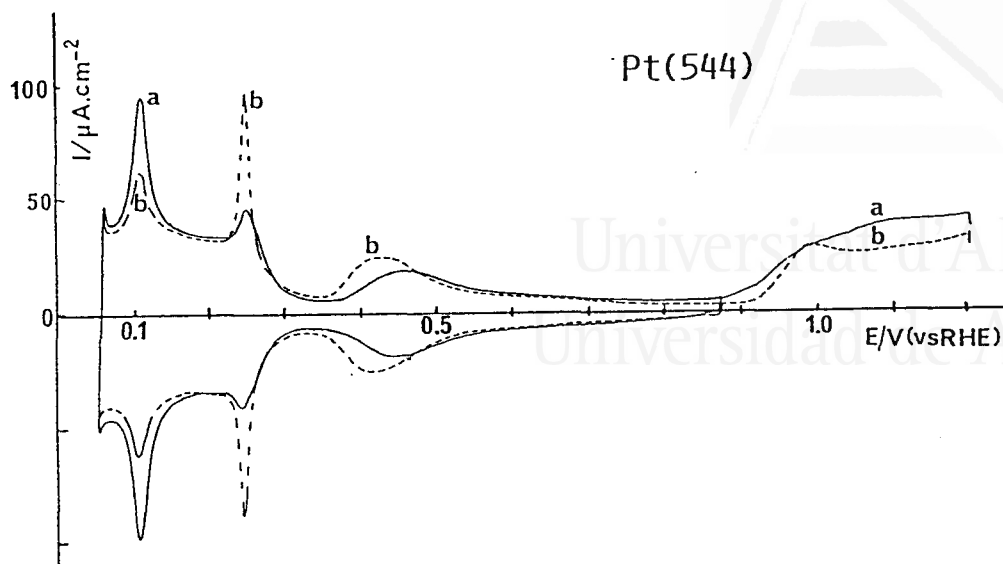
V.28. Primer ciclo (— —) del voltamograma en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(533) enfriada al aire y evolución durante el ciclado a 50 mV/s.

V.4.1.3. Efecto del ciclado sobre las superficies perturbadas.

Como ya hemos señalado en la sección IV.3.1., los voltamogramas obtenidos tras enfriamiento al aire de las superficies situadas entre Pt(111) y Pt(533) evolucionan continuamente durante el ciclado entre 0.055 y 0.88 V a $50 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta evolución, que se observa claramente en la figura V.27 para Pt(544) en H_2SO_4 0.5 M, se produce en sentido contrario a la observada en la figura V.17 durante una adsorción-desorción repetida de oxígeno. De la misma manera, la evolución del voltamograma registrado en HClO_4 0.1 M para la superficie Pt(533) enfriada al aire (figura V.28) es inversa a la representada, para la misma orientación, en la figura V.23.

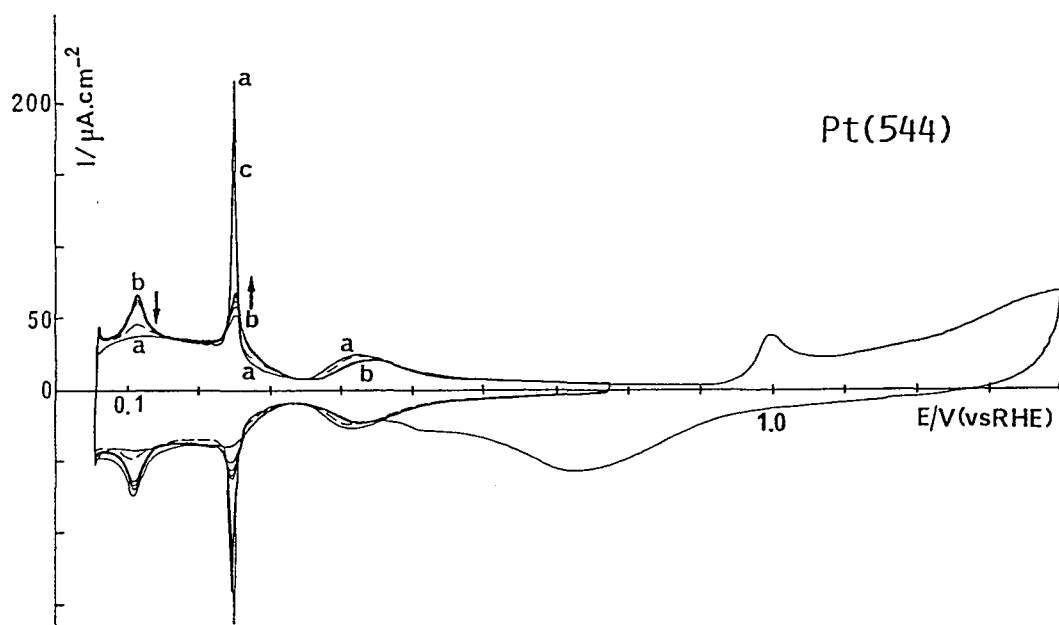
Este efecto del ciclado sobre el voltamograma de las superficies enfriadas al aire ha sido estudiado con más detalle en H_2SO_4 0.5 M. En este electrolito, la evolución del voltamograma de un ciclo a otro depende del límite positivo del barrido de potenciales, aumentando cuando éste último aumenta hasta un valor máximo de 0.97 V. En estas condiciones se consigue restaurar progresivamente el estado a 0.255 V, el cual, al mismo tiempo, se hace cada vez más estrecho. Es interesante señalar la similitud de este comportamiento con el observado en condiciones similares en el caso del estado a 0.265 V de una superficie Pt(100) enfriada al aire [16]. La relación, apuntada en la referencia [16], entre esta evolución y una posible restructuración de la superficie obtenida tras la desorción del oxígeno térmico, va a verse confirmada en esta sección.

Un voltamograma, y por tanto un estado superficial, estacionario, se alcanza tras la aplicación de un número suficiente de ciclos entre 0.055 y 0.97 V. En la curva b de la figura V.29 se ha representado el voltamograma correspondiente al estado estacionario al que se llega tras ciclar hasta este límite, durante 1 minuto y a $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, una superficie Pt(544) enfriada al aire (curva a). En estas condiciones se consigue reducir al mínimo la población del estado a 0.110 V, aumentando al mismo tiempo la del estado a 0.265 V y la de los estados inhabituales. El



V.29. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(544) enfriada al aire.

- a) segundo ciclo entre 0.055 y 0.88 V y extensión del barrido de potenciales hasta 1.2 V.
- b) efecto de 1 minuto de ciclado a 100 V/s hasta 0.97 V.

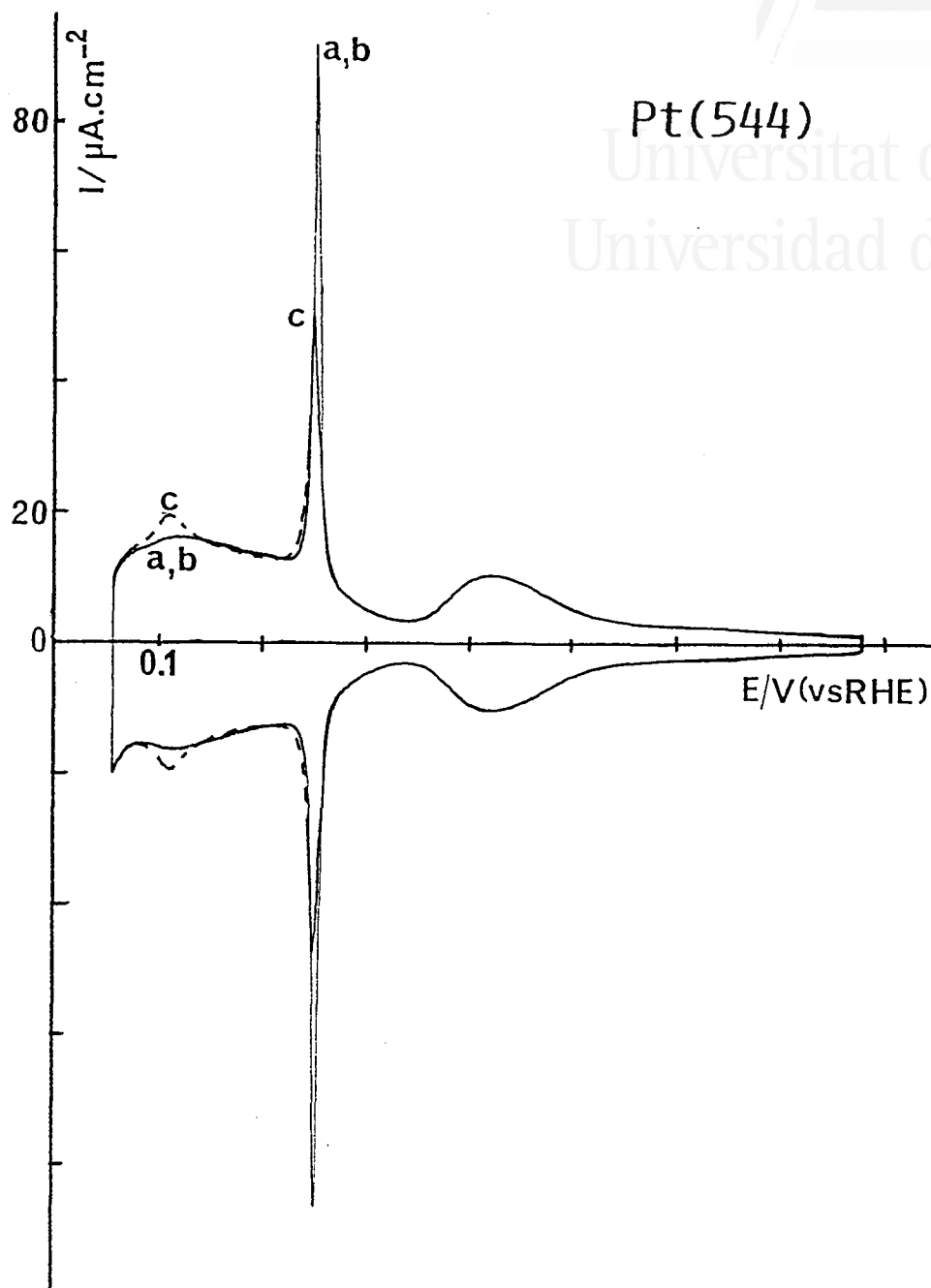


V.30. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(544)

- a) superficie enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$
- b) Efecto del ciclado a 50 mV/s (0.05-0.73 V) tras un ciclo de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.4 V.
- c) Voltamograma tras 1 min de ciclado adicional hasta 0.97 V a 100 V/s.



Pt(544)
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.31. Efecto sobre el voltamograma de una superficie Pt(544) en H₂+Ar (curva a) del límite positivo del barrido de potenciales durante el ciclado a 100 V/s (1 min). H₂SO₄ 0.5M.
b) ciclado hasta 0.97 V ; c) ciclado hasta 1.0 V.

desplazamiento de éstos últimos a potenciales menos positivos es un signo evidente de la recuperación del orden bidimensional de las terrazas (111). El mismo comportamiento se observa en la figura V.30 en el caso de una superficie Pt(544) perturbada por un ciclo de adsorción-desorción hasta 1.4 V. En esta figura, las curvas b representan la evolución con el ciclado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 0.78 V, mientras que la curva c corresponde al estado estacionario obtenido tras aplicar el mismo tratamiento que en la figura V.29. Por último, cabe destacar en la figura V.29, la evolución paralela de la zona de adsorción de oxígeno. El perfil de ésta última tras el ciclado (curva b) se acerca al de la superficie no perturbada (ver figura V.30) con una disminución de la carga entre 0.9 y 1.2 V.

Voltamogramas intermedios entre los representados en las curvas a y b de la figura V.29 se obtienen cuando el electrodo se cicla en las mismas condiciones de velocidad y tiempo pero con un límite superior a 0.97 V. Este hecho puede relacionarse con la cantidad de oxígeno adsorbido en cada ciclo y su efecto sobre los sitios de escalón (100). Este punto puede comprobarse aplicando el mismo tratamiento electroquímico a una superficie ordenada. En efecto, el voltamograma de la superficie Pt(544) enfriada en H_2+Ar (curva a en la figura V.31) permanece invariado si la superficie se cicla hasta 0.97 V (curva b). Sin embargo basta un ligero aumento del límite positivo hasta 1.0 V para que se observe claramente la aparición del estado a 0.110 V y la disminución del estado a 0.265 V que caracterizan la perturbación de este tipo de superficies.

La evolución de los voltamogramas en las figuras V.27-30 puede explicarse como debida a la inestabilidad de las superficies perturbadas por la adsorción de oxígeno y la tendencia de los átomos desplazados por éste último a volver a su posición de equilibrio en el seno del escalón. La desaparición de los átomos situados en posición de adátomo da lugar a la recuperación progresiva del orden bidimensional de las terrazas subyacentes, reflejada por la restauración de los estados inhabituales, así como a la del orden monodimensional de los escalones (100). La disminución de las interacciones laterales existentes en los dominios

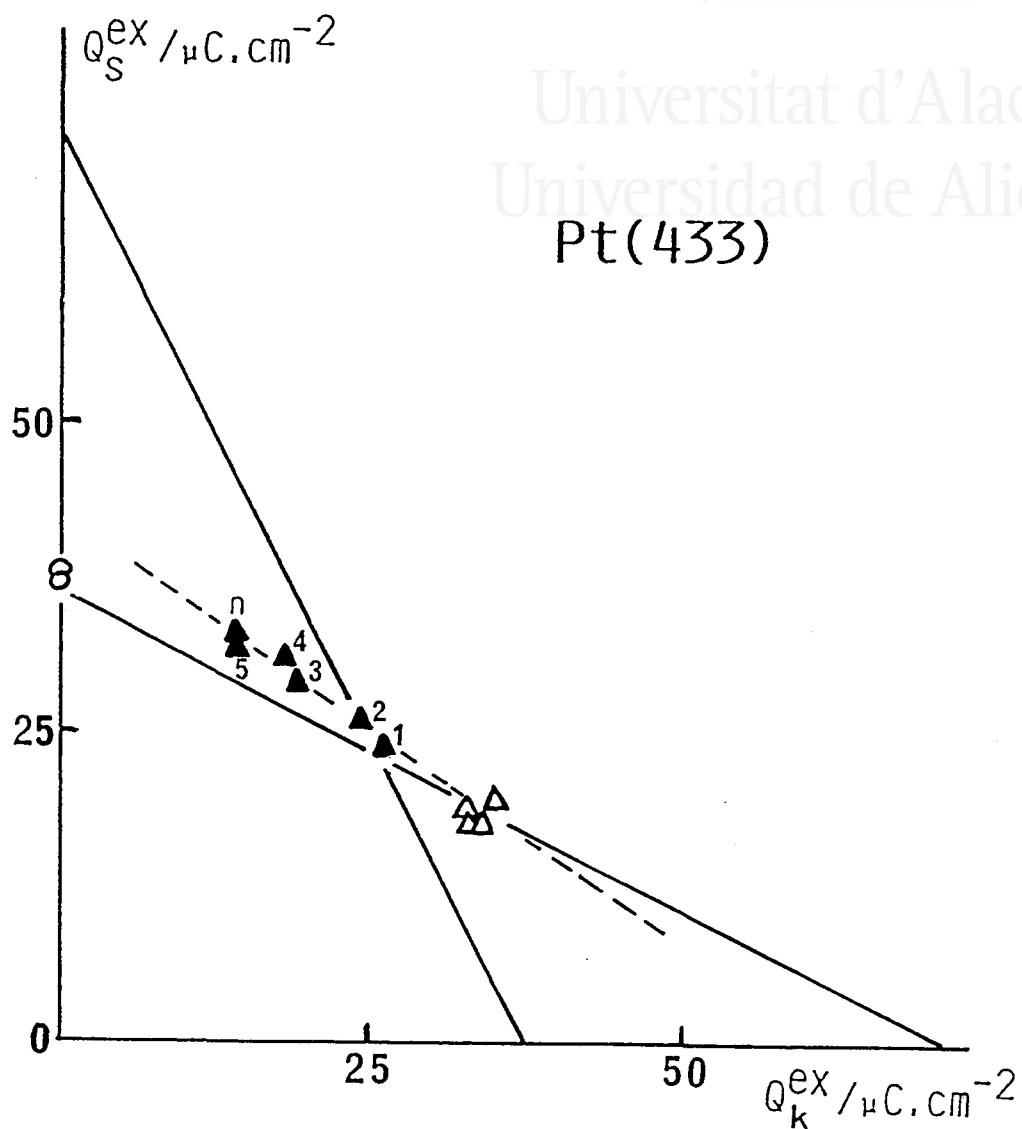
(100) cortos de la superficie perturbada puede relacionarse con el estrechamiento paulatino del estado a 0.255 V.

La asociación de la evolución del estado a 0.255 V con este tipo de reestructuración superficial puede extenderse al comportamiento de la superficie Pt(100) enfriada al aire. En este caso, como en el de las superficies escalonadas que contienen terrazas (100) estrechas [12], la aparición del estado a potenciales ligeramente más positivos, 0.265 V, puede asociarse a la existencia de interacciones entre los sitios de adsorción situados en dominios (100) estrechos pero conteniendo más de una fila de átomos. Esta interpretación es coherente con el desplazamiento de 0.255 a 0.265 V que se observa con las superficies Pt(S)[n(111)x(100)] cuando los escalones se encuentran a una distancia suficientemente pequeña los unos de los otros ($n=2,3$). La gran diferencia en el comportamiento de Pt(100) y el de las superficies situadas entre Pt(111) y Pt(533) está en la imposibilidad de generar en estas últimas dominios (100) con orden bidimensional a partir de la superficie perturbada. Este último comportamiento supondría de hecho un facetado de la superficie que parece no tener lugar. Consecuentemente, la aplicación del ciclado rápido en condiciones similares a las que dan lugar al desarrollo de los estados de adsorción a 0.365 V de Pt(100) [16], produce solamente un crecimiento máximo del estado a 0.255 V.

Finalmente presentaremos unos resultados preliminares concernientes a la posibilidad de estudiar electroquímicamente el proceso de reorganización de las superficies perturbadas tras la adsorción de oxígeno. Partiendo de un mismo estado inicial de la superficie es posible obtener los voltamogramas correspondientes a estadios intermedios de la reorganización de la superficie. Este tipo de experiencia ha sido realizado en el caso de una superficie Pt(433) perturbada inicialmente por cuatro ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.4 V. Los valores de Q_s^{ex} y Q_k^{ex} correspondientes a esta superficie son reproducibles de una experiencia a otra (triángulos blancos en la figura V.32) lo que sugiere que la estructura superficial es la misma cada vez que se cicla la superficie en estas condiciones. Por otro lado, estos valores, al igual que el valor de Q_s^{ex} para la



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante
 Pt(433)



- V.32. Representación de la evolución de las cargas asociadas a los sitios (100) y (110) de una superficie Pt(433) perturbada tras 4 ciclos hasta 1.4 V en H₂SO₄ 0.5 M y ciclada posteriormente entre 0.055 y 0.97 V.
 (▴) estado inicial ; (▲) ciclado durante tiempos crecientes a 10 V/s (1-5) y durante 1 min a 100 V/s (n)
 (○) superficie enfriada en H₂+Ar

superficie enfriada en H_2+Ar (representados por un círculo), se sitúan sobre la recta (a) de pendiente $(-1/2)$ que pasa por el valor de Q_s correspondiente a la estructura $7(111) \times (111)$. Este hecho indica que la aparición de sitios (110) en la estructura superficial se hace de acuerdo con el modelo propuesto en la figura V.24.

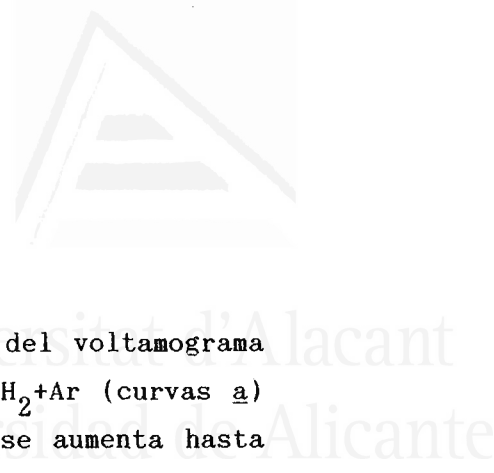
Partiendo cada vez de una superficie perturbada en estas condiciones, la superficie se ha reorganizado ciclando hasta 0.97 V. Los puntos marcados 1, 2, 3, 4 y 5 en la figura V.32, corresponden a los valores de Q_s^{ex} y Q_k^{ex} obtenidos tras ciclar a 10 V.s^{-1} durante 5, 10, 20, 30 y 60 segundos respectivamente. El último de estos puntos coincide prácticamente con el que se obtiene si se cicla durante el mismo tiempo a 100 V.s^{-1} (señalado con una n en la figura).

La disposición de los puntos experimentales en la figura V.32 refleja la desaparición progresiva de los sitios (110) generados por la adsorción de oxígeno. Estos puntos definen además una recta con los correspondientes a la superficie perturbada. Sin embargo, la pendiente de esta recta, -0.69 , es significativamente diferente a la de la recta a. Dicho de otra manera, la reorganización de la superficie perturbada parece no conducir exactamente a la estructura $n(111) \times (100)$ propia de la superficie enfriada en H_2+Ar . A este respecto es significativa la existencia de una cantidad apreciable de sitios (110) en la superficie perturbada y luego ciclada que no desaparecen aunque se incremente el tiempo o la velocidad del ciclado hasta 0.97 V.

Parece poco razonable suponer que los sitios (110) existentes en la superficie reorganizada estén definidos por átomos aislados en posiciones de adátomo. Es posible que, tras la fase de ciclado rápido, estos sitios (110) permanezcan agrupados en algunas zonas de los escalones. Este agrupamiento de sitios (110) supondría de hecho la aparición de zonas donde se ha invertido la simetría de los sitios considerados de escalón o de kink. Estas zonas la relación entre la densidad de sitios (100) y (110) pasaría de ser $(-1/2)$ (recta a en la figura V.32) a (-2) (recta b). Esta variación justificaría la obtención de pendientes experimentales significativamente mayores en valor

absoluto a la correspondiente a las superficies $\text{Pt(S)}[n(111) \times (2m-1, 1, 1)]$ (escalones (100) y kinks (110)).

Evidentemente, el escaso número de experiencias realizadas no nos permite dar una interpretación definitiva a los resultados experimentales que acabamos de describir. Sin embargo, nos ha parecido interesante el discutirlos, a pesar de su carácter preliminar, ya que ilustran la posibilidad de utilizar el comportamiento electroquímico de una superficie de platino para estudiar procesos de reconstrucción superficial relativamente complejos.

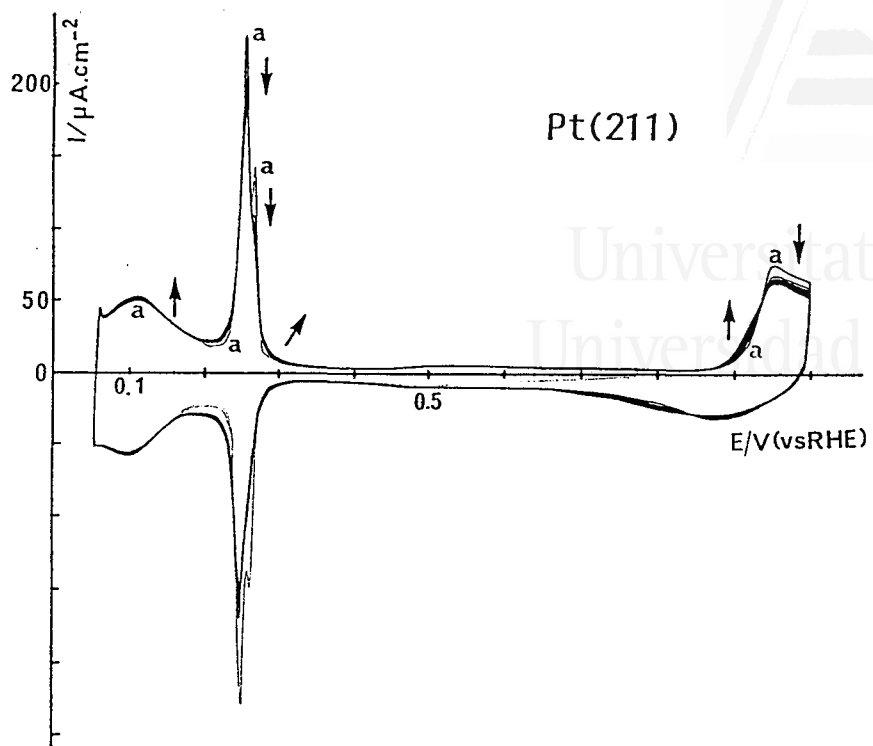


V.4.2. CASO DE LAS ORIENTACIONES Pt(211) y Pt(311).

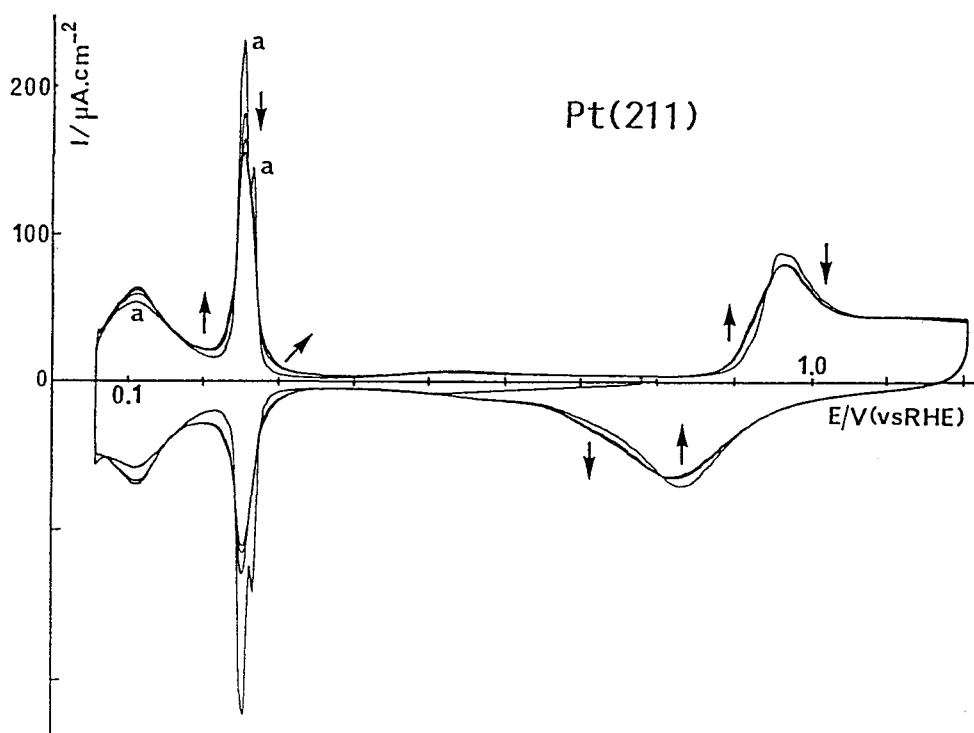
Las figuras V.33 y V.34 representan la evolución del voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(311) enfriada en H_2+Ar (curvas a) cuando el límite superior del barrido de potenciales se aumenta hasta 1.0 V (figura V.33) y 1.2 V (figura V.34). En ambos casos puede observarse un ensanchamiento del estado a 0.255 V que, al mismo tiempo, pierde el desdoblamiento característico de esta orientación a 0.265 V. Por otro lado, la adsorción-desorción repetida de oxígeno a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ produce un ligero aumento de la población de los estados situados entre 0.055 y 0.2 V. La evolución del voltamograma de un ciclo a otro es mayor cuando se cicla hasta 1.2 V, pero en ambos casos se alcanza un voltamograma prácticamente estacionario al cabo del 5-6 ciclo que se parece al obtenido cuando se enfría al aire un electrodo con esta orientación (curva b de la figura IV.18).

El comportamiento que acabamos de describir para Pt(211) es similar al que se observa con una superficie Pt(311) en condiciones similares (figuras V.35 y V.36). En este caso puede apreciarse más claramente un aumento de la corriente en la zona entre 0.3 y 0.4 V a medida que aumenta el número de ciclos. Poco a poco, el voltamograma entre 0.055 y 0.4 V va pareciéndose al de la superficie enfriada al aire (curva b de la figura IV.19). Por otro lado, la adsorción-desorción repetida de oxígeno modifica gradualmente la perfil voltamétrico entre 0.8 y 1.0 V, disminuyendo la amplitud del pico característico a 0.95 V. Las figuras V.30 y V.31 muestran la irreversibilidad del proceso de adsorción-desorción de oxígeno independientemente del límite superior del barrido de potenciales.

Al igual que ocurría cuando comparábamos el efecto de las condiciones de enfriamiento sobre el voltamograma de estas superficies, puede concluirse que el efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre Pt(311) y Pt(211) es de naturaleza diferente al observado con el resto de las superficies vecinales con terrazas más anchas. Lo mismo ocurre si se compara el efecto de un ciclado a 100



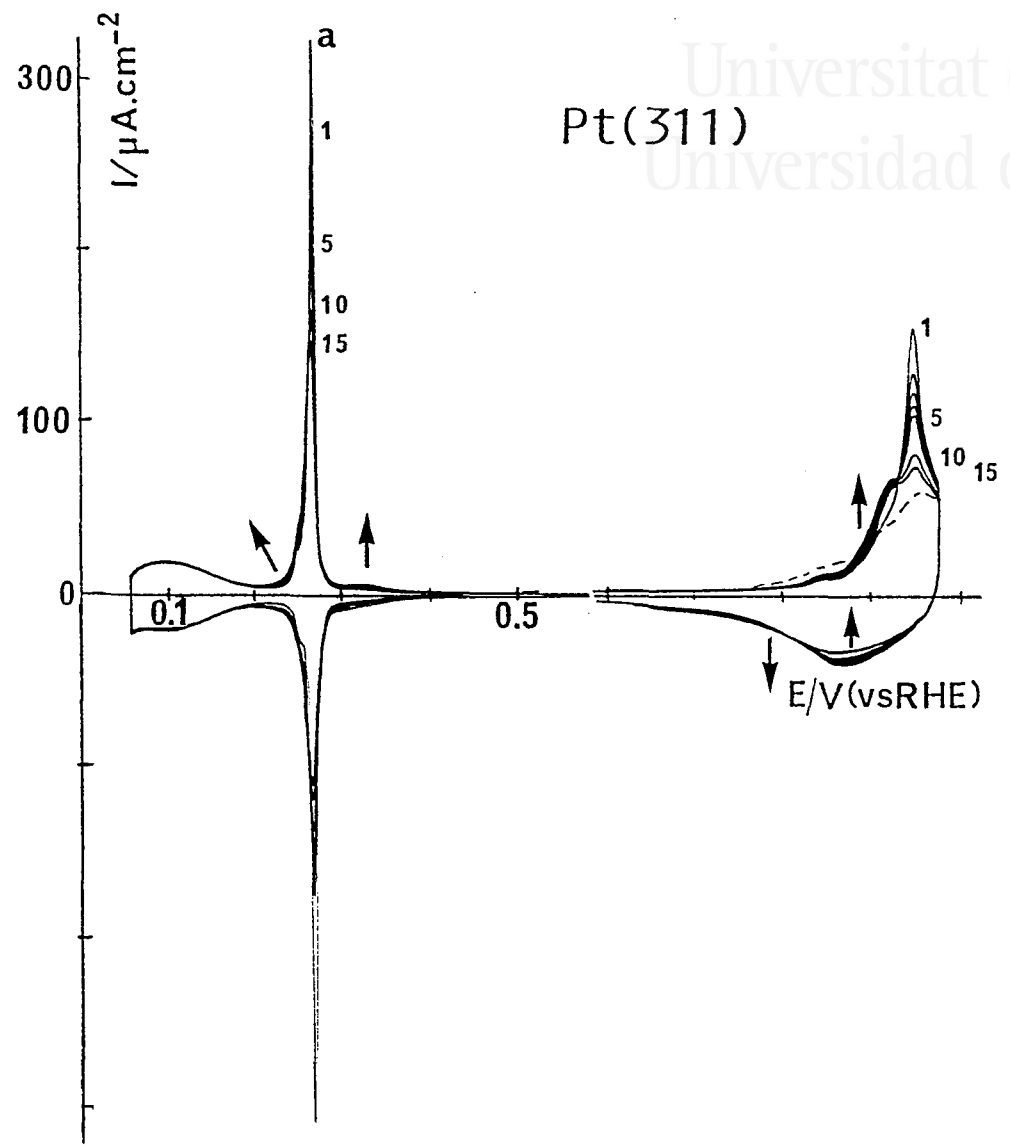
V.33. Evolución durante el ciclado hasta 1.0 V del voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(211) enfriada en H_2+Ar (curva a).



V.34. Efecto del ciclado hasta 1.2 V sobre el voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(211) enfriada en H_2+Ar (curva a).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.35. Efecto del ciclado hasta 0.97 V sobre el voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(311) enfriada en H_2+Ar (curva a). 50 mV/s. Los números indican el número de ciclos.

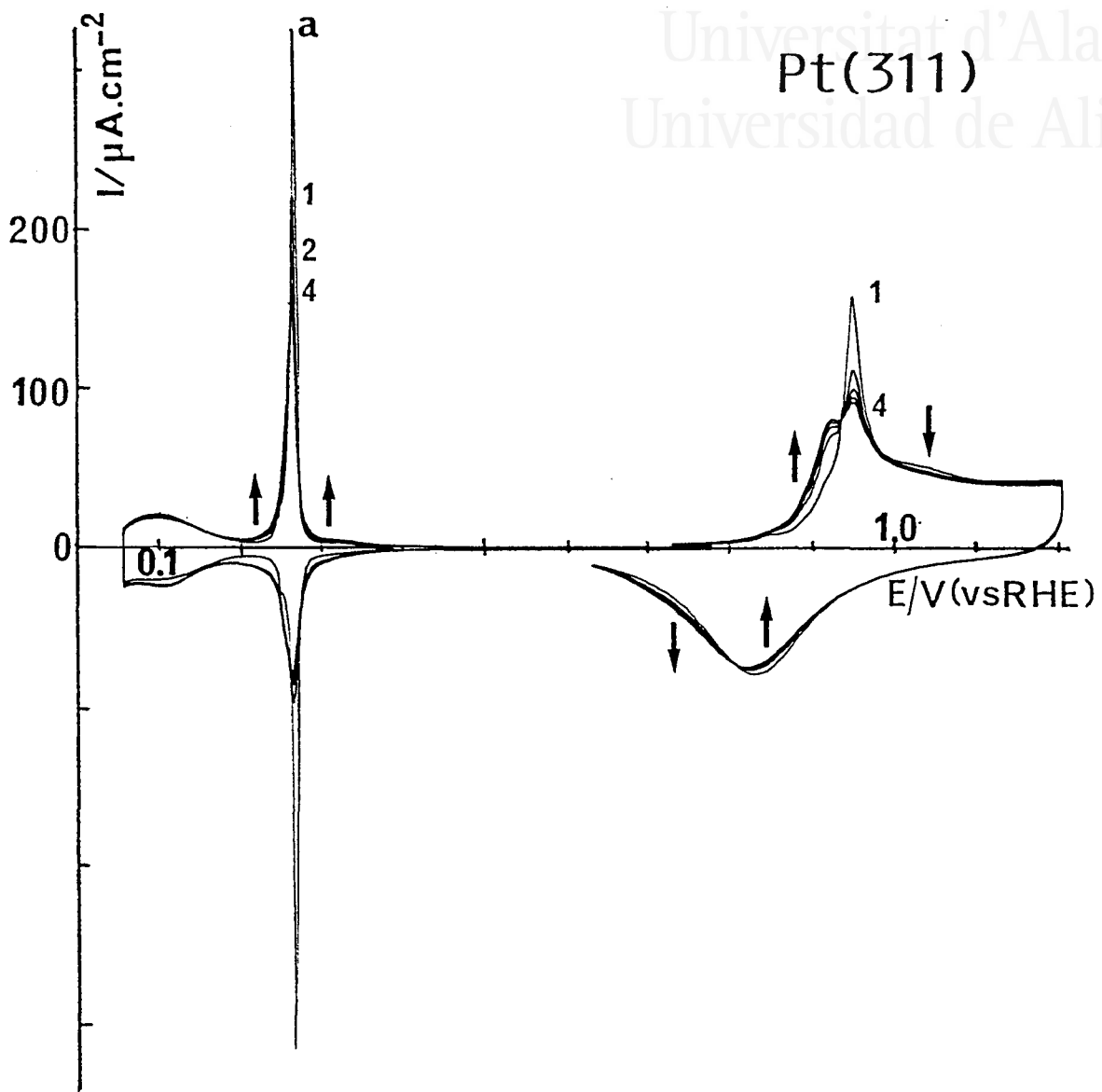
$V.s^{-1}$. Para las superficies entre Pt(111) y Pt(533), este tratamiento no modifica el voltamograma si el límite superior no sobrepasa 0.97 V. En el caso de ciclar hasta potenciales más positivos, la adsorción de oxígeno produce la aparición de sitios (110) tal y como refleja el desarrollo de un estado de adsorción a 0.115 V. Este fenómeno no tiene lugar cuando se cicla Pt(211) (figura V.37) o Pt(311) (figura V.38) a $100 V.s^{-1}$ hasta 0.97 V, si bien la cantidad de oxígeno adsorbida hasta este potencial es ya importante.

Los voltamogramas de las curvas b en las figuras V.37 y V.38 son prácticamente idénticos a los obtenidos cuando cada una de estas superficies se enfría al aire. En ambos casos se observa la aparición de estados de adsorción entre 0.3 y 0.4 V, más visibles en el caso de Pt(311). Al mismo tiempo, el voltamograma de Pt(211) refleja el desarrollo de los estados de adsorción inhabituales entre 0.4 y 0.6 V. En el caso de Pt(311), un aumento de la sensibilidad con la que se registra el voltamograma obtenido tras ciclado rápido (figura V.38), permite observar el desarrollo de estados de adsorción en esta zona de potenciales a partir del perfil prácticamente horizontal correspondiente a la superficie enfriada en H_2+Ar . Un aspecto importante a señalar es que las transformaciones del voltamograma de Pt(211) y Pt(311) que se observan en las figuras IV.18-19 y V.37-38 se producen, para cada orientación, con una carga total (incluida la contribución de doble capa) entre 0.055 y 0.755 V prácticamente constante.

La aparición de estados de adsorción entre 0.3-0.4 V y 0.4-0.6 V en los voltamogramas de Pt(211) y Pt(311) indica claramente la existencia de dominios bidimensionales de simetría (100) y (111) respectivamente. En el caso de Pt(311), la existencia de estados de adsorción entre 0.4 y 0.6 V no concuerda con el mantenimiento de una estructura Pt(S)[2(111)x(100)] ya que en ésta última, los dominios (111), constituidos por filas aisladas de sitios, excluyen la existencia de orden bidimensional. La misma conclusión se obtiene si se considera el desarrollo de los estados de adsorción entre 0.3 y 0.4 V. Estos últimos son característicos de dominios bidimensionales de simetría (100) que no existen en las estructuras, 3(111)x(100) y 2(111)x(100), que se obtienen



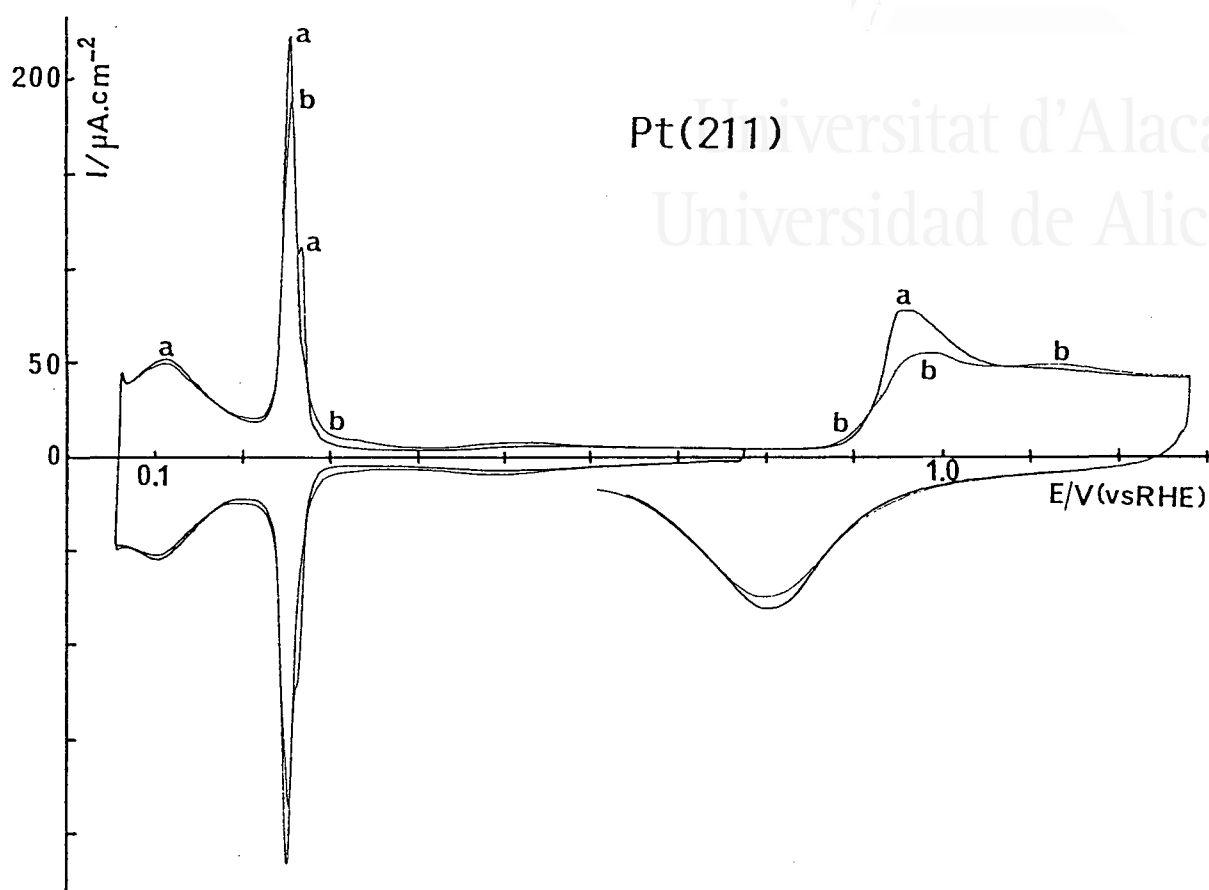
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



V.36. Efecto del ciclado hasta 1.2 V sobre el voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(311) enfriada en H_2+Ar (curva a). 50 mV/s. Los números indican el número de ciclos.



Pt(211)
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

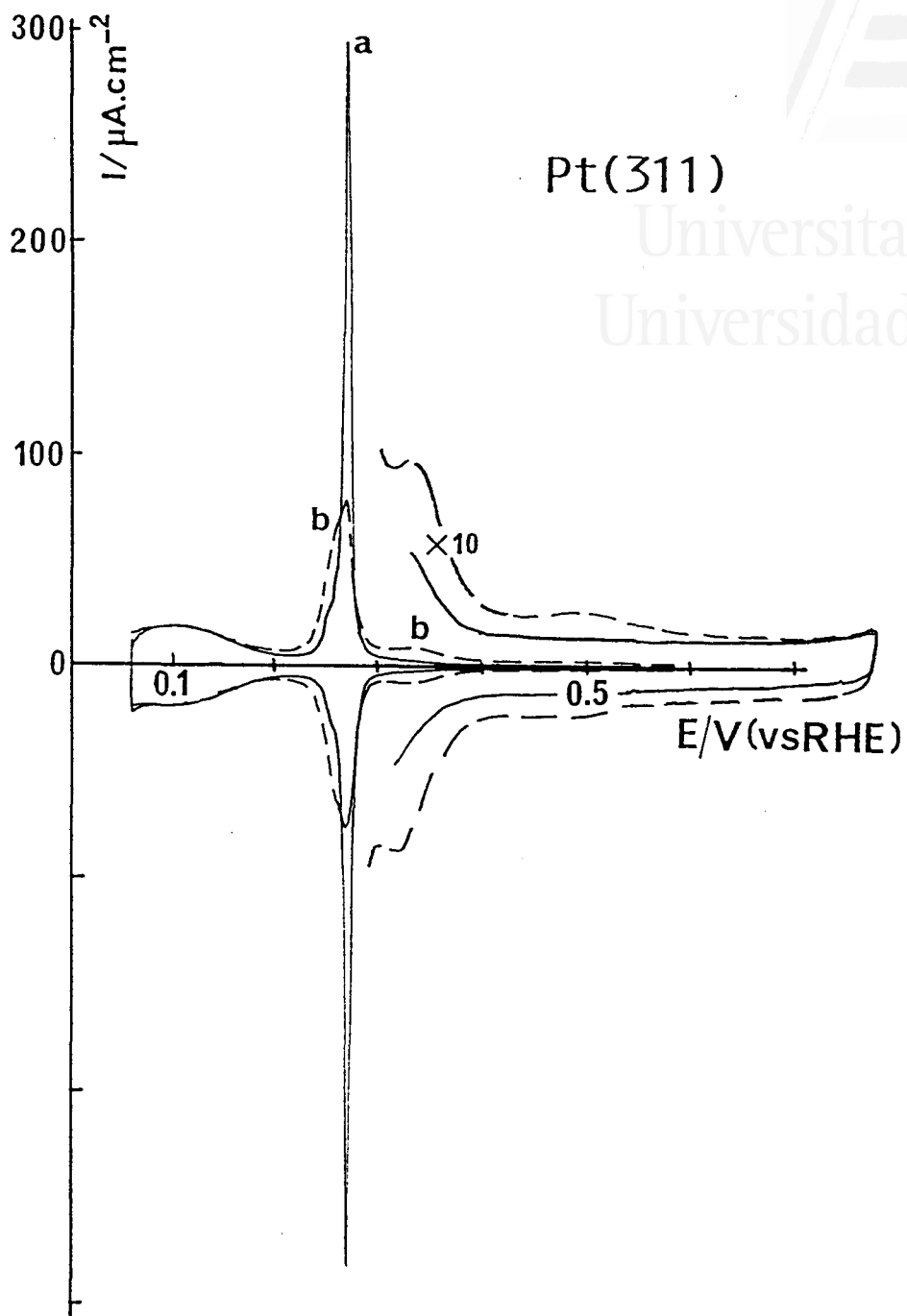


V.37. Voltamogramas de Pt(211) en H₂SO₄ 0.5 M
a) superficie enfriada en H₂+Ar
b) efecto de un ciclado a 100 V/s hasta 0.97 V



Pt(311)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.38. Voltamogramas de Pt(311) en H₂SO₄ 0.5 M. 20 mV/s.

a) superficie enfriada en H₂+Ar

b) efecto de un ciclado a 100 V/s hasta 0.97 V

La zona de potenciales entre 0.3 y 0.78 V ha sido registrada también con una sensibilidad diez veces mayor.

cuando las superficies Pt(211) y Pt(311) se enfrían en ausencia de oxígeno.

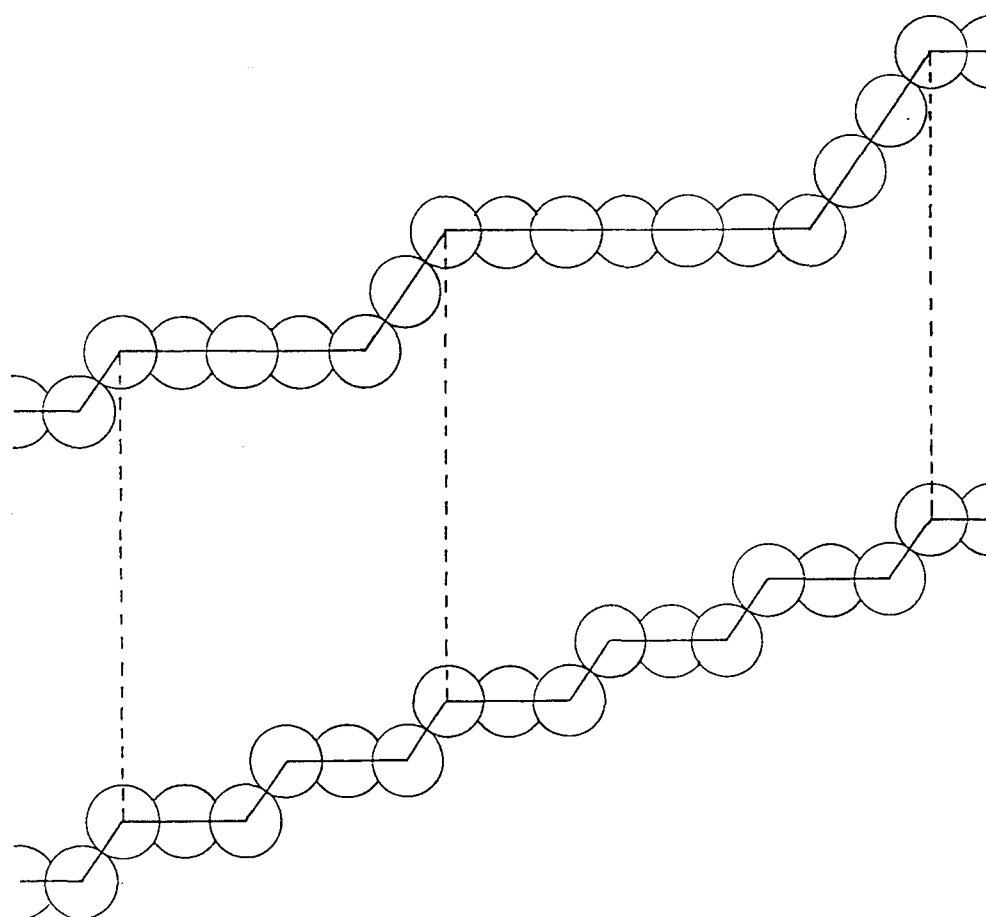
Puede concluirse entonces que la adsorción-desorción de oxígeno induce un cambio en la estructura de equilibrio de Pt(311) y Pt(211). Este cambio se produce de manera que aparecen dominios de simetría (111) y (100) de anchura superior a las que existen en la estructura con escalones monoatómicos. Estos dominios bidimensionales tienen de hecho una orientación diferente a la orientación global de superficie, lo que hace que podamos hablar, en términos generales, de un facetado de la misma. Partiendo de la estructura con escalones monoatómicos $n(111) \times (100)$, este proceso de facetado puede considerarse como el resultado de la coalescencia de las terrazas y los escalones para formar microplanos de simetría (111) y (100) respectivamente. La formación de escalones multiatómicos (representada en la figura V.39 para una porción de una superficie Pt(311)) correspondería a un facetado a nivel microscópico de la superficie que podría ser la primera etapa para la formación de facetas mayores. Es interesante remarcar en la figura V.39 que la formación de escalones multiatómicos tiene lugar con un número de sitios (111) y (100) constante, independientemente de la altura de los escalones. Otra característica de este tipo de transformación es que las dimensiones de las microfacetas (111) y (100) deben guardar la misma proporción que en las porciones donde aun existen escalones monoatómicos de manera a mantener la orientación promedio de la superficie.

El análisis de los voltamogramas de Pt(211) y Pt(311) puede proporcionar indicaciones adicionales sobre la dimensión de las facetas producidas por la adsorción-desorción de oxígeno. La amplitud y el potencial del máximo de corriente de los estados que aparecen entre 0.4 y 0.6 V, indican la no existencia de grandes facetas (111). Lo mismo puede deducirse de la ausencia del pico a 0.45 V que caracteriza los dominios (111) de más de 12-14 filas de átomos.

De una forma similar, el máximo de corriente de los estados entre 0.3 y 0.4 V proporciona una indicación sobre las dimensiones de las facetas (100). Como veremos en la sección VI.3 al analizar los



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.39. Representación del microfacetado (formación de escalones multiatómicos) de una estructura $3(111) \times (100)$.

voltamogramas de una serie de superficies cuya orientación corresponde a la estructura Pt(S)[n(100)x(111)], la corriente de oxidación entre 0.3 y 0.4 V en H₂SO₄ 0.5 M presenta, para las superficies con n≥6, un máximo bien definido situado a 0.36-0.365 V. Por su parte, las superficies con n=4 y n=3 presentan un estado redondeado centrado a 0.335 y 0.325 V respectivamente. Si comparamos estos potenciales con el que puede medirse en la curva b de la figura V.33 (0.33 V) puede concluirse que la anchura de las microfacetas (100) presentes en Pt(311) no sobrepasa las 4 filas de átomos. La misma conclusión se deduce a partir del voltamograma de Pt(211) en la figura V.37.

Todos estos resultados indican que el facetado producido por la adsorción-desorción de oxígeno sobre Pt(311) y Pt(211) conlleva la aparición de zonas de la superficie con escalones (100) bi o triatómicos junto con terrazas (111) de (2n-1) o (3n-2) filas de átomos a partir de la estructura inicial n(111)x(100) con n=2,3. La constancia de la carga total en los voltamogramas de las figuras IV.18-19 y V.37-38 concuerda entonces con el modelo de este tipo de estructura presentado en la figura V.39.

Por último, es interesante señalar que los resultados presentados en esta sección concuerdan con los obtenidos en fase gaseosa en el sentido que la adsorción de oxígeno sobre Pt(311) y Pt(211) no induce una pérdida del orden monodimensional a lo largo de los escalones (100) como es el caso del resto de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona [0 $\bar{1}$ 1] [19]. En este sentido debe recordarse que las modificaciones del pico a 0.255-0.265 V en los voltamogramas de Pt(311) y Pt(211) pueden explicarse por la disminución de la densidad de sitios (100) situados en filas aisladas y por el aumento de la distancia entre las mismas que produce la aparición de escalones multiatómicos.

Un punto que resta a elucidar en la interpretación que hemos dado a los resultados expuestos en esta sección es el mecanismo por el cual la adsorción de oxígeno produce el facetado de Pt(211) y Pt(311). En fase gaseosa, la formación de escalones biatómicos ha sido detectada por LEED en el caso de Pt(755) pero siempre ligada a la permanencia del oxígeno

adsorbido sobre los sitios de escalón [20,21]. Finalmente, sólo podemos expresar nuestra convicción de que los cambios en los voltamogramas de Pt(211) y Pt(311) no se deben a un efecto de la temperatura de templado como en el caso de Pt(331), Pt(221), Pt(553) y Pt(332) discutido en la sección V.3. Aunque se ha observado un efecto similar para Pt(311) en H_2+Ar , el efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno prueba el papel que la adsorción de esta especie tiene en el tipo de reconstrucción superficial que hemos descrito en esta sección.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.5 BIBLIOGRAFIA.

1. S.MOTOO y N.FURUYA. JEC.172(1984)339
2. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. Surf.Sci.160(1985)305
3. D.ABERDAM, R.DURAND, R.FAURE y F.EL-OMAR. Surf.Sci.171(1986)303
4. K.ITAYA, S.SUGAWARA, K.SASHIKATA y N.FURUYA. J.Vac.Sci.Technol.A.8(1990)515
5. N.FURUYA, S.MOTOO y K.KUNIMATSU. J.Electroanal.Chem.239(1988)347
6. K.AL JAAF-GOLZE, D.M.KOLB y D.SCHERSON. J.Electroanal.Chem.200(1986)353
7. N.MARKOVIC, M.HANSON, G.McDOUGALL y E.YEAGER. J.Electroanal.Chem.214(1986)555
8. C.L.SCORTICHINI y C.N.REILLEY. J.Electroanal.Chem.139(1982)233
9. A.S.HOMA, E.YEAGER y B.D.CAHAN. J.Electroanal.Chem.150(1983)181
10. P.N.ROSS. J.Chim.Phys. (en prensa)
11. J.CLAVILIER en "Electrochemical Surface Science : Molecular Phenomena at Electrode Surfaces". Editado por M.P.Soriaga. ACS Symposium Series, Vol.378. American Chemical Society. Washington DC.(1988). Capítulo 14.
12. J.CLAVILIER, D.ARMAND, S.G.SUN y M.PETIT. J.Electroanal.Chem. 205(1986)267
13. B.E.CONWAY, H.ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, W.A.SHARP y E.E.CRIDDLE. Anal.Chem.45(1973)1331
14. J.CLAVILIER, R.FAURE, G.GUINET y R.DURAND. J.Electroanal.Chem.107(1980)205
15. J.CLAVILIER. J.Electroanal.Chem.107(1980)211
16. J.CLAVILIER y D.ARMAND. J.Electroanal.Chem.199(1986)187
17. F.T.WAGNER y P.N.ROSS. J.Electroanal.Chem.250(1988)301
18. M.A.VAN HOVE y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.92(1990)489
19. D.W.BLAKELY y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.65(1977)419
20. G.MAIRE, P.LÉGARÉ y G.LINDAUER. Surf.Sci.80(1979)238
21. G.LINDAUER, P.LÉGARÉ y G.MAIRE. Surf.Sci.126(1983)301



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

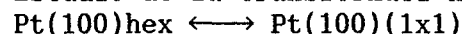


VI. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE Pt(100) Y SUS SUPERFICIES VECINALES EN LA ZONA [011]

VI.1. Revisión de los resultados obtenidos en fase gaseosa.

VI.1.1. Estructura de la superficie Pt(100) limpia.

VI.1.2. Estudio de la transformación



VI.1.3. Efecto de la estructura superficial sobre las propiedades de adsorción de Pt(100).

VI.1.3. Estructura y estabilidad de las superficies vecinales de Pt(100) en la zona [011].

VI.2. Descripción del modelo de esferas duras de Pt(S)[n(100)x(111)].

VI.3. Nuevos resultados electroquímicos con superficies Pt(100) y Pt(2n-1,1,1).

VI.3.1. Resultados en medio sulfúrico.

VI.3.1.1. Disoluciones H₂SO₄ 0.5 M.

VI.3.1.2. Disoluciones H₂SO₄ 0.1 y 0.01 M.

VI.3.1.3. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

VI.3.1.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en H₂SO₄ 0.5 M

VI.3.1.4.1. Efecto de la adición de KCl.

VI.3.1.4.2. Efecto de la adición de H₂C₂O₄.

VI.3.2. Resultados en medio perclórico.

VI.3.2.1. Disoluciones HClO₄ 0.1 y 0.01 M.

VI.3.2.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

VI.3.2.3. Estudio de la relación entre los voltamogramas obtenidos en H₂SO₄ 0.5 M y HClO₄ 0.1 M.

VI.3.2.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en HClO₄ 0.1 M

VI.3.2.4.1. Efecto de la adición de K₂SO₄.

VI.3.2.4.2. Efecto de la adición de KCl.

VI.3.2.4.3. Efecto de la adición de NaAc.

VI.4. Bibliografía.

VI.1. REVISIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN FASE GASEOSA.

VI.1.1. *ESTRUCTURA DE UNA SUPERFICIE Pt(100) LIMPIA.*

La determinación de la estructura de una superficie Pt(100), limpia o en presencia de diferentes adsorbatos, es posiblemente uno de los temas más estudiados en la ciencia de superficies. Su estudio ha acompañado el desarrollo de diferentes técnicas de caracterización superficial en alto vacío, especialmente el de la difracción de electrones de baja energía. Una revisión de los resultados relativos a la determinación de la estructura de Pt(100), Au(100) e Ir(100) obtenidos hasta 1980, se encuentra en un artículo publicado por VAN HOVE et al.[1].

La sensibilidad del diagrama LEED a la estructura de una superficie ha sido el principal útil en la determinación la estructura de Pt(100). En 1965, HANGSTROM et al.[2] obtuvieron por primera vez un diagrama LEED que denominaron (1X5) en razón de la existencia de señales que aparecían en posiciones de orden 1/5. Este tipo de diagrama fue interpretado inicialmente por LYON y SOMORJAI [3] como el resultado de la presencia de filas ordenadas de huecos o defectos que formaban una estructura estable sobre la primera capa de átomos.

Al mismo tiempo, FEDAK y GJOSTEIN [4] encontraron con Au(100) un diagrama LEED similar pero con un desdoblamiento adicional de las señales y que corresponde a la notación (5x20). Estos autores fueron los primeros en proponer un modelo hexagonal de la capa superficial de átomos para explicar este tipo de diagrama. La coincidencia entre los átomos de la capa hexagonal y los de la red cuadrada de la segunda capa se produce cada cinco átomos en la dirección [110] y cada veinte en la dirección $\{1\bar{1}0\}$. Por otro lado, los autores señalan que, para explicar las intensidades de las señales en el diagrama LEED, es necesario

admitir la existencia de una modulación tanto horizontal como vertical de la posición de los átomos de la primera capa.

Como veremos a lo largo de esta sección, las ideas lanzadas por FEDAK y GJOSTEIN [4] constituyen la base de los modelos mayoritariamente aceptados para representar la estructura superficial de Au(100) y Pt(100). Es curioso sin embargo que los autores no creyeran en la existencia de una capa reconstruida de átomos de oro sino que concluyeran el diagrama LEED (5x20) estaba originado por la presencia de impurezas adsorbidas sobre la superficie. Esta conclusión inició una polémica importante sobre la existencia o no de impurezas adsorbidas en las superficies que daban lugar a diagramas LEED de orden fraccionario [5,6].

Esta polémica resultó aparentemente zanjada con la introducción de la espectroscopía Auger (AES) como técnica de control de la composición de la superficie. PALMBERG y RHODIN [7] determinaron así que el diagrama (1x5) de Au(100) correspondía a una superficie de oro limpia, e indicaba, por lo tanto, una reconstrucción de la superficie. La misma conclusión alcanzaron MORGAN y SOMORJAI [8] con respecto al diagrama (1x5) obtenido con Pt(100). Estos autores señalaron igualmente la obtención de diagramas (1x1) en presencia de pequeñas cantidades de CO o de algunos hidrocarburos [8]. Posteriormente, MUNDSCHAU y VANSELOW [9] han remarcado en experiencias de microscopía de emisión de campo (FEM), la existencia de impurezas no carbonaceas, como el silicio, fósforo y azufre, que son segregadas desde el seno de la muestra de platino y que son especialmente estables en los planos (100) de la misma. Dado que la presencia de estos elementos no había sido estudiada con AES en los diferentes trabajos que tratan sobre la determinación de la estructura de Pt(100), MUNDSCHAU y VANSELOW [9] señalan la posibilidad de que los mismos puedan tener un efecto sobre los resultados obtenidos.

PALMBERG [10] consiguió resolver el desdoblamiento de algunas de las señales del diagrama LEED de Pt(100), al que descompuso en cuatro dominios equivalentes. (El término *dominio* debe entenderse como una porción de la superficie con una estructura y una orientación

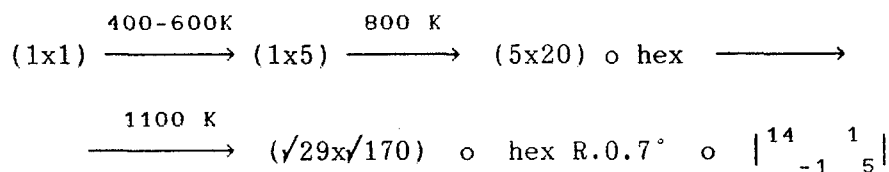
determinadas con respecto a dominios vecinos que tienen la misma o diferente estructura. La obtención de diagramas compuestos de las señales provenientes de diferentes dominios es corriente y viene determinada por las dimensiones relativas de los dominios y del haz de electrones utilizado [11]). La celdilla unidad de cada uno de los dominios detectados por PALMBERG [9] puede representarse como $\begin{vmatrix} 13 & 1 \\ -2 & 5 \end{vmatrix}$. En este tipo de notación se representan los vectores de base de la red cuadrada en función de los vectores de base de la red superficial. Los valores de la segunda columna se obtienen a partir del número de señales adicionales en el diagrama LEED, mientras que los de la primera columna corresponden a distancias medidas sobre el mismo que pueden variar ligeramente de unos resultados a otros.

Posteriormente se han ido detectando otros tipos de diagrama relacionados con la superficie Pt(100) reconstruida. McCARROLL [12] señaló la existencia de dos tipos de diagrama que denominó (5x20) y ($\sqrt{29} \times \sqrt{170}$). Los mismos diagramas fueron denominados posteriormente Pt(100) hex y Pt(100)hex R 0.7° por HEILMANN et al.[13], quienes explicaron la transición a 1100 K entre el primero y el segundo de estos diagramas como el resultado de una rotación adicional de la capa hexagonal con respecto a la red cuadrada del sustrato. Estos autores señalan además que la estructura Pt(100)hex R 0.7°, cuyo diagrama LEED coincide con el de la estructura $\begin{vmatrix} 14 & 1 \\ -1 & 5 \end{vmatrix}$ observada por VAN HOVE et al.[1], es estable en todo el rango de temperaturas entre 77 y 1450 K. De este resultado HEILMANN et al.[13] concluyen que esta estructura corresponde a la fase estable de una superficie Pt(100) limpia.

Otra estructura, metaestable, de la superficie Pt(100) reconstruida ha sido observada por HEINZ et al.[14] y por NIELSEN y ADAMS [15]. Estos autores observaron la aparición de dominios (1x5), similares a los observados con una superficie Ir(100), en las primeras etapas de recocido de una superficie no reconstruida o (1x1). La temperatura a la que empezaban a observarse cambios era de 410 K para HEINZ et al.[14] y de 600 K para NIELSEN y ADAMS [15].

El origen de esta diferencia puede estar en los métodos de preparación de Pt(100)(1x1) utilizados por cada uno de estos autores. Mientras que NIELSEN y ADAMS [15] partían de una superficie obtenida por bombardeo iónico, que resultaba en un diagrama (1x1) difuso, HEINZ et al.[14] utilizaron el procedimiento puesto a punto por BONZEL et al.[16]. En este método se utiliza la adsorción de NO a $T < 340$ K para eliminar la reconstrucción de la superficie. A continuación el NO adsorbido se disocia calentando a 470 K y los restos de oxígeno resultantes se eliminan al adsorber H_2 . El hidrógeno adsorbido puede eliminarse calentando ligeramente la superficie. Este procedimiento reemplazaba a otro propuesto por los mismos autores [17] en el que se adsorbía CO para obtener la estructura (1x1) y el adsorbato se eliminaba bombardeando la superficie con iones O_2^+ para producir CO_2 . Otro método, propuesto por GRIFFITH et al.[18], se basa en la adsorción de oxígeno a saturación, intercambio entre oxígeno e hidrógeno y desorción de éste último a 385 K. La superficie preparada con este método, como en el de BONZEL et al.[16], mantiene una cierta cantidad de hidrógeno adsorbido ($\theta \leq 0.1$) que no puede eliminarse calentando sin que la superficie empiece a reconstruir.

A partir de los datos que hemos presentado hasta ahora, podemos resumir como sigue las distintas estructuras superficiales posibles de Pt(100)



Las temperaturas indicadas corresponden a la serie de transiciones irreversibles (con la temperatura) que conducen de la estructura (1x1) a la estructura reconstruida que se obtiene a partir de 1100 K y que luego es estable en todo el rango de temperaturas. La temperatura a la que empieza la reconstrucción de una superficie Pt(100)(1x1) varía de unos

autores a otros, aumentando considerablemente en presencia de defectos o impurezas, los cuales estabilizan la estructura no reconstruida [16]. Como hemos mencionado anteriormente, todas las estructuras distintas de (1x1) pueden revertir en ésta última solamente bajo la acción de ciertos adsorbatos.

En la figura VI.1 se representan algunos de los diagramas LEED de Pt(100) así como las celdillas unidad correspondientes tal y como los han recopilado VAN HOVE et al.[1]. A partir de estos diagramas es necesario cual de las estructuras superficiales que pueden originarlos corresponde a la estructura real de la superficie. MORGAN y SOMORJAI [8] asignaron su diagrama (1x5) a la existencia de una estructura hexagonal similar a la propuesta por FEDAK y GJOSTEIN [4] en el caso de Au(100). Este modelo, que admitía una coincidencia exacta entre las redes hexagonal y cúbica de la primera y segunda capas respectivamente, fué rechazado por CLARKE et al.[19] quienes aducían que este supuesto supondría la existencia de distancias Pt-Pt inaceptables (del orden de 2.1 Å). Para tener distancias Pt-Pt aceptables, del orden de 2.8Å, sería necesario bien que faltase una línea de átomos en la capa superficial o bien que ésta ondulse. Otro inconveniente del modelo hexagonal es que éste supone una densidad atómica superficial que excede en un 20% a la de la estructura no reconstruida.

VAN HOVE et al.[1] han revisado los diferentes modelos posibles para la superficie reconstruida a partir de los datos LEED. En la figura VI.2 se reproducen las representaciones de los dos modelos más importantes : el modelo hexagonal (a,b) y el modelo de la hilera desplazada (c-e). El *modelo hexagonal* permite explicar todos los diagramas LEED obtenidos admitiendo una cierta ondulación de la capa superficial así como una ligera rotación de la misma con respecto a la red cuadrada de la segunda capa. Este modelo, que puede estar favorecido por la mayor estabilidad de la estructura hexagonal (111) para los cristales fcc, presenta como mayor inconveniente la necesidad de explicar el origen del exceso de átomos superficiales y su disposición en la superficie durante la transformación hex \longleftrightarrow (1x1). Esta cuestión podría evitarse admitiendo un modelo hexagonal con una fila de



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

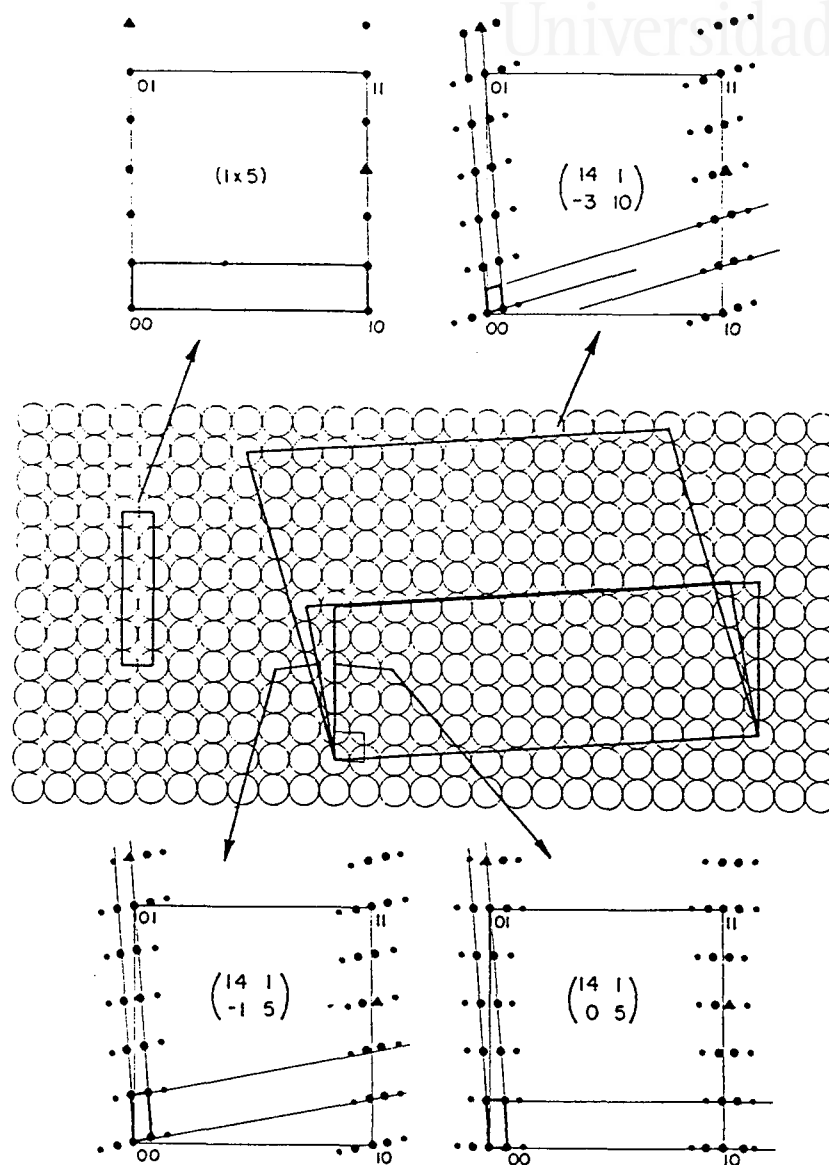


Fig. 3. Unit cells and schematic LEED patterns for different reconstructions of Ir and Pt(100). Dot size is roughly proportional to average spot intensity. Triangular dots represent "hexagonal spots" due to a hexagonal layer.

V.1.1. (tomada de la referencia [11])

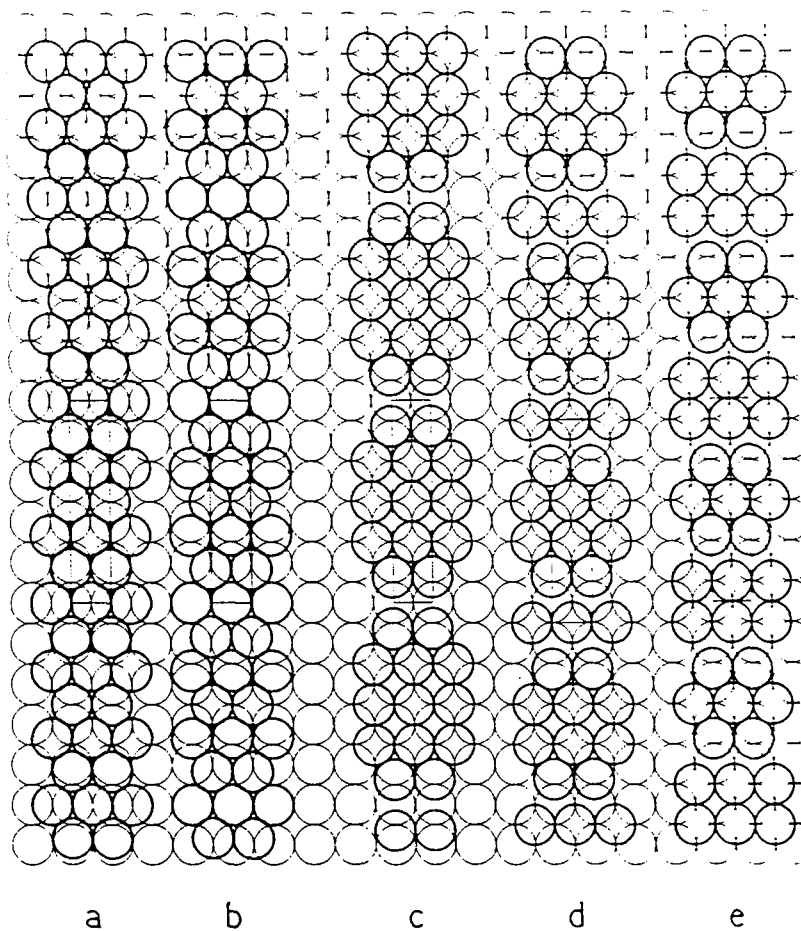


Fig. 11. Five models in top view for the reconstruction of Ir(100)(1 × 5): (a) hexagonal model with two-bridge registry; (b) hexagonal model with center/top registry; (c) shifted-rows model with 5-atom clusters; (d) as (c) with 4-atom clusters; (e) as (c) with 3-atom clusters.

VI.2. (tomada de la referencia [11])

átomos menos cada seis, aunque sería difícil imaginar el mecanismo físico que mantendría el orden de estas filas vacantes.

Otro tipo de modelo para la superficie reconstruida, que no necesita una densidad atómica superficial superior a la de la superficie (1x1), es el *modelo de hileras desplazadas* (shifted row model), defendido por BIBERIAN [20]. Este modelo supone un desplazamiento de 1/2 de distancia interatómica para una de cada cinco filas de la red cuadrada, de manera que estos átomos se sitúen en posición "puente" en vez de en los sitios octaédricos. Este tipo de desplazamiento explicaría fácilmente los cambios en los diagramas LEED sin necesidad de apelar a grandes movimientos de átomos en la superficie.

Los datos provenientes de otras técnicas pueden ofrecer indicaciones para dilucidar finalmente cual es la estructura de la superficie reconstruida. Entre estas técnicas sensibles a la estructura superficial se encuentra la microscopía de ionización de campo (FIM) [21]. Utilizando esta técnica, KELLOG [22] detectó la presencia de clusters de platino cuya forma era consistente con el modelo hexagonal de la superficie reconstruida. Por su parte, y a diferencia de los observado con Ir(100), GAO y TSONG [23] encontraron que las hileras de la capa superficial de átomos de una superficie Pt(100) están ligeramente giradas con respecto a la dirección [110] y no presentan una disposición hexagonal de los átomos.

La estructura superficial de Pt(100) ha podido finalmente observarse directamente utilizando la microscopía de efecto túnel. HÖSLER et al.[24] analizaron en vacío la topografía de una superficie Pt(100) tras recocerla a 1100 K. Estos autores observaron terrazas de 100-1000 Å de estructura hexagonal separadas por escalones mono o biatómicos. En concreto, HÖSLER et al.[24] observaron una ondulación de las terrazas cuya periodicidad, 14 Å, coincide con la que se deduce de los diagramas LEED y que apunta a la coincidencia de uno cada cinco átomos entre la primera y segunda capas. Por otro lado, la amplitud de estas ondulaciones, 0.4 Å, corresponde a la modulación de la posición vertical de los átomos de la primera capa. En un trabajo posterior, BEHM

et al.[25] demostraron además que los límites de los dominios reconstruidos coinciden justamente con las líneas de escalones que separan las terrazas, no existiendo nunca más de un dominio reconstruido en cada una de ellas.

Otro dato importante es la observación en forma de pequeñas islas del exceso de átomos de la capa hexagonal cuando ésta revierte en una estructura (1x1) bajo el efecto de la adsorción de CO [24]. Si una vez formadas estas islas, el cristal se recuece progresivamente a temperaturas inferiores a 500K se observa que el exceso superficial de átomos no vuelve al seno del cristal sino que tienden a agruparse para formar islas mayores tal y como se muestra en las imágenes STM de la figura VI.3 [26].

De estos resultados puede deducirse finalmente la validez del modelo hexagonal de la superficie Pt(100) reconstruida. En las secciones que siguen a continuación intentaremos resumir los resultados concernientes a la transformación de esta estructura en (1x1) bajo el efecto de diferentes adsorbatos y el efecto de la estructura superficial sobre las propiedades de adsorción de Pt(100).



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

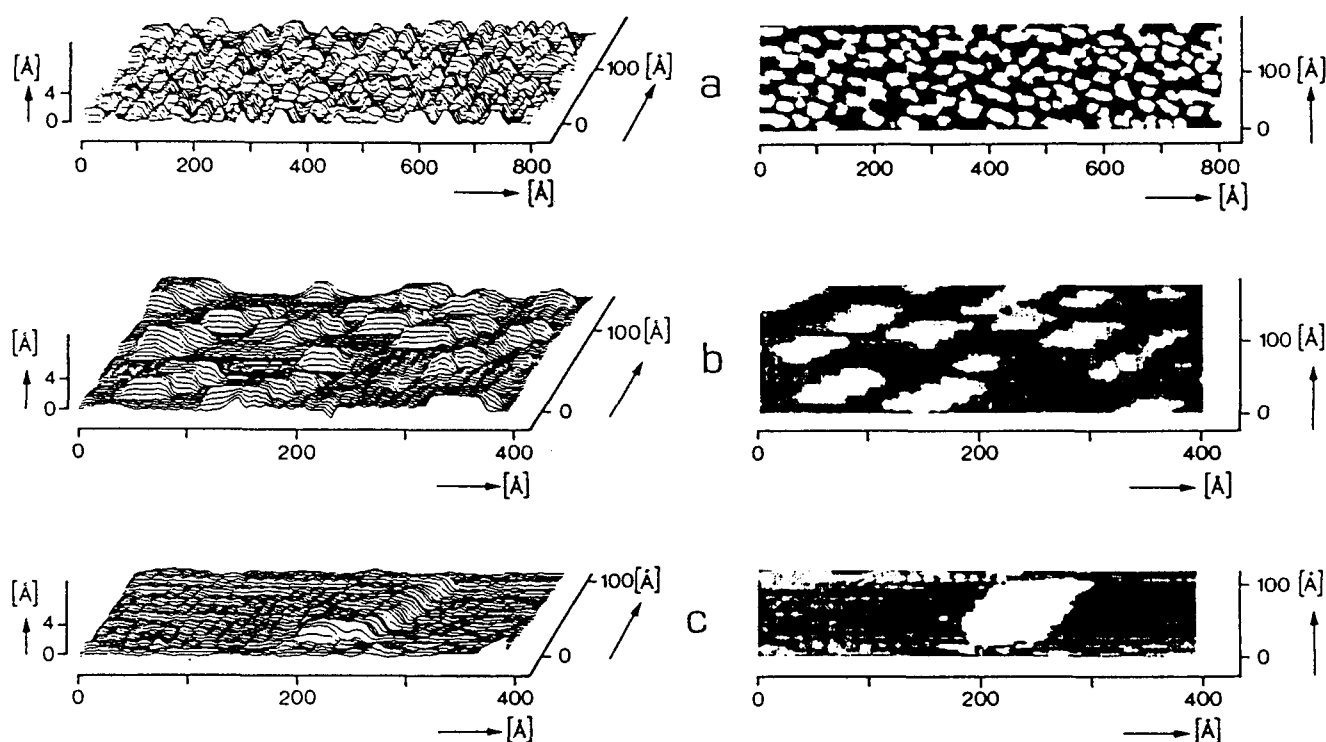


Fig. 1. STM images of a Pt(100) surface after exposure to CO/NO at 370 K (a) and 445 K (b), and following subsequent annealing to 495 K (maximum island size) (c), displaying the formation of Pt islands. STM line patterns (left), and top view in grey scale representation (right).

VI.3. (tomada de la referencia [26])

VI.1.2. ESTUDIO DE LA TRANSFORMACION $Pt(100)_{hex} \longleftrightarrow Pt(100)(1x1)$

En esta sección discutiremos las condiciones en las que ha sido observada la transformación de la estructura hexagonal de una superficie Pt(100) limpia en una estructura no reconstruida bajo el efecto de diferentes adsorbatos, así como algunos efectos del mecanismo con el que esta transformación y la recuperación de la estructura hexagonal, tienen lugar. Teniendo en cuenta la posible presencia de estas especies en la interfase Pt(100)/disolución el orden en que describiremos los diferentes adsorbatos estudiados será : hidrógeno, oxígeno , CO y NO. Los resultados concernientes a la adsorción de agua sobre una superficie Pt(100) han sido discutidos en la sección I.2.2. De estos resultados podía concluirse que la adsorción de agua en condiciones UHV no alteraba la estructura de la superficie Pt(100).

NETZER y KNERINGER [27] comprobaron que la adsorción de hidrógeno sobre Pt(100) (1x5) podía alcanzar, a temperatura ambiente y a 10^{-5} Torr, un recubrimiento de 0.35 (medidos con respecto a la densidad atómica superficial de Pt(100)(1x1)), sin que el diagrama LEED de la superficie cambiara. Este resultado concuerda con lo observado con BARTEAU y MADIX [28] y por NORTON et al.[29] en condiciones similares de recubrimiento en hidrógeno (valores inferiores a 1/3 de monocapa). Valores más altos, del orden de 0.85 en hidrógeno [28] o 0.59 en deuterio [29], obtenidos respectivamente a 200 y 195 K, dan lugar a un diagrama LEED (1x1) en el que persisten algunas señales de orden fraccionario [28,29]. Este comportamiento había sido observado anteriormente por NIELSEN y ADAMS [15] quienes habían remarcado diferencias en los diagramas (1x1) obtenidos al adsorber hidrógeno a 200 K dependiendo de que la estructura de partida fuera una (1x1) obtenida tras bombardeo iónico, (1x5) o hexagonal. Este comportamiento parece indicar que la estructura obtenida tras adsorber hidrógeno sobre la superficie Pt(100) reconstruida no es exactamente la misma que la que se obtiene, por ejemplo, adsorbiendo CO. Cabe destacar por otra parte que recubrimientos del orden de 1.2 en deuterio han sido medidos por NORTON et al.[30] a 150 K, independientemente de que la estructura de partida

fuera (5x20) o (1x1). Estos mismos autores habían demostrado anteriormente, utilizando la dispersión de iones de alta energía (HEIS o RBS, Rutherford Back-Scattering), que el paso de la estructura hexagonal a la estructura (1x1) obtenida en presencia de hidrógeno a 200 K, involucraba el desplazamiento de 1.3×10^{15} átomos de platino [31], es decir una monocapa completa. Según este resultado la transformación de la estructura de Pt(100) no afectaría de manera apreciable a la segunda capa de átomos.

MORGAN y SOMORJAI [8] no detectaron la adsorción de oxígeno sobre una superficie Pt(100)(1x5) a temperatura ambiente. Más tarde, KNERINGER y NETZER [32], en condiciones similares de presión y temperatura, llegaron a recubrimientos de 0.25 sin observar cambios en el diagrama LEED. La aparente ausencia de adsorción de oxígeno a temperatura ambiente indicada por MORGAN y SOMORJAI [8] fué atribuida posteriormente por BARTEAU et al.[28] a la presencia en el sistema de trazas de hidrógeno o de CO. A 590 K estos autores midieron recubrimientos en oxígeno de 2/3 y observaron la aparición de un diagrama LEED p(1x1). Este resultado concuerda con la observación, hecha por MAIRE et al.[33] de una mezcla de dominios (1x1) y (5x20) cuando se expone la superficie a 10^{-8} - 10^{-6} Torr de O_2 entre 300-700 K.

Por su parte GRIFFITHS et al.[18] observaron la aparición de un diagrama LEED (3x1) para la superficie recubierta de oxígeno a un recubrimiento de 0.44. Otro diagrama LEED más complejo caracterizaba la superficie saturada en oxígeno ($\theta = 0.63$). El espectro de desorción térmica obtenido en estas últimas condiciones presenta tres estados de desorción cuya población es prácticamente similar. Los dos primeros, por orden creciente de temperaturas, fueron asignados por NORTON et al.[34] a las transiciones entre las estructuras correspondientes al diagrama LEED complejo y (3x1) y (3x1) \longrightarrow hex respectivamente. El tercer estado de desorción, que es el más fuertemente ligado, corresponde según estos autores a la desorción del oxígeno adsorbido sobre defectos existentes en la capa hexagonal. Esta asignación implicaría la existencia de una densidad importante de estos defectos superficiales.

MORGAN y SOMORJAI [8] ya habían señalado la desaparición del diagrama LEED (1x5) bajo el efecto de la presencia de bajos recubrimientos de monóxido de carbono. En estas condiciones se obtenía un diagrama LEED (1x1) que se convertía en (4x2) con exposiciones mayores en CO. Calentando la superficie a 870 K se recuperaba rápidamente el diagrama (1x5) [8]. Estos resultados fueron confirmados posteriormente por KNERINGER y NETZER [32] y por BARTEAU et al.[28]. Por su parte, NORTON et al.[30] determinaron por microanálisis nuclear (NMA) que la transformación de la superficie reconstruida hacia la estructura (1x1) era completa para un recubrimiento de CO de 0.5 (con respecto, siempre, a la estructura final de la superficie). En estas condiciones, los autores detectaron por RBS el desplazamiento de 1.65×10^{15} átomos de platino, es decir, más de una monocapa de átomos [30]. Por otro lado, NORTON et al.[30] comprobaron que este número de átomos desplazados era menor al de átomos desplazados cuando se recupera la estructura reconstruida tras la desorción del CO.

Posteriormente, JACKMAN et al.[35] demostraron la existencia de una histéresis en la transformación hex \longleftrightarrow (1x1) que se produce bajo el efecto de la adsorción-desorción de CO. El paso de la estructura hexagonal a una estructura (1x1) empieza a producirse a $\theta_{CO} = 0.08 \pm 0.05$ y se completa a $\theta_{CO} = 0.5$, mientras que la transformación inversa se inicia al descender el recubrimiento en CO por debajo de 0.25. Estos recubrimientos, determinados de forma absoluta por NMA, no dependen ni de la temperatura ni de la presión parcial de CO. Por otro lado, la histéresis en la transformación de la estructura de Pt(100) se refleja igualmente en las variaciones de la función de trabajo (que disminuye al hacerlo el recubrimiento en CO y es mayor para la superficie reconstruida que para la superficie (1x1) limpia) y en las medidas RBS.

Los recubrimientos determinados por JACKMAN et al.[35] confirmaron los valores deducidos en el estudio realizado por BEHM et al.[36] y THIEL et al.[37]. Estos autores encontraron que los recubrimientos a partir de los cuales se iniciaba la transformación de una estructura en otra eran aproximadamente 0.05 y 0.30 (recubrimientos relativos, deducidos a partir del recubrimiento que se infiere de la simetría de un

diagrama LEED determinado). Estos autores habían propuesto que la transformación hex \longrightarrow (1x1) se producía vía un mecanismo de nucleación y "captura" del CO adsorbido sobre la superficie. La mayor estabilidad del CO adsorbido sobre una estructura (1x1) actuaría como fuerza motriz de esta transformación [36,37]. El recubrimiento límite de 0.05 (0.08, según JACKMAN et al.[35]) corresponde a la nucleación de dominios (1x1) que a continuación crecen hasta ocupar toda la superficie cuando $\theta_{CO} = 0.5$.

La transformación de la estructura Pt(100) bajo el efecto de la adsorción de CO ha sido observada directamente por STM [24,26]. Como hemos señalado anteriormente, el paso de la estructura hexagonal a la estructura (1x1) viene acompañado por la formación de islas constituidas por el exceso superficial de átomos existentes en la superficie reconstruida.

Otra especie sencilla cuya adsorción modifica la estructura reconstruida de la superficie Pt(100) limpia es el monóxido de nitrógeno [16,38-40]. La transformación de las estructuras correspondientes a los diagramas LEED (5x20) y ($\sqrt{29} \times \sqrt{170}$) en una estructura (1x1) había sido observada por BONZEL et al.[16] y utilizada para, previa eliminación del NO adsorbido, obtener una superficie metaestable Pt(100)(1x1) limpia. Posteriormente GARDNER et al.[38] y MASE y MURATA [39] han estudiado el mecanismo de esta transformación.

GARDNER et al.[38] dedujeron a partir de sus resultados LEED e IRAS que el recubrimiento de NO necesario para obtener la estructura (1x1) dependía de la temperatura. Entre 210 y 300 K, la adsorción de NO hace desaparecer inmediatamente la estructura reconstruida, obteniéndose una estructura idéntica a la que se obtiene al adsorber NO sobre Pt(100)(1x1) con $\theta_{NO} = 0.5$. A temperaturas inferiores a 210 K el NO empieza a adsorberse sobre la estructura hexagonal, siendo necesario superar un recubrimiento crítico para que se inicie la nucleación de dominios (1x1).

Por su parte, MASE y MURATA [39] han propuesto, a partir de sus resultados LEED obtenidos a 260 K, un crecimiento anisotrópico de los dominios (1x1). Según los autores, el crecimiento de los dominios (1x1) se produciría más rápidamente en la dirección [110] que en la dirección $[1\bar{1}0]$, dando lugar a la formación de "bandas" no reconstruidas al tiempo que el exceso superficial de átomos de la estructura hexagonal origina la formación de islas de átomos.

El crecimiento anisotrópico de los dominios (1x1) en Pt(100) bajo el efecto de la adsorción de NO había sido observado anteriormente en las experiencias STM realizadas por RITTER et al.[40]. Estos autores observaron la aparición y crecimiento de bandas de estructura (1x1) en el interior de los dominios inicialmente reconstruidos pero siempre dispuestas paralelamente a los límites de los mismos. Estos límites están definidos por la existencia de escalones monoatómicos que separan terrazas (100) [25,40]. La nucleación de los dominios (1x1) en el interior de estas terrazas se produce de forma aleatoria sin que los escalones actúen como sitios especiales para el inicio de este proceso. Puede hablarse entonces de un mecanismo de *nucleación homogénea*, a diferencia de la nucleación heterogénea que los mismos autores han detectado en el caso de C_2H_4 [40]. En este caso, la aparición de los dominios (1x1) se inicia a partir de los escalones que actúan de hecho como centros de la nucleación. Este comportamiento ha sido atribuido por RITTER et al.[40] a la existencia de una primera etapa de adsorción preferente sobre los sitios de escalón. Este proceso, que posiblemente supondría la deshidrogenación del etileno, actúa como etapa limitante de todo el proceso de formación de los dominios (1x1).

Entre los resultados que hemos descrito hasta ahora en esta sección hemos avanzado algunos de los aspectos que caracterizan la recuperación de la estructura hexagonal cuando se desorbe la especie (hidrógeno, oxígeno, CO o NO) que daba lugar a la aparición de una estructura (1x1). Quizá el aspecto más importante de este proceso sea el de la histéresis que se observa en la transformación $Pt(100)_{hex} \longleftrightarrow Pt(100)(1x1)$ y que indica una estabilización de la estructura (1x1) por parte de estos adsorbatos.

El mecanismo de la reconstrucción de una superficie Pt(100)(1x1) limpia ha sido estudiado por HEINZ et al.[14,41]. Estos autores analizaron el perfil de intensidades de las señales LEED y su evolución con el tiempo y la temperatura durante el recocido de una superficie Pt(100)(1x1) preparada utilizando el método de BONZEL et al.[16]. La aparición de un fondo importante y estriado en los diagramas LEED obtenidos en las etapas intermedias del recocido es asociado por los autores a la existencia de una transición orden-desorden posiblemente relacionada con el desplazamiento de los átomos necesario para pasar de un empaquetamiento cuadrado al hexagonal. Por otro lado, el hecho de que la anchura de las señales de orden fraccionario sea prácticamente constante durante gran parte del recocido parece excluir un crecimiento por islas de los dominios hexagonales. HEINZ et al.[41] proponen un modelo en el que la reconstrucción tiene lugar por la nucleación de dominios hexagonales en las zonas ordenadas de la superficie. Finalmente, cabe destacar que el desdoblamiento adicional de las señales en el paso del diagrama (1x5) al (5x20) se produce solamente en la última etapa del recocido. Este comportamiento indica que la contracción de la capa hexagonal que se refleja en este cambio de diagrama LEED necesita de la existencia de dominios reconstruidos grandes.

VI.1.3. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE Pt(100).

La posibilidad de preparar superficies Pt(100) con la estructura metaestable (1x1) ha permitido ha diferentes autores comparar el comportamiento de ésta última con el de una superficie Pt(100) reconstruida vis a vis de la adsorción de diferentes especies. Así, HELMS et al.[42] observaron que una superficie Pt(100) (1x1), preparada según el método de BONZEL et al.[16,17], adsorbía fácilmente hidrógeno y oxígeno a temperatura ambiente, mientras que la adsorción de estas especies no tenía lugar en estas condiciones sobre una superficie Pt(100)(5x20) [42] tal y como habían señalado MORGAN y SOMORJAI [8]. Esta diferencia entre las estructuras reconstruida y no reconstruida de Pt(100) fue relacionada por HELMS et al.[42] con las diferencias en la estructura electrónica superficial que se deducen de las medidas UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) realizadas por los mismos autores [17]. En concreto, la ausencia en el espectro de Pt(100)(5x20) de un estado electrónico existente en Pt(100)(1x1) explicaría según HELMS et al.[42] la aparición de diferencias considerables en los coeficientes de sticking obtenidos en cada caso.

BARTEAU et al.[28] confirmaron la diferente reactividad de Pt(100)(1x1) y Pt(100)(5x20), siendo siempre ésta última mucho menos reactiva en las condiciones en las que la estructura reconstruida se mantiene. Por su parte, NORTON et al.[29] comprobaron que, de acuerdo con los resultados obtenidos por MORGAN y SOMORJAI [8], la superficie Pt(100)(5x20) no adsorbe hidrógeno por encima de 260 K. Estos autores atribuyen este comportamiento no a una diferencia en el coeficiente de sticking con respecto al de Pt(100)(1x1) sino a un calor de adsorción de hidrógeno inferior ($\approx 30\%$) que hace que la concentración superficial de equilibrio del hidrógeno adsorbido a temperatura ambiente sea muy pequeña. En un trabajo posterior, NORTON et al.[34] encontraron que los coeficientes de sticking para la adsorción de oxígeno sobre la superficie Pt(100) reconstruida es significativamente menor

(practicamente en dos órdenes de magnitud) al de la superficie Pt(100)(1x1).

Una ilustración clara de las diferentes propiedades de adsorción de las estructuras reconstruida y no reconstruida de una superficie Pt(100) viene dada por la existencia de oscilaciones en la velocidad de oxidación catalítica de CO [43-45]. ERTL et al.[43] observaron estas oscilaciones con Pt(100) en un rango de valores de presión parcial de CO y de temperatura que coincidían con aquellas en las que se observa la transformación de una estructura Pt(100)(1x1) en otra Pt(100)(5x20), y viceversa. Esta coincidencia llevó a estos autores a relacionar los dos fenómenos. La diferencia importante en el coeficiente de sticking para la adsorción de oxígeno sobre ambas estructuras sería la responsable directa de las oscilaciones en la velocidad de formación de CO₂ mientras que la concentración superficial de los reactivos sería quien controlase el paso de una estructura a otra [43]. Este mecanismo ha sido comprobado posteriormente por el mismo grupo al seguir directamente la variación del diagrama LEED de la superficie durante las oscilaciones [44,45].

VI.1.4. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LAS SUPERFICIES VECINALES DE Pt(100) EN LA ZONA $[0\bar{1}1]$.

Los resultados publicados hasta la fecha sobre el comportamiento en fase gaseosa de superficies vecinales de Pt(100) son bastante menos numerosos que los publicados sobre las superficies vecinales de Pt(111), sobre todo en lo que respecta a la adsorción de especies simples sobre estas superficies.

LANG et al.[46] estudiaron el diagrama de difracción de electrones de una superficie Pt(911) limpia, encontrando el diagrama (1x5), típico de Pt(100), pero con un sólo dominio y con un desdoblamiento adicional debido a la presencia de escalones monoatómicos. Este último efecto podía aislarse fácilmente adsorbiendo CO sobre la superficie para hacer desaparecer las señales correspondientes a la reconstrucción de las terrazas. La estructura superficial que se deduce entonces para esta orientación era Pt(S)[5(100)x(111)].

Posteriormente, BLAKELY y SOMORJAI [47] estudiaron, además de la superficie Pt(911), otra de orientación Pt(13,1,1). En este caso también se encontró solamente un dominio reconstruido para la superficie limpia cuya estructura era 7(100)x(111). Estos autores encontraron que esta estructura, así como la de Pt(911), eran estables en vacío hasta 1500 K. BONZEL et al.[16] observaron el mismo tipo de estructura para Pt(711) con $n=4$. El diagrama LEED obtenido les sugiere la existencia de una superestructura modulada por la presencia de escalones pero no creen que sea la misma que en caso de Pt(100) dada la estrechez de las terrazas existentes en Pt(711). Por su parte, VAN HOVE et al.[1a] señalaron que las diferencias en la celdilla unidad de los dominios reconstruidos que se deducen del diagrama LEED indican una influencia sobre la misma de la presencia de los escalones y, posiblemente, de la orientación de los mismos.

En presencia de 10^{-6} Torr de oxígeno a 1100 K, BLAKELY y SOMORJAI [47] encontraron que las superficies Pt(911) y Pt(13,1,1) facetaban en planos de orientación (100) y (311), siendo en estos últimos donde se encontraba adsorbido la mayoría del oxígeno recubrimientos inferiores a 0.2. Por su parte, MAIRE et al.[48] encontraron con Pt(911) un diagrama (1x1) cuando esta superficie se calentaba a 300-800 K en presencia de 10^{-8} - 10^{-6} Torr de oxígeno.

La formación de una monocapa de carbono también produce el mismo tipo de facetado en planos de orientación (100) y (311) [47]. Un comportamiento similar fué observado con Pt(911) por LANG et al.[49].

VI.2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE ESFERAS DURAS DE $Pt(S)[n(100) \times (111)]$.

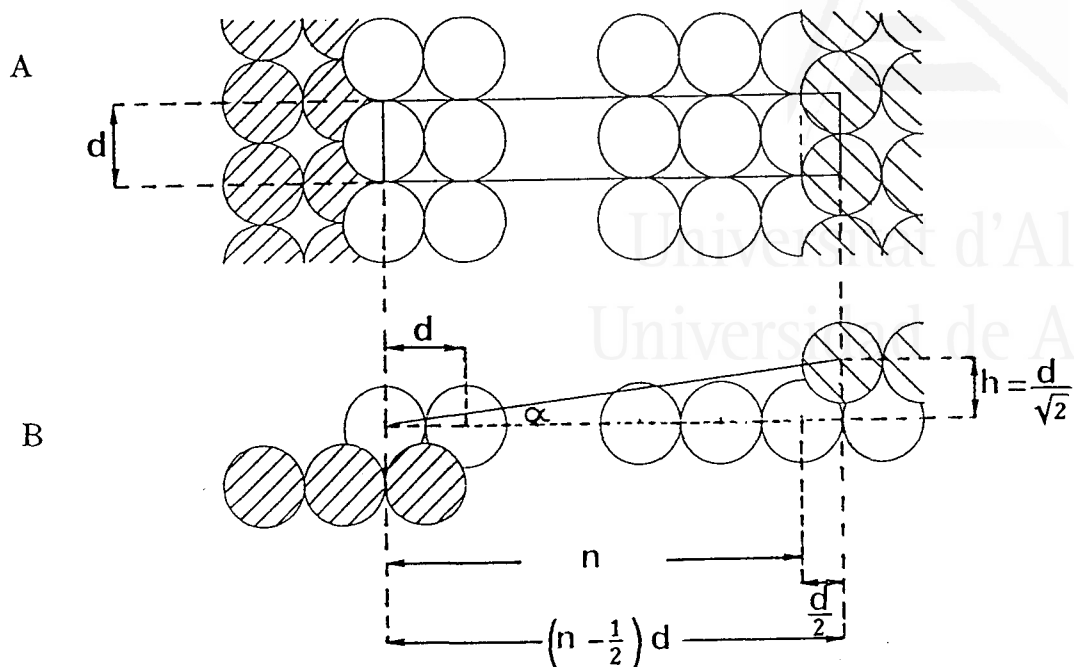
La figura VI.4 muestra la proyección sobre el plano de la terraza y la vista lateral del modelo de esferas duras de una estructura superficial del tipo $n(100) \times (111)$. Este tipo de estructura está constituido por una disposición regular de terrazas que contienen n filas de átomos separadas por escalones monoatómicos. La simetría de los sitios de adsorción octaédricos que definen los átomos de las terrazas y escalones son (100) y (111) respectivamente. Queda implícita la suposición de que las terrazas (100) presentan una estructura no reconstruida o (1×1) .

La celdilla unidad que se representa en la figura contiene 1 sitio de adsorción en el escalón y $(n-1)$ sitios en la terraza. El número de sitios de adsorción existentes en esta celdilla coincide con el número de átomos de platino que contiene. Su superficie proyectada sobre el plano de la terraza es

$$S = d^2 (n-1/2) \quad (VI.1)$$

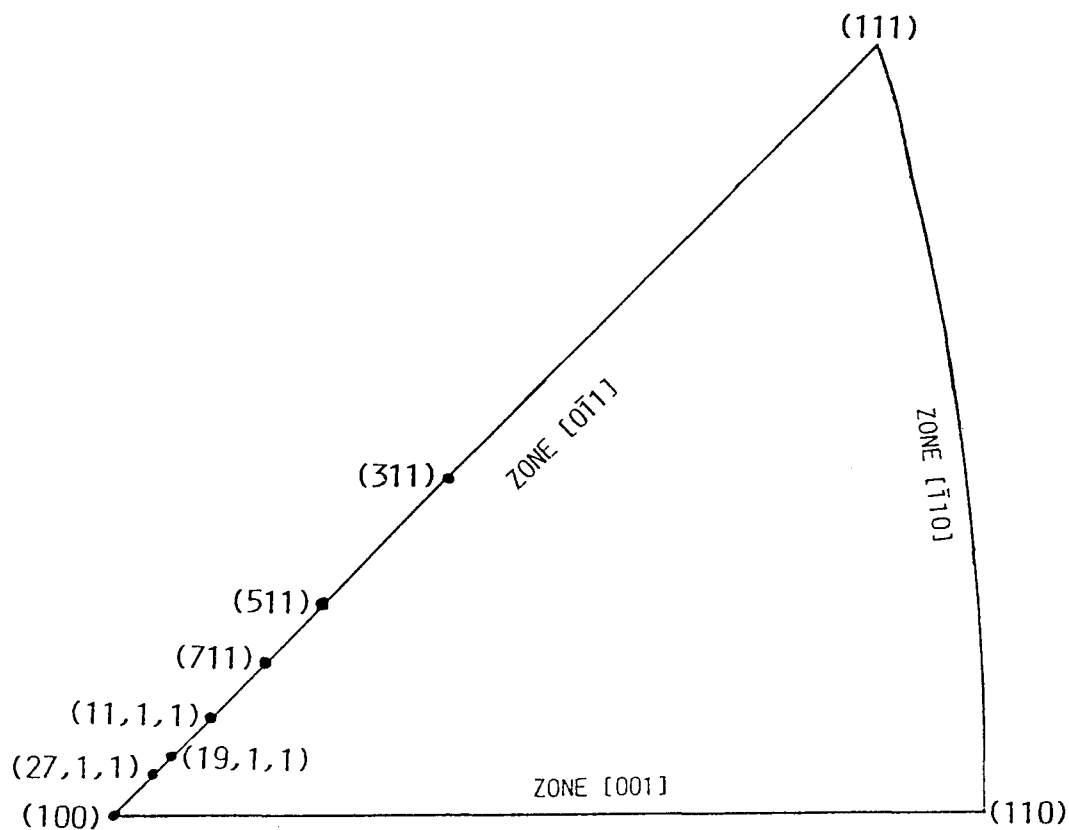
A partir de este dato pueden calcularse las expresiones que relacionan las densidades de carga eléctrica correspondientes a la saturación de cada tipo de sitios con el número de átomos existentes en la terraza, n . Como en los casos anteriores, admitiremos que la especie que se adsorbe intercambia un electrón por átomo de platino superficial. De esta manera, la saturación de los sitios de escalón equivaldría a una carga que viene dada por la siguiente expresión

$$Q_s = e/S = e / (d^2 (n-1/2)) = Q_{(100)} / (n-1/2) \quad (VI.2)$$



VI.4. Representación del modelo de esferas duras de una estructura $n(100) \times (111)$.

- A) proyección sobre el plano de la terraza.
- B) vista lateral



VI.5. Triángulo estereográfico con las superficies vecinales de Pt(100) estudiadas en la zona $[0\bar{1}1]$.

De forma similar se obtiene la expresión que relaciona la carga correspondiente a la saturación de los sitios (100) de las terrazas con el número de filas de átomos en las terrazas, n

$$Q_t = (n-1)e/S = Q_{(100)} - (1/2) Q_{(100)} / (n-1/2) \quad (\text{VI.3})$$

En estas dos expresiones $1/(n-1/2)$ representa la densidad de sitios de escalón existentes en la superficie mientras que $Q_{(100)}$ corresponde a la densidad de carga equivalente a la saturación de la estructura (1x1) de Pt(100).

Combinando la expresiones (VI.2) y (VI.3) se obtiene la relación existentes entre las densidades de carga correspondientes a la saturación de cada tipo de sitio

$$Q_t = Q_{(100)} - (1/2) Q_s \quad (\text{VI.4})$$

De nuevo, el valor absoluto de la pendiente en este tipo de expresión coincide con la relación que existe entre las superficies que ocupan, sobre el plano de la terraza, un sitio de escalón (111) y un sitio de terraza (100) respectivamente. Esta relación es específica de la combinación de los sitios de escalón y de terraza que existen en este tipo de estructura.

La representación del modelo en la figura VI.4 permite deducir fácilmente la relación entre n y el ángulo, α , formado por el plano de la superficie y el de la terraza.

$$\text{tg}(\alpha) = h/(d(n-1/2)) = \sqrt{2}/(2n-1) \quad (\text{VI.5})$$

Los índices de Miller (hkl) de una superficie de estructura $n(100)x(111)$ pueden obtenerse igualando esta expresión con (I.2) si se tiene en cuenta que la orientación de este tipo de superficie pertenece a la zona $\{0\bar{1}1\}$ y que, por lo tanto $k = 1$,

$$h/k = l/k = 1 / (2n-1) \quad (\text{VI.6})$$

Las superficies $n(100)x(111) = (2n-1,1,1)$ estudiadas en este trabajo se han representado en el triángulo estereográfico de la figura VI.5.

VI.3. NUEVOS RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS CON SUPERFICIES Pt(100) Y Pt(2n-1, 1, 1).

Una de las conclusiones más importantes que se deducen del comportamiento electroquímico de Pt(100) es la posibilidad de obtener diferentes estructuras superficiales según las condiciones en las que se realiza el tratamiento de la superficie. Este hecho contrasta con el único tipo de estructura que se deduce de la existencia de un sólo tipo de voltamograma para Pt(111), independientemente del método utilizado para preparar esta superficie. Esta característica específica de Pt(100) introduce una cierta incertidumbre sobre cuales son las características voltamétricas que corresponden a la superficie con un máximo orden y cuales son las condiciones experimentales que permiten obtener ésta última.

Los resultados publicados hasta ahora en medio ácido, han permitido establecer una relación clara entre el orden bidimensional de la superficie y la existencia de estados de adsorción a alto potencial en disoluciones de H_2SO_4 [50-52]. Datos similares existen en otros electrolitos, como en $HClO_4$ [53], aunque son menos concluyentes dado que el desarrollo que se ha alcanzado para estos estados a alto potencial es menor, en parte por la imposibilidad de aumentar su amplitud electroquímicamente.

Por otro lado, queda por determinar cual es la estructura de los dominios bidimensionales y el efecto que puedan tener sobre esta estructura la propia dimensión de estos dominios por un lado, y, por otro, la adsorción específica de los aniones del electrolito. Con respecto a este último punto, existen resultados electroquímicos que sugieren la existencia de una estructura superficial más densa en presencia de aniones cloruro [53] o bioxalato [54] que la que existe en presencia de iones bisulfato [50-52].

La determinación de la densidad superficial de los sitios de simetría (100) puede abordarse a través del análisis cuantitativo de los estados de adsorción correspondientes. Para que este tipo de análisis sea significativo, es necesario disponer de superficies con una densidad mínima de defectos superficiales. Uno de los factores que determina la calidad cristalina de la superficie es el del control de la orientación de la misma. La mejora progresiva del método de preparación, orientación y corte de los monocristales esféricos de platino nos permite reexaminar el comportamiento de Pt(100) con superficies de mayor calidad que las utilizadas en trabajos anteriores.

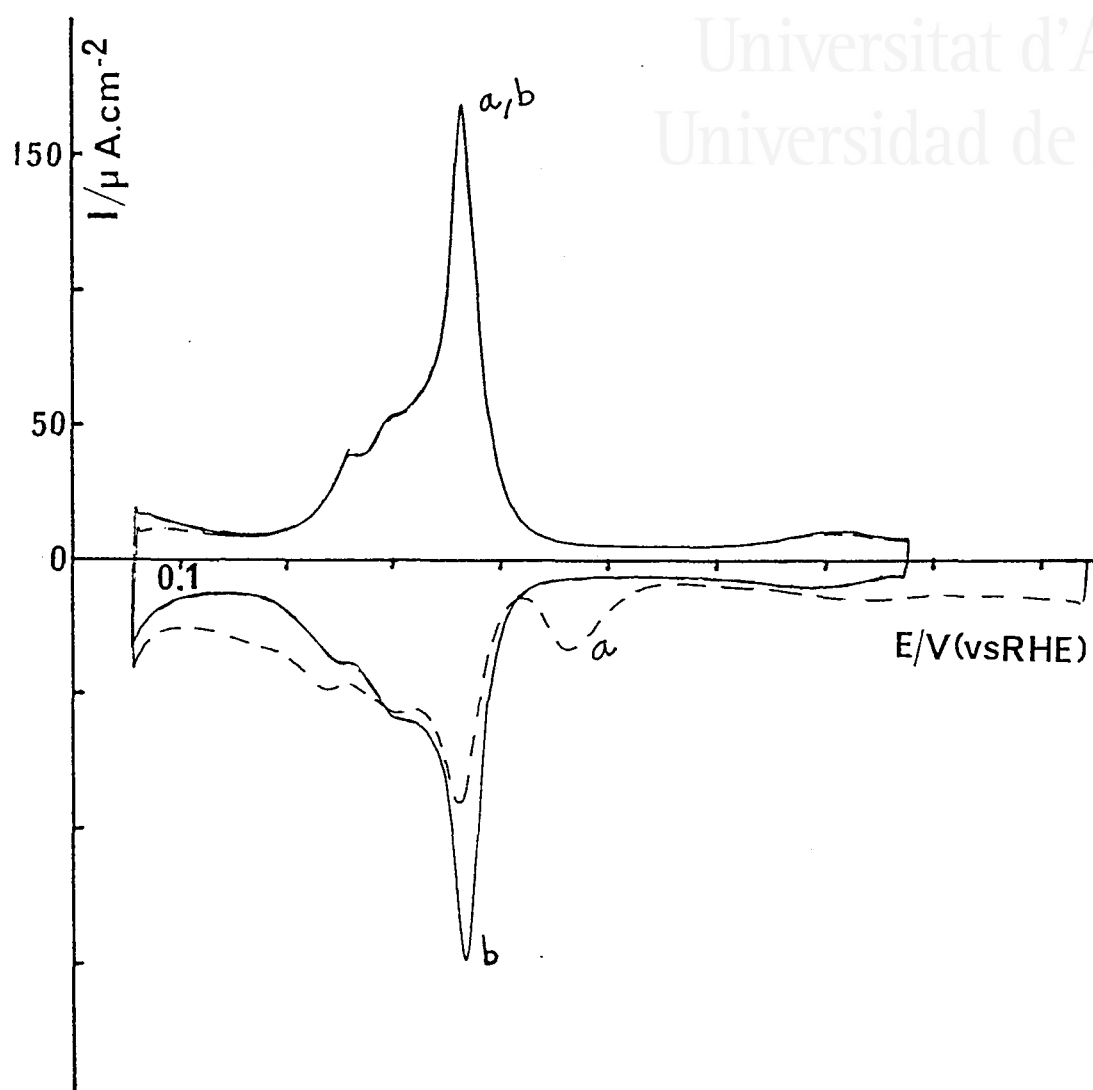
Sin embargo, el punto más importante para la obtención de una superficie Pt(100) con una densidad mínima de defectos superficiales viene determinado por las condiciones de enfriamiento del electrodo tratado a la llama. En trabajos anteriores se ha demostrado que la estructura de la superficie depende de la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico [50]. El templado del electrodo a alta temperatura con agua en equilibrio con hidrógeno o argón [50,53] permite disminuir la cantidad de oxígeno adsorbido térmicamente. Sin embargo, los voltamogramas obtenidos en estas condiciones presentan, tanto en H_2SO_4 0.5 M [50] como en HClO_4 0.1 M [53], un pico residual de desorción en el primer barrido positivo correspondiente a la desorción de una cantidad residual de oxígeno. Consecuentemente, la población de los estados situados a potenciales inferiores a 0.2 V, asociados con la presencia de defectos distribuidos al azar [52], es siempre significativa.

En este capítulo demostraremos que el uso del procedimiento descrito en la sección II.3.1. permite disminuir a un mínimo la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento a la llama. La aplicación de distintos criterios electroquímicos permitirá concluir que las superficies Pt(100) obtenidas en estas condiciones presentan, independientemente del electrolito, una densidad mínima de defectos y un máximo desarrollo del orden bidimensional de los dominios (100). Es con este tipo de superficie con el que hemos estudiado el efecto de la adsorción específica de diferentes aniones sobre la población de los

estados correspondientes a la adsorción sobre los dominios (100). El estudio del proceso de reorganización de una superficie Pt(100) recién pulida y la caracterización de una serie de superficies vecinales de Pt(100) aportarán pruebas adicionales sobre el efecto de las dimensiones de los dominios (100) sobre la distribución de los estados de adsorción en diferentes electrolitos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.6A. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar
a(— — —). primer y b) segundo ciclo (estacionario).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.3.1. RESULTADOS EN MEDIO SULFÚRICO.

VI.3.1.1. Disoluciones H_2SO_4 0.5 M.

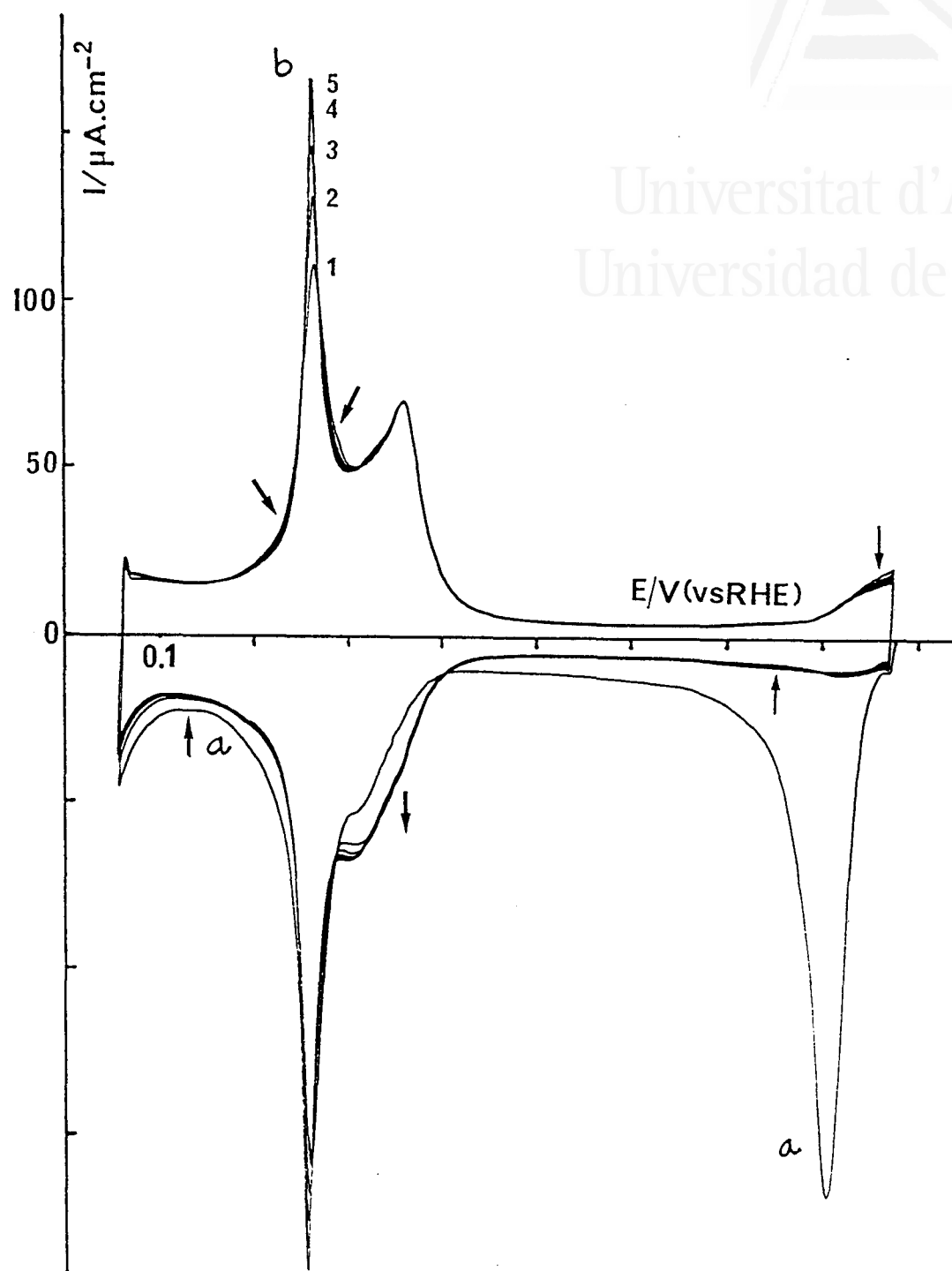
En las figuras VI.6 A se han representado los voltamogramas obtenidos con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar tras el tratamiento a la llama. La curva a corresponde al primer barrido positivo tras la inmersión del electrodo a 0.94 V, mientras que la curva b representa en segundo ciclo realizado entre 0.055 y 0.78 V. La curva a en esta figura se caracteriza por el bajo nivel de la corriente de reducción entre 0.94 y 0.55 V y por la ausencia del pico de reducción a 0.8 V que se observa cuando el mismo electrodo se enfría al aire (curva a de la figura VI.6 B). Puede concluirse que la cantidad de oxígeno adsorbida durante el enfriamiento del electrodo ha sido reducida a un valor mínimo.

Otra diferencia entre las curvas a de las figuras VI.6 A y B la constituye el pico de reducción que aparece a 0.46 V cuando la superficie se enfría en H_2+Ar . Este pico también se ha observado en el caso de una superficie templada a alta temperatura con agua en equilibrio con H_2 [50]. Su desaparición en el segundo barrido positivo, incluso cuando el ciclado se restringe a un rango estrecho de potenciales (ver figura 2 de la ref.[50]), sugiere que este pico corresponde a la eliminación de una especie generada durante el tratamiento térmico, posiblemente una especie oxigenada. Sin embargo esta suposición no está de acuerdo con el desplazamiento de este pico a potenciales más positivos en ausencia de adsorción específica de aniones (ver figura VI.23 en $HClO_4$ 0.1 M).

La comparación de los voltamogramas estacionarios de las figuras VI.6 A y B confirma el efecto de la adsorción de oxígeno sobre la distribución de los estados de adsorción entre 0.055 y 0.8 V. Las diferencias entre los dos tipos de voltamograma se hacen más patentes cuando las diferentes condiciones de enfriamiento se aplican a una superficie Pt(100) recién recocida tras el pulido.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



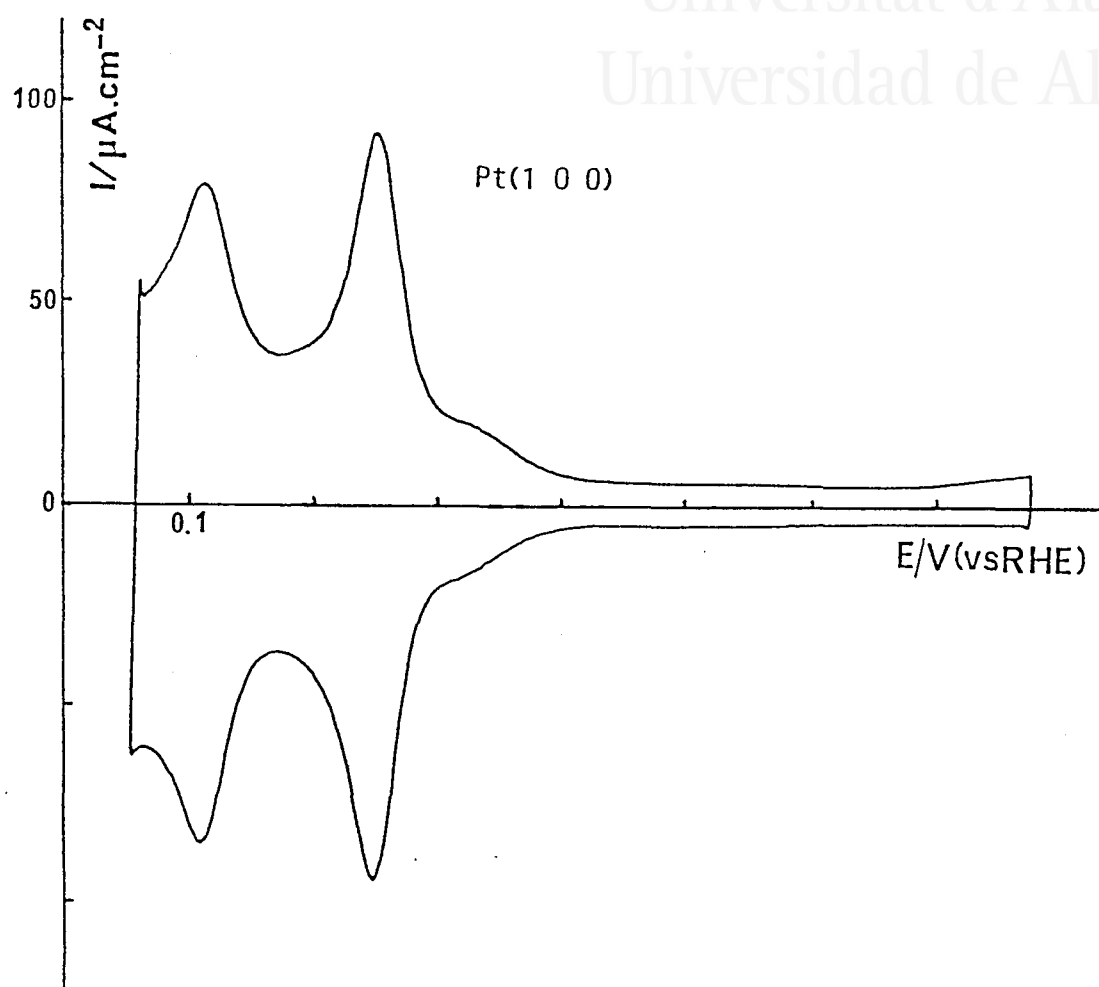
VI.6B. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) enfriada al aire. a) primer ciclo
 Los números indican el número de ciclos realizados entre 0.055 y 0.87 V.

Las figuras VI.7 A y B recogen los voltamogramas obtenidos en las diferentes etapas del estudio de la reorganización de la superficie recién pulida. Así, en la figura VI.7 A se ha representado el voltamograma obtenido tras la descontaminación térmica de esta superficie. Excepto en las alturas relativas de los estados a 0.115 y 0.265 V, este tipo de curva no es significativamente diferente a la obtenida con una superficie Pt(111) en las mismas condiciones (ver figura V.4). En ninguno de estos dos casos se deduce una simetría preferente para los sitios existentes en la superficie. Por otro lado, los valores de carga total medidos entre 0.055 y 0.755 V (358 y 375 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente) indican que la rugosidad producida por el pulido es la misma en ambos casos. Sólo la presencia en el voltamograma de la figura VI.7A de un hombro entre 0.3 y 0.4 V, indica la existencia de dominios estrechos de simetría (100), ausentes en el voltamograma de la superficie Pt(111) recién pulida.

Los voltamogramas de la figura VI.7 B muestran el efecto de la temperatura y el tiempo de recocido sobre el voltamograma de la superficie Pt(100) recién pulida y descontaminada. La curva 1 representa el estado inicial de la superficie (figura VI. 7A), mientras que las otras dos curvas corresponden respectivamente al estado de la superficie tras un breve recocido a 300-400 °C (curva 2) y al alcanzado tras 30 minutos a 1300-1400 °C. Debe tenerse en cuenta que en esta experiencia, la superficie se ha dejado enfriar al aire tras cada una de estas etapas del recocido. A pesar de que en estas condiciones podemos esperar una interferencia por parte del oxígeno adsorbido térmicamente, la evolución de los voltamogramas en la figura VI. 7B proporciona información sobre el proceso de reorganización de la superficie. La disminución progresiva del estado a 0.115 V indica la disminución de la densidad superficial de sitios con simetría (110). Por su parte el desarrollo de los estados entre 0.3 y 0.45 V refleja el aumento de las dimensiones de los dominios bidimensionales (100). La disminución de la carga total medida entre 0.06 y 0.76 V de 358 (curva 1) a 311 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (curva 3) indica la desaparición de una parte importante de los sitios de adsorción inicialmente existentes sobre la superficie. Al igual que en el caso del



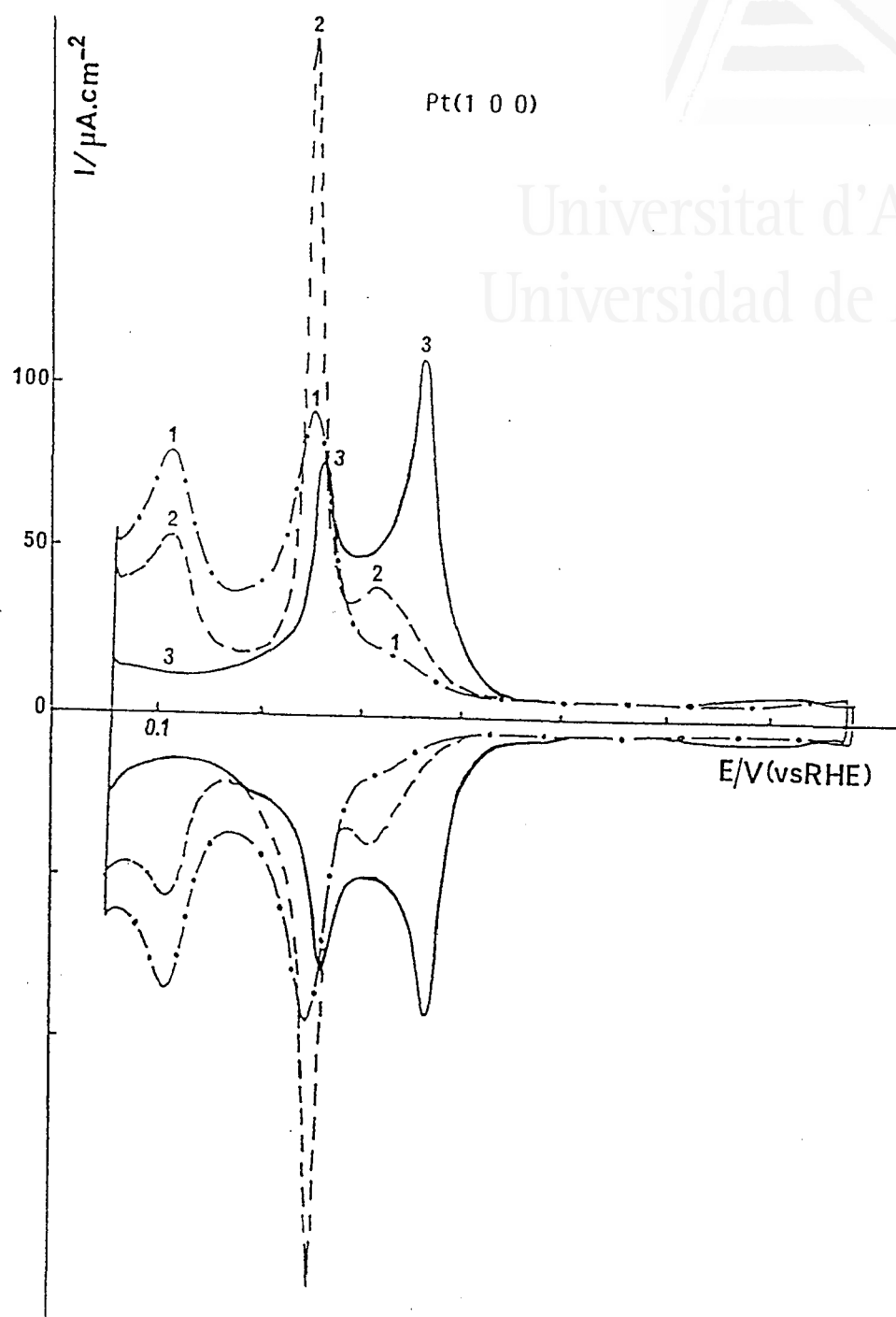
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.7A. Voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) recién pulida y descontaminada térmicamente.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

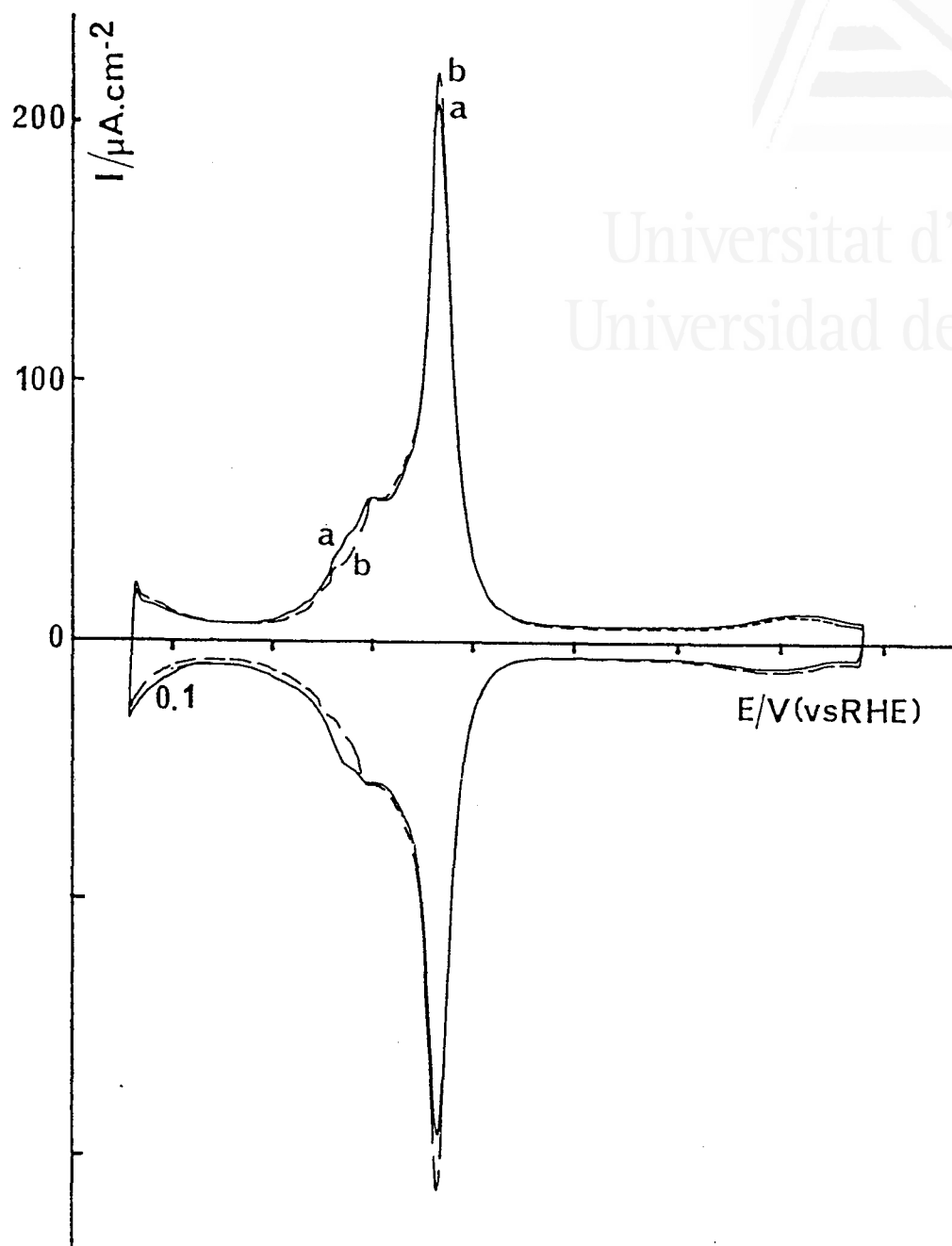


VI.7B. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) recién preparada.

1. Superficie descontaminada térmicamente tras el pulido
2. La misma superficie después de varios segundos de recocido a $300\text{-}400^\circ\text{C}$ y enfriamiento al aire.
3. Después de 30 min de recocido a $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ y enfriamiento al aire.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.8. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) recién preparada.

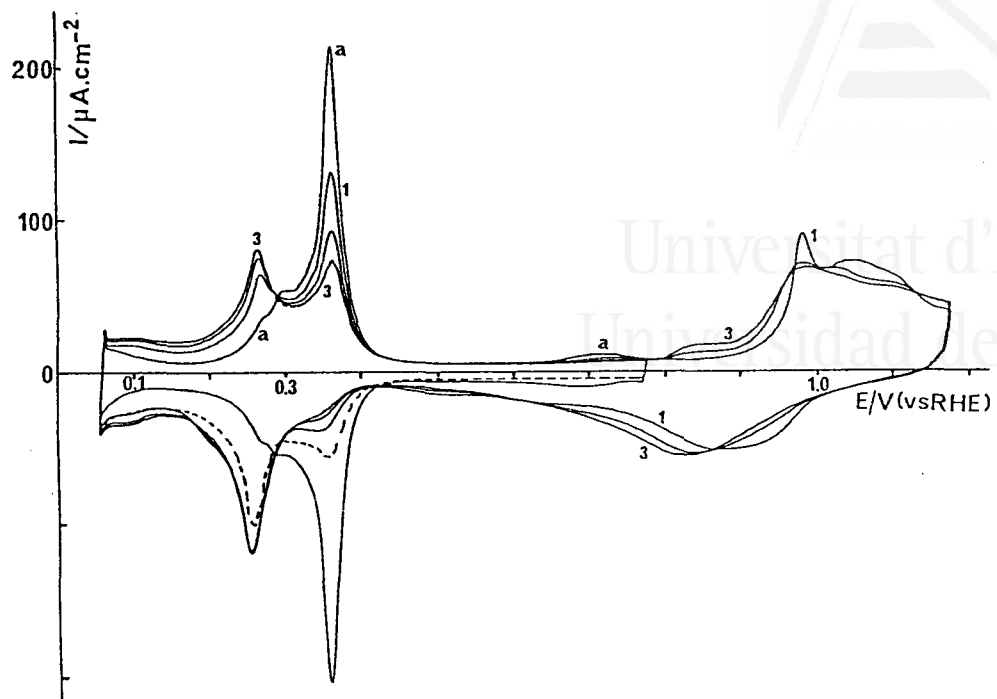
a) superficie enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

b) la misma superficie tras un ciclado adicional a 100 V/s.

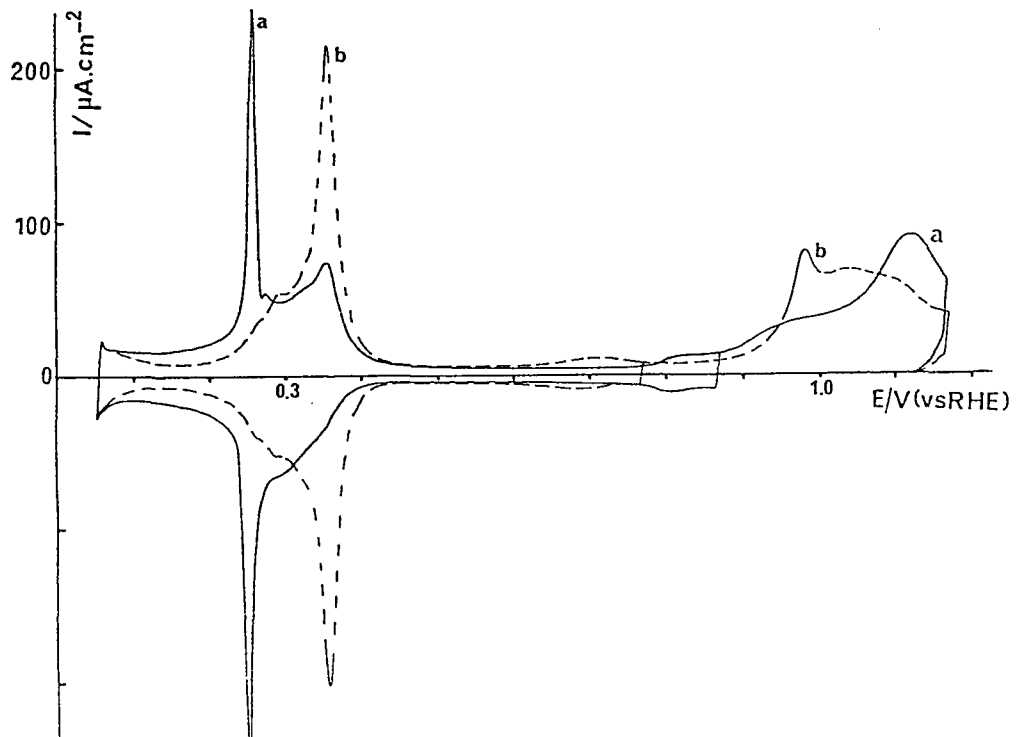
resto de las orientaciones cuya reorganización ha sido estudiada, este fenómeno puede asociarse a la eliminación de la rugosidad producida por el pulido mecánico de la superficie.

La existencia de un estado a 0.265 V en el voltamograma representado en la curva 3 indica la permanencia de dominios (100) estrechos en la superficie recocida durante 30 minutos y enfriada al aire. Es interesante remarcar que el máximo desarrollo de este estado se observa para un estadio intermedio de la reorganización de la superficie. El voltamograma correspondiente (curva 2) es similar al obtenido con una superficie Pt(310) [55] cuya orientación corresponde a la de una estructura Pt(S)[3(100)x(110)].

El voltamograma obtenido tras 30 minutos de recocido a 1300-1400 °C de una superficie Pt(100) no depende ya de la temperatura o del tiempo de un recocido adicional sino de las condiciones de enfriamiento de la superficie tras cada tratamiento a la llama. Si la superficie se deja enfriar lentamente al aire hasta 200-300 °C, el voltamograma obtenido es del tipo S_I como el representado en la figura VI.6 B. Voltamogramas intermedios entre S_I y S_{II} , como el de la curva 3 en la figura VI.7 B, pueden obtenerse si la superficie se temple a temperaturas más altas incluso con agua en equilibrio con aire. El voltamograma obtenido con esta superficie recién reordenada tras enfriarla en H_2+Ar se ha representado en la curva a de la figura VI.8. La amplitud del estado a 0.365 V y la ausencia del pico a 0.265 V representan un desarrollo máximo de las características utilizadas para definir un voltamograma del tipo S_{II} [52]. Otra característica importante del voltamograma representado en la curva a de la figura VI.6 es la existencia de un mínimo de corriente a 0.16 V cuyo valor apenas sobrepasa el de la corriente medida entre 0.5 y 0.6 V. En estas condiciones, la carga adsorbida entre 0.16 V y el potencial al que comienza la evolución de hidrógeno puede atribuirse a la adsorción de hidrógeno sobre una cantidad residual de defectos superficiales [52].



VI.9. Evolución del voltamograma en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (curva a) y ciclada hasta 1.17 V. Las cifras indican el número de ciclos.
 (- - - -) estado de la superficie tras el tercer ciclo



VI.10. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de una superficie Pt(100).
 a) superficie enfriada en H_2+Ar .
 b) superficie enfriada al aire y ciclada entre 0.05 y 0.87 V.

Finalmente, el hecho de que la aplicación de un minuto de ciclado a $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 1.0 V [52] (curva b en la figura VI.8) apenas modifique el voltamograma obtenido tras enfriamiento en H_2+Ar , indica que estas condiciones de enfriamiento proporcionan directamente una superficie con un máximo desarrollo de los dominios bidimensionales (100) y una densidad de defectos superficiales mínima. A este respecto, la diferencia entre los voltamogramas representados en las figuras VI.6.A y VI.8 ilustra el efecto sobre los diferentes estados de adsorción de la presencia de los defectos generados por el uso intensivo de una superficie y que el tratamiento térmico no hace desaparecer independientemente de las condiciones de enfriamiento.

Los voltamogramas obtenidos tras enfriamiento en H_2+Ar de Pt(100) representan un buen punto de partida para reexaminar el efecto de la adsorción de oxígeno sobre la estructura superficial. En la figura VI.9 se muestra la evolución de este voltamograma (curva a) bajo el efecto de una adsorción-desorción repetida de oxígeno hasta 1.18 V . El voltamograma obtenido entre 0.055 y 0.78 V inmediatamente después del tercer ciclo de adsorción-desorción de oxígeno se ha representado en trazo discontinuo.

La modificación de los estados de adsorción inicialmente existentes en la curva a y el desarrollo de otros nuevos a medida que el número de ciclos de adsorción-desorción de oxígeno aumenta, pueden relacionarse directamente con la perturbación progresiva que, según ha demostrado el análisis LEED [56], se produce al ciclar una superficie Pt(100) en estas condiciones. La aparición de dominios (100) cada vez más pequeños y el consiguiente aumento de la densidad de defectos superficiales pueden considerarse como las causas de la disminución del estado a 0.365 V y del aumento de la cantidad de hidrógeno adsorbido a potenciales menos positivos. Los resultados obtenidos a través del estudio de las superficies del tipo Pt(S)[n(100)x(111)] (sección VI.3) y Pt(S)[n(111)x(100)] (capítulo IV) permiten asignar el estado que aparece a 0.265 V a una contribución creciente de sitios (100) distribuidos bien en dominios bidimensionales estrechos o bien en escalones. La ausencia de un estado bien definido a potenciales inferiores a 0.2 V sugiere que

los estados difusos que aparecen en esta zona corresponden a la contribución de defectos distribuidos al azar.

Otro estado ligado a la existencia de dominios bidimensionales (100) y cuya desaparición se observa en la figura VI.9 es el que aparece entre 0.65 y 0.78 V. En la misma figura y a potenciales más positivos puede observarse el efecto de la perturbación de la superficie sobre la corriente de adsorción de oxígeno. La primera adsorción de oxígeno sobre la superficie se caracteriza por la presencia de un estado a 0.985 V. Un estado similar pero más marcado y situado a potenciales ligeramente más positivos (1.0 V) ha sido observado por MOTOO y FURUYA [57] en el mismo electrolito con una superficie Pt(100) enfriada en H₂. En la figura VI.9 puede observarse que el ciclado hasta 1.17 V hace desaparecer el pico a 0.985 V el cual se confunde progresivamente con la corriente de adsorción creciente que aparece a potenciales menos positivos. Una disminución del límite positivo del barrido de potenciales a 0.78 V (línea discontinua) permite constatar que la perturbación de la superficie produce también una disminución de la corriente entre 0.45 y 0.78 V.

El efecto producido por la adsorción electroquímica de oxígeno sobre el voltamograma de la superficie Pt(100) enfriada en H₂+Ar (figura VI.9) es comparable con el ocasionado por la adsorción de oxígeno durante un enfriamiento al aire del electrodo. La curva b de la figura VI.10 representa el voltamograma estacionario entre 0.055 y 0.88 V obtenido en estas condiciones. La mayor diferencia entre este voltamograma y el obtenido tras varios ciclos hasta 1.17 V (línea discontinua en la figura VI.9) viene dada por la amplitud del estado a 0.265 V. En la figura VI.6 B puede observarse que el máximo de corriente de éste último crece y su anchura disminuye progresivamente a medida el electrodo enfriado al aire se cicla a 50 mV.s⁻¹ entre 0.055 y 0.88 V. Esta evolución, que también se observa en las mismas condiciones tras la desorción del oxígeno adsorbido electroquímicamente, se produce más lentamente si el límite positivo del barrido de potenciales se sitúa a potenciales menos positivos que el utilizado en la figura VI.4B.

La evolución del estado a 0.265 V con el ciclado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ es similar a la descrita en la sección V.4.1.3 al describir la evolución del voltamograma de una superficie Pt(S)[n(111)x(100)] (con $n \geq 4$) perturbada por la adsorción térmica o electroquímica de oxígeno. En este caso, el desarrollo del estado a 0.255 V ha podido relacionarse claramente con la restauración del orden monodimensional de los escalones (100) presentes en la superficie. De forma similar, el desarrollo del estado a 0.265 V en el caso de Pt(100) puede asociarse a una reorganización, en dominios (100) estrechos, de los átomos desplazados por la adsorción de oxígeno.

Cabe remarcar que la presencia de impurezas en la disolución de H_2SO_4 0.5 M, identificable por un desplazamiento de parte de la carga de los picos de reducción a potenciales más negativos, impide el desarrollo del estado a 0.265 V. Este hecho hace de este último un criterio muy sensible sobre la limpieza de la interfase Pt(100)/disolución de ácido sulfúrico.

La integración de las curvas a y b de la figura VI.8 resulta en valores de carga total para cada uno de los estados de la superficie cuya similitud depende del límite inferior del rango de potenciales integrado. Los valores obtenidos entre 0.055 y 0.51 V son $287 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la curva a y $289 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la curva b. Estos valores disminuyen respectivamente a 264 y $258 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ si las curvas se integran entre 0.15 V 0.51 V, y a 259 y $245 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ si se hace entre 0.19 y 0.51 V. Como veremos a continuación, este último rango de potenciales permite separar claramente la contribución de las terrazas (100) de la de los sitios de escalón (111) existentes en una serie de superficies vecinales Pt(S)[n(100)x(111)].

Otra evidencia de la relación existente entre la dimensión de los dominios (100) y la distribución de los estados de adsorción en el voltamograma de Pt(100) en H_2SO_4 0.5 M, la proporciona la comparación de éste último con los obtenidos en las mismas condiciones con superficies que contienen terrazas (100) de diferente anchura. Esta comparación puede hacerse directamente en la figura VI.11, en la que se recogen los

voltamogramas obtenidos con Pt(100) y varias superficies Pt(2n-1,1,1). La orientación de éstas últimas coincide con la de una estructura superficial n(100)x(111). En todas las experiencias que se recogen en la figura VI.11, todas las superficies han sido enfriadas en H₂+Ar tras el tratamiento a la llama.

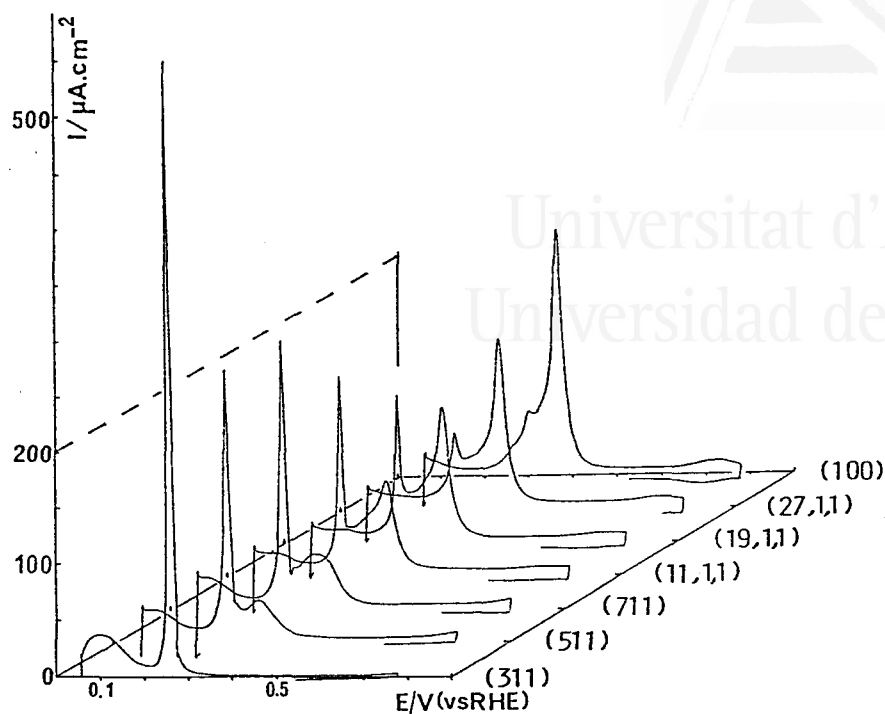
El efecto más evidente de la disminución de la anchura de las terrazas (100) sobre la forma de los voltamogramas de Pt(2n-1,1,1) es la disminución del estado que aparece a 0.365 V en el voltamograma de Pt(100). El potencial de este estado se mantiene constante para todas las superficies con n≥6 en las que todavía se observa un estado bien definido. Para las superficies con anchura de terraza nominal más corta, este estado se redondea al tiempo que su máximo de corriente se desplaza a potenciales menos positivos (0.325 V para Pt(511)). Para la superficie Pt(311) (n=2) este estado no existe, de acuerdo con la ausencia de orden bidimensional en los dominios (100) de una estructura 2(111)x(100) = 2(100)x(111).

La presencia de dominios (100) monodimensionales en Pt(311) puede relacionarse con la existencia en su voltamograma de un estado predominante a 0.265 V, similar al que aparece a 0.255-0.265 V en la serie de superficies Pt(S)[n(111)x(100)]. El desarrollo de este estado para una serie de superficies de estructura n(100)x(111) puede relacionarse con la disminución de las dimensiones de las terrazas (100) y el consiguiente aumento de la densidad de sitios (100) situados en los bordes de los mismos. Por otro lado, el aumento de la densidad de sitios de escalón (111) puede relacionarse con el aumento de la carga adsorbida a potenciales inferiores a 0.2 V. Sin embargo, llama la atención el hecho de que, salvo para Pt(311), la adsorción en esta zona de potenciales no da lugar a la aparición de un estado bien definido.

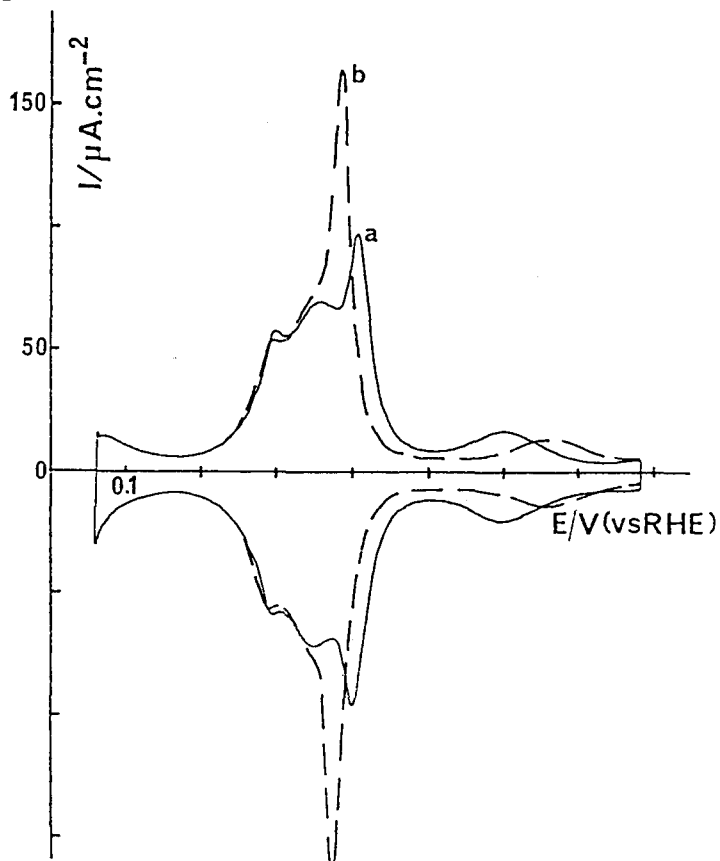
Una característica importante del comportamiento de las superficies Pt(2n-1,1,1) viene dada por el efecto de las condiciones de enfriamiento y del ciclado a 100 V/s sobre el voltamograma de estas superficies. La adsorción de oxígeno durante el enfriamiento al aire de todas las superficies estudiadas con n≥6 produce un voltamograma similar al de



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.11. Barrido positivo del voltamograma estacionario de superficies Pt(2n-1,1,1). H₂SO₄ 0.5 M. H₂+Ar.



VI.12. Voltamogramas de una superficie Pt(100) enfriada en H₂+Ar
a) H₂SO₄ 0.01 M; b) H₂SO₄ 0.1 M

Pt(100) en la figura VI.6B, siempre con un estado a 0.365 V menos desarrollado que el que aparece en la curva correspondiente en la figura VI.11. Este estado puede desarrollarse si la superficie enfriada al aire se cicla en H_2SO_4 0.5 M en las condiciones definidas para Pt(100) en este electrolito, mientras que el mismo tratamiento apenas altera la distribución de los estados de adsorción que se consigue directamente enfriando en H_2+Ar .

Este comportamiento da una idea sobre el límite inferior de las dimensiones de las terrazas (100) necesarias para que la adsorción térmica de oxígeno altere sensiblemente la estructura de las mismas. La ausencia de efecto importante para las superficies con $n = 3$ y 4 puede relacionarse con un efecto de la presencia de una densidad de escalones elevada.

La comparación de los voltamogramas de las superficies Pt(2n-1,1,1) con el voltamograma de tipo S_I para Pt(100) (figura VI.6B) permite concluir que la estructura superficial que da lugar a éste último posee dominios (100) cuyas dimensiones no sobrepasan las seis filas de átomos. Por su parte, los voltamogramas de tipo S_{II} representan un máximo desarrollo de los dominios bidimensionales (100). Es sobre este tipo de superficie sobre la que debe centrarse cualquier análisis cuantitativo de los estados de adsorción de Pt(100) con vistas a la determinación de la estructura, reconstruida o no, de los dominios bidimensionales.

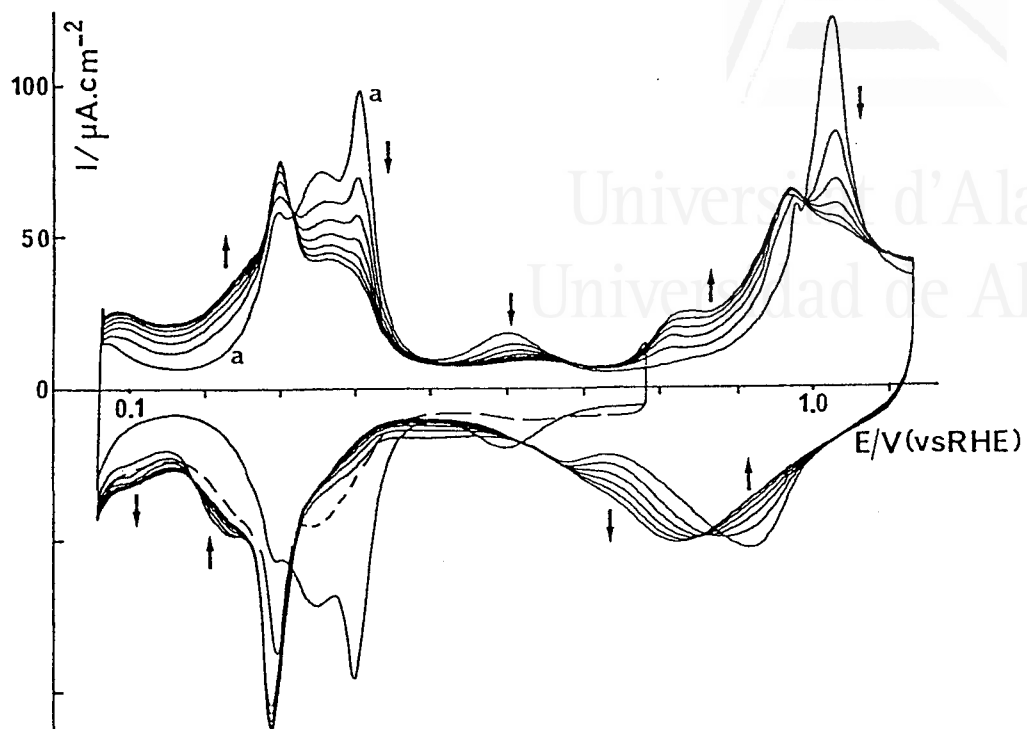
Si consideramos que la corriente medida a 0.51 V en la curva a de la figura VI.8 corresponde a la corriente de carga de la doble capa y asumimos que ésta última es constante entre 0.19 y 0.51 V, la contribución de este proceso a la carga medida en este rango de potenciales sería de $37 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Restando este valor a los $259 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ totales se obtiene un valor corregido de $222 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, ligeramente superior a los $209 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondientes a la saturación de una superficie Pt(100) (1x1).

VI.3.1.2. Disoluciones de H_2SO_4 0.1 y 0.01 M.

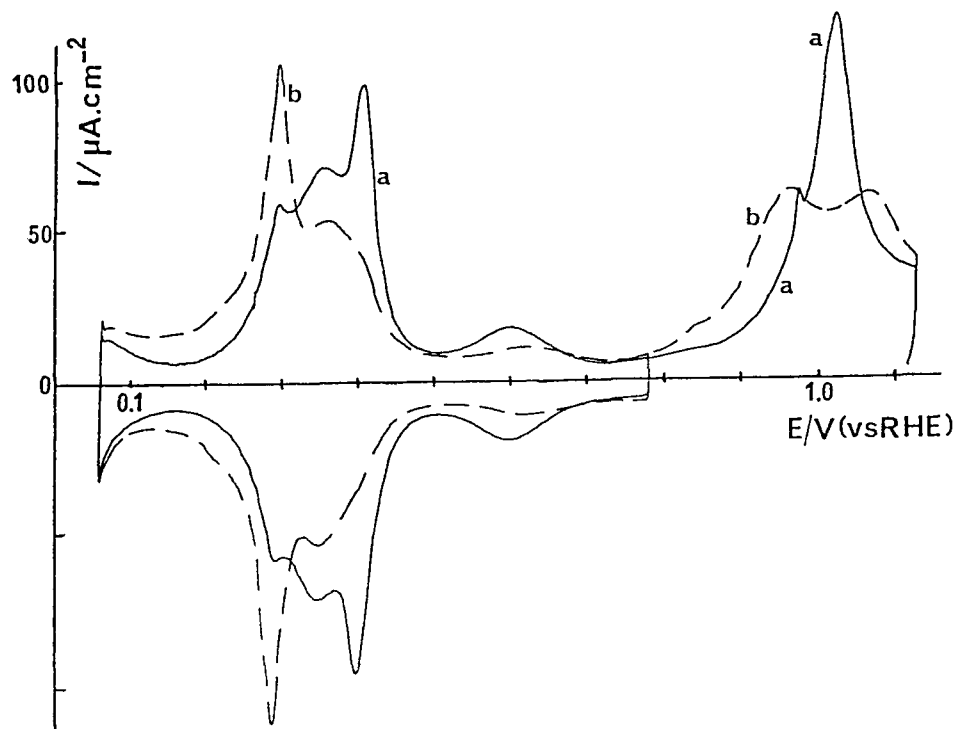
En la figura VI.12 se han representado los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.1 M (curva a) y 0.01 M (curva b) con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar . La comparación de estas curvas en la escala RHE permite apreciar directamente el efecto de la adsorción específica de los aniones bisulfato sobre los diferentes estados de adsorción. Debe tenerse en cuenta que el aumento del pH al disminuir la concentración de H_2SO_4 de 0.1 a 0.01 M, produce un desplazamiento de la escala RHE a potenciales absolutos más negativos. Este efecto se añade al de la disminución de la concentración en el seno de la disolución para disminuir la cantidad de aniones adsorbidos en la superficie a un potencial dado.

La disminución de la adsorción específica de los aniones bisulfato explica el desplazamiento a potenciales cada vez más positivos de parte de los estados de adsorción de hidrógeno que aparecían a 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M. El máximo de corriente de desorción de hidrógeno en los voltamogramas registrados en las disoluciones 0.1 y 0.01 M aparece respectivamente a 0.38 y 0.405 V. Las diferencias entre los voltamogramas representados en la figura VI.12 no alteran prácticamente el valor de la carga transferida entre 0.19 y 0.51 V. Esta última asciende a $267 \mu C.cm^{-2}$ en la disolución 0.1 M y $266 \mu C.cm^{-2}$ en la disolución 0.01 M, en ambos casos, sin corrección de la doble capa. Estos valores no son significativamente diferentes del obtenido en H_2SO_4 0.5 M, el cual oscila entre 260 y $265 \mu C.cm^{-2}$ según las experiencias.

Otro efecto importante de la dilución de la disolución de H_2SO_4 es el de un aumento importante de la adsorción entre 0.51 y 0.78 V. Un estado bien marcado aparece a 0.66 V en el voltamograma obtenido en 0.1 M, desplazándose a potenciales menos positivos en 0.01 M. Este estado parece en principio relacionado con el estado que aparece centrado a 0.71-0.72 V en H_2SO_4 0.5 M. Su desarrollo a medida que la concentración disminuye se produce con un aumento progresivo de la carga medida entre 0.055 y 0.74 V que pasa de $300 \mu C.cm^{-2}$ en la disolución 0.5 M, a 310 y $319 \mu C.cm^{-2}$ respectivamente en el caso de las disoluciones 0.1 y 0.01 M.



VI.13. Efecto del ciclado hasta 1.1 V en H_2SO_4 0.01 M sobre el voltamograma de una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (curva a).



VI.14. Voltamogramas en H_2SO_4 0.01 M de una superficie Pt(100) (a) enfriada en H_2+Ar ; (b) enfriada al aire.

Como veremos en la sección VI.3.2.1, estos valores se acercan a los obtenidos en una disolución HClO_4 0.1 M en el mismo rango de potenciales. Esta similitud se corresponde de hecho con una distribución de los estados de adsorción entre 0.055 y 0.78 V cada vez más parecida.

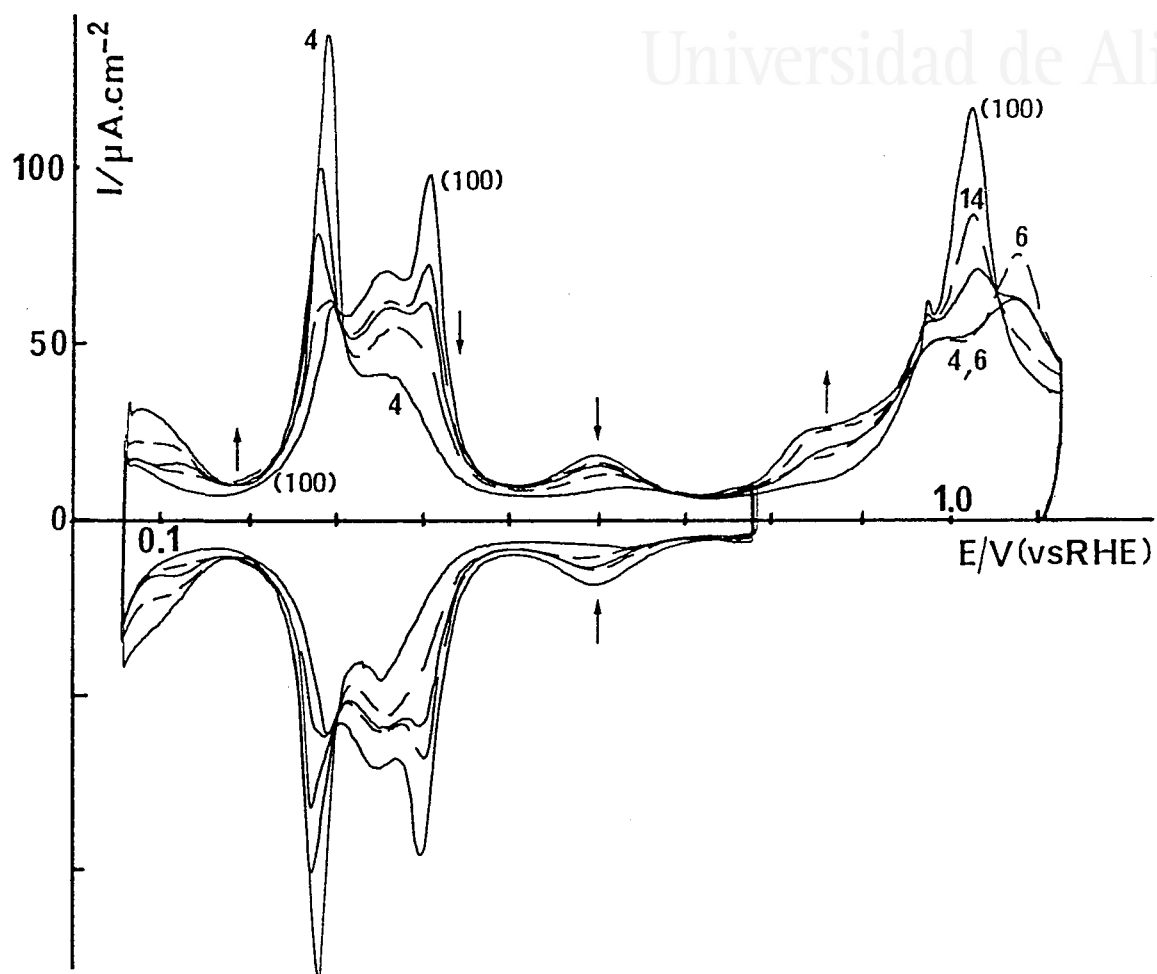
La naturaleza de las especies adsorbidas entre 0.19 y 0.74 V no puede establecerse solamente a partir de los datos que acabamos de presentar. La constancia de los valores de carga medidos entre 0.19 y 0.51 V y el desplazamiento de los estados de adsorción en este rango de potenciales sugieren que estos estados corresponden a la adsorción de hidrógeno tal y como se admite normalmente en el caso de la disolución H_2SO_4 0.5 M. Este rango de potenciales coincide además con la zona en la que EBERT et al.[58] observan la reducción de N_2O en una disolución H_2SO_4 0.1 M. En cuanto a los estados que aparecen a potenciales más positivos, el efecto de la concentración de H_2SO_4 sugiere que están relacionados con la adsorción de una especie aniónica, sea la propia adsorción de aniones o la de una especie oxigenada.

La relación entre la dimensión de los dominios bidimensionales de Pt(100) y los estados que se desarrollan al disminuir la concentración de ácido sulfúrico puede apreciarse claramente al seguir su evolución bajo el efecto de la adsorción de oxígeno. La experiencia recogida en la figura VI.13 permite observar el efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno sobre el voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.01 M. Todos los estados situados entre 0.33 y 0.73 V disminuyen a medida que aumenta el número de ciclos hasta 1.13 V. El mismo efecto de la adsorción de oxígeno puede observarse en la figura VI.14 al comparar los voltamogramas obtenidos con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (curva a) o al aire (curva b).

La figura VI.15 recoge los voltamogramas de Pt(100) y de una serie de superficies Pt(2n-1,1,1) en H_2SO_4 0.01 M. La evolución de los estados característicos de Pt(100) entre 0.05 y 0.78 V al disminuir el valor de n es cualitativamente similar a la que se observa en la figura VI.13 al aumentar el número de ciclos de adsorción-desorción de oxígeno. Esta similitud confirma la relación entre el comportamiento de Pt(100) en



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.15. Voltamogramas en H_2SO_4 0.01 M de superficies $\text{Pt}(2n-1,1,1)$ enfriadas en H_2+Ar . Los números representan los valores de n correspondientes.

ésta última figura y la disminución progresiva de las dimensiones de los dominios bidimensionales (100).

La extensión del barrido de positivo de potenciales hasta 1.12 V en las figuras VI.13 y VI.14 permite comprobar la existencia de diferencias importantes en el perfil de la corriente de adsorción de oxígeno sobre Pt(100) en H_2SO_4 0.01 M con respecto al obtenido en una disolución 0.5 M (figuras VI.7 y VI.8). Estas diferencias se centran en la existencia de un importante estado de adsorción de oxígeno situado a 1.020 V en el voltamograma de Pt(100) registrado en H_2SO_4 0.01 M. La desaparición de este estado bajo el efecto de la adsorción electroquímica (figura VI.13) o térmica (figura VI.14) de oxígeno indica su relación con el orden de la superficie. Esta relación se confirma en la figura VI.15 a partir del efecto de la anchura de la terraza de Pt(2n-1,1,1) sobre la forma del voltamograma en el primer barrido de potenciales entre 0.78 y 1.11 V.

En el caso de una disolución H_2SO_4 0.1 M, este pico aparece prácticamente al mismo potencial (1.025 V) pero su altura es significativamente menor a la observada en la disolución 0.01 M (90 frente a $120 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). En los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.05 M por MARKOVIC et al.[59] con una superficie Pt(100) enfriada en H_2 puede observarse un pico similar, situado a 0.72 V SCE y cuyo máximo de corriente es de aproximadamente $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Parece claro que la adsorción específica de aniones juega un papel determinante la primera adsorción electroquímica de oxígeno sobre Pt(100). Sin embargo, el hecho de que el estado característico de la disolución H_2SO_4 0.01 M aparezca a potenciales más positivos (1.02 V) que el del estado que se observa en el voltamograma de Pt(100) en H_2SO_4 0.5 M (0.985 V), no permite establecer una relación entre estos dos estados. Como veremos en la sección VI.3.2.1, el voltamograma de Pt(100) en HClO_4 0.1 M presenta un estado de adsorción a 1.025 V cuyo perfil es prácticamente superponible con el del obtenido en H_2SO_4 0.01 M. La coincidencia del voltamograma de Pt(100) en esta zona de potenciales contrasta con el claro efecto que la diferencia de adsorción específica en estos dos electrolitos tiene sobre el voltamograma entre 0.4 y 0.7 V.



IV.3.1.3. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

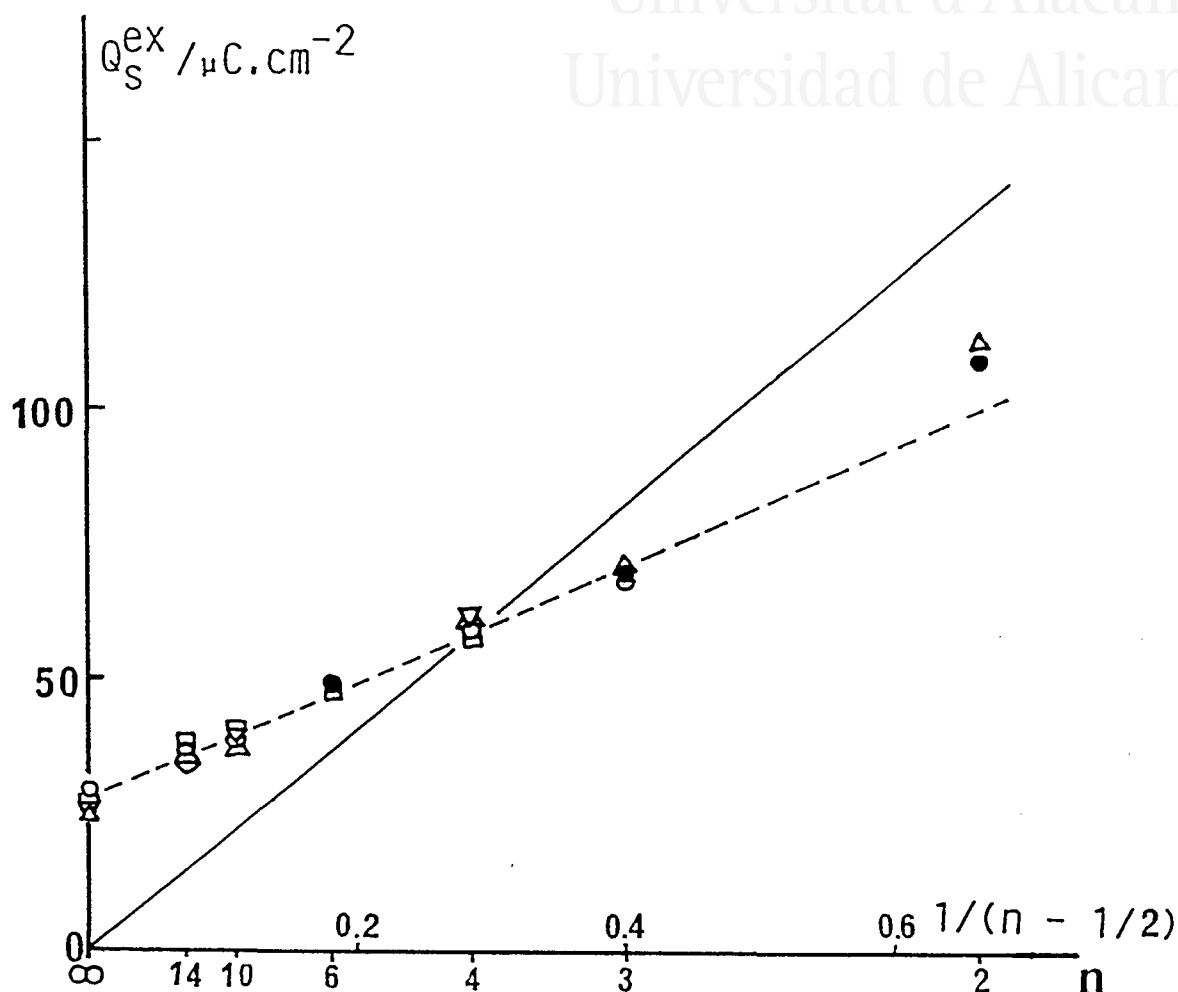
En esta sección presentaremos algunos resultados preliminares relativos al análisis cuantitativo de los voltamogramas de Pt(100) y Pt(2n-1,1,1) en disoluciones de H₂SO₄. Este análisis puede abordarse en principio de forma similar a los que se han presentado en los capítulos III y IV para las superficies vecinales de Pt(111).

Los voltamogramas considerados son los obtenidos con las superficies enfriadas en H₂+Ar, dado que con este tratamiento se consigue el máximo desarrollo de los estados a alto potencial para una orientación Pt(2n-1,1,1) dada. La evolución de los voltamogramas de las figuras VI.11 y VI.15 permiten la identificación de los estados de adsorción que están ligados respectivamente a los sitios de terraza y de escalón. A éstos últimos corresponderían los estados que se desarrollan entre 0.05 y 0.19 V a medida que el valor de n disminuye. A diferencia de lo que ocurriría con las superficies Pt(n,n,n-2) y Pt(n+1,n-1,n-1), esta contribución de los sitios de escalón no se encuentra superpuesta a la de los sitios de terraza. Esto hará que para determinar la población de estos estados sea necesario separarlos de la corriente de carga de la doble capa en este rango de potenciales. Por otro lado, la obtención para Pt(100) de un voltamograma en el que siempre existe una cierta cantidad de carga adsorbida a potenciales inferiores a 0.15 V indica la presencia de una cierta cantidad de defectos residuales que podrían existir también para el resto de las superficies Pt(2n-1,1,1) y cuya contribución aparecería mezclada con la de los sitios de escalón ordenados.

Integrando los estados situados entre 0.05 y 0.19 V se han obtenido los valores de carga Q_s^{ex} que se representan en la figura VI.16. Estos valores se han determinado en H₂SO₄ 0.5 M, 0.1 M y 0.01 M. En la misma figura se han representado los valores obtenidos en HClO₄ 0.1 M en el mismo rango de potenciales (ver sección VI.3.2.1.). Los valores de Q_s^{ex} obtenidos para cada superficie Pt(2n-1,1,1), y que incluyen la



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



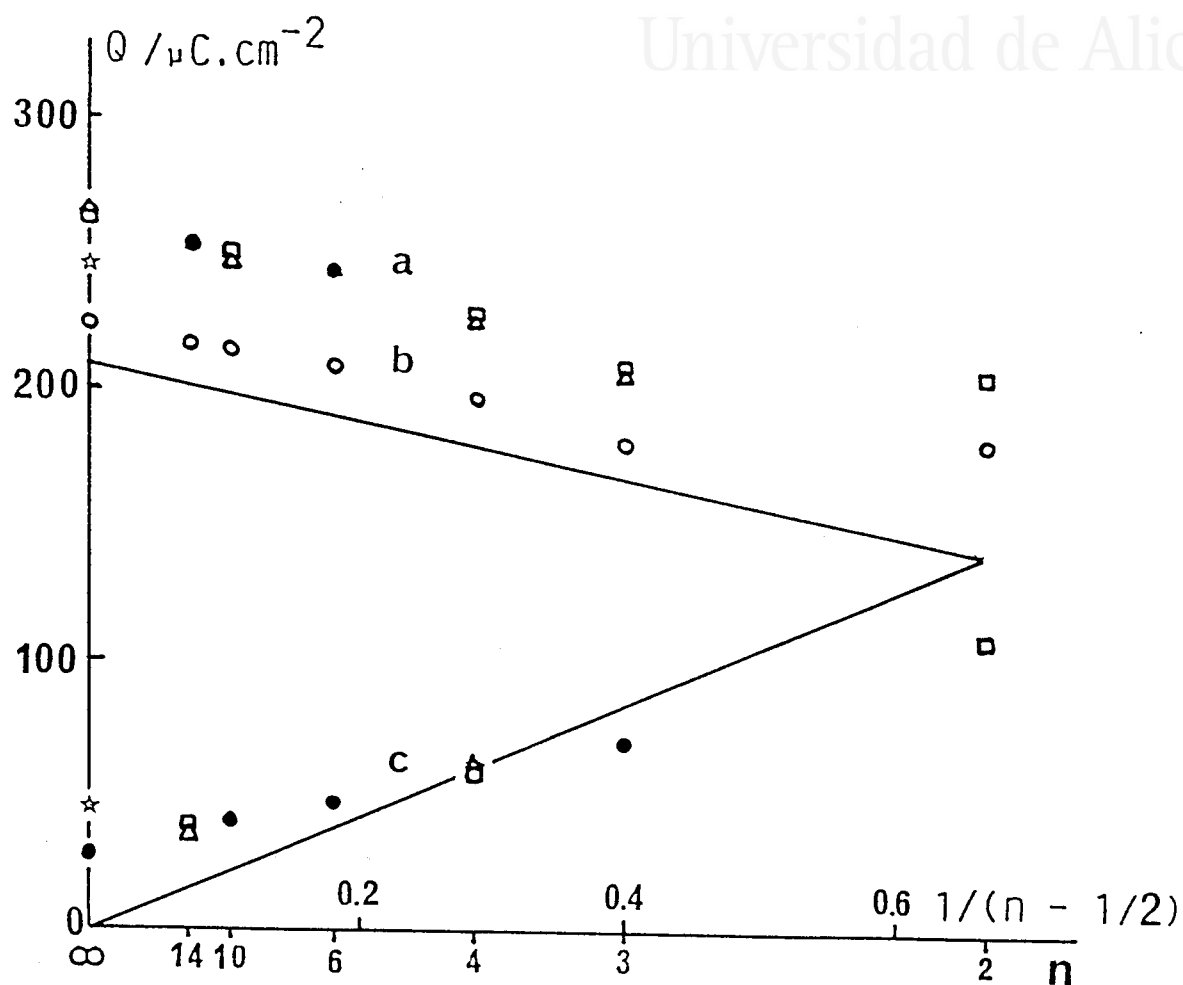
VI.16. Representación de la carga medida entre 0.055 y 0.19 V en los voltamogramas de superficies Pt(2n-1,1,1) enfriadas en H₂+Ar. (●) valores confundidos.

H₂SO₄: (□) 0.5 M; (▽) 0.1 M; (○) 0.01 M; (△) HClO₄ 0.1 M

La línea continua representa los valores correspondientes al modelo de esferas duras de Pt(S)[n(111)x(100)] mientras que la línea discontinua representa el ajuste los valores experimentales (no corregidos) para las superficies de n=3



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.17. Representación de las densidades de carga medidas en los voltamogramas de superficies $\text{Pt}(2n-1,1,1)$ enfriadas en H_2+Ar .

a, b) cargas asociadas a los sitios de terraza (0.19-0.51 V), antes (a) y después (b) de la corrección de la contribución de la doble capa.

c) cargas asociadas a los sitios de escalón (0.05-0.19 V) H_2SO_4 0.5 M (Δ , \circ) y 0.1 M (\square); valores confundidos (\bullet) (\star) valores obtenidos con Pt(100) enfriada al aire.

contribución de la corriente de doble capa entre 0.05 y 0.19 V, apenas varían con la concentración de H_2SO_4 , siendo además prácticamente idénticos a los obtenidos en $HClO_4$ 0.1 M. Este comportamiento indica que nos encontramos de nuevo ante una propiedad intrínseca a estas superficies.

Los valores obtenidos para las superficies con $n \geq 3$ se alinean en una recta (línea discontinua en la figura VI.16) cuya pendiente es de $108 \mu C \cdot cm^{-2}$. Este valor es prácticamente la mitad del que correspondería, según la relación VI.2, a la saturación en hidrógeno de los sitios (111) de una superficie $Pt(S)[n(100)x(111)]$ y que asciende a $209 \mu C \cdot cm^{-2}$. Si consideráramos que la ordenada en el origen en la figura VI.16 equivale a una constante para todas las superficies (que incluye la contribución de la doble y, posiblemente, la de una cierta densidad de defectos superficiales) y esta constante se restara de los valores de Q_s^{ex} , todos los valores obtenidos serían inferiores a los valores de Q_s correspondientes (línea continua en la figura VI.16).

Parece, por lo tanto, que no todos los sitios de escalón (111) se saturan en el rango de potenciales , 0.05-0.19 V, que antecede a la reacción de evolución de hidrógeno. El valor de la pendiente experimental sugiere que en estas condiciones el porcentaje de sitios saturados sea la mitad. Este resultado puede estar relacionado con la ausencia de un estado bien definido entre 0.05 y 0.19 V. En el caso de $Pt(311)$, en el que la corriente en esta zona de potenciales presenta un máximo bien marcado, los valores experimentales son mayores. Debe recordarse que cuando esta orientación se analizó dentro de la serie $Pt(S)[n(111)x(100)]$, la integración de la carga total entre 0.05 y 0.78 V, de la que se restaba la contribución de los sitios (100) representada por el estado a 0.265 V en H_2SO_4 0.5 M, daba cuenta de la totalidad de los sitios (111) existentes en una estructura $2(111)x(100) = 2(100)x(111)$.

El análisis de la población de los estados correspondientes a los sitios (100) de terraza se ha realizado a partir de los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 y 0.1 M. Los valores de carga experimental

(no corregidos de la contribución de la doble capa) obtenidos entre 0.15 y 0.51 V, Q_t^{ex} , se han representado en la curva a de la figura VI.17. Los valores obtenidos para las dos concentraciones de H_2SO_4 estudiadas son prácticamente los mismos, disminuyendo a medida que lo hace el valor de n correspondiente. El ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales en a para las superficies con $n \geq 4$ da una recta de pendiente $-113 \mu C.cm^{-2}$, no muy lejana de los $-105 \mu C.cm^{-2}$ de la relación (VI.3) (línea continua en VI.17). Si se tuviera en cuenta en el ajuste el valor obtenido con Pt(511) ($n=3$) la pendiente sería de $-138 \mu C.cm^{-2}$.

La cuestión más problemática en el análisis de los valores de Q_t^{ex} es la de la corrección de la doble capa. Si se admitiera que esta coincida con la diferencia entre la ordenada en el origen del ajuste de Q_t^{ex} y el valor de Q_t para Pt(100) ($263-209 \mu C.cm^{-2}$), el valor obtenido sería de $54 \mu C.cm^{-2}$. Este valor equivale a una capacidad media de $170 \mu F.cm^{-2}$, mucho mayor que la que se deduce de la corriente medida a 0.19 o 0.51 V en el voltamograma de Pt(100) ($120 \mu F.cm^{-2}$) y que disminuye significativamente al disminuir la anchura de las terrazas ($100 \mu F.cm^{-2}$ para Pt(711) ($n=4$)).

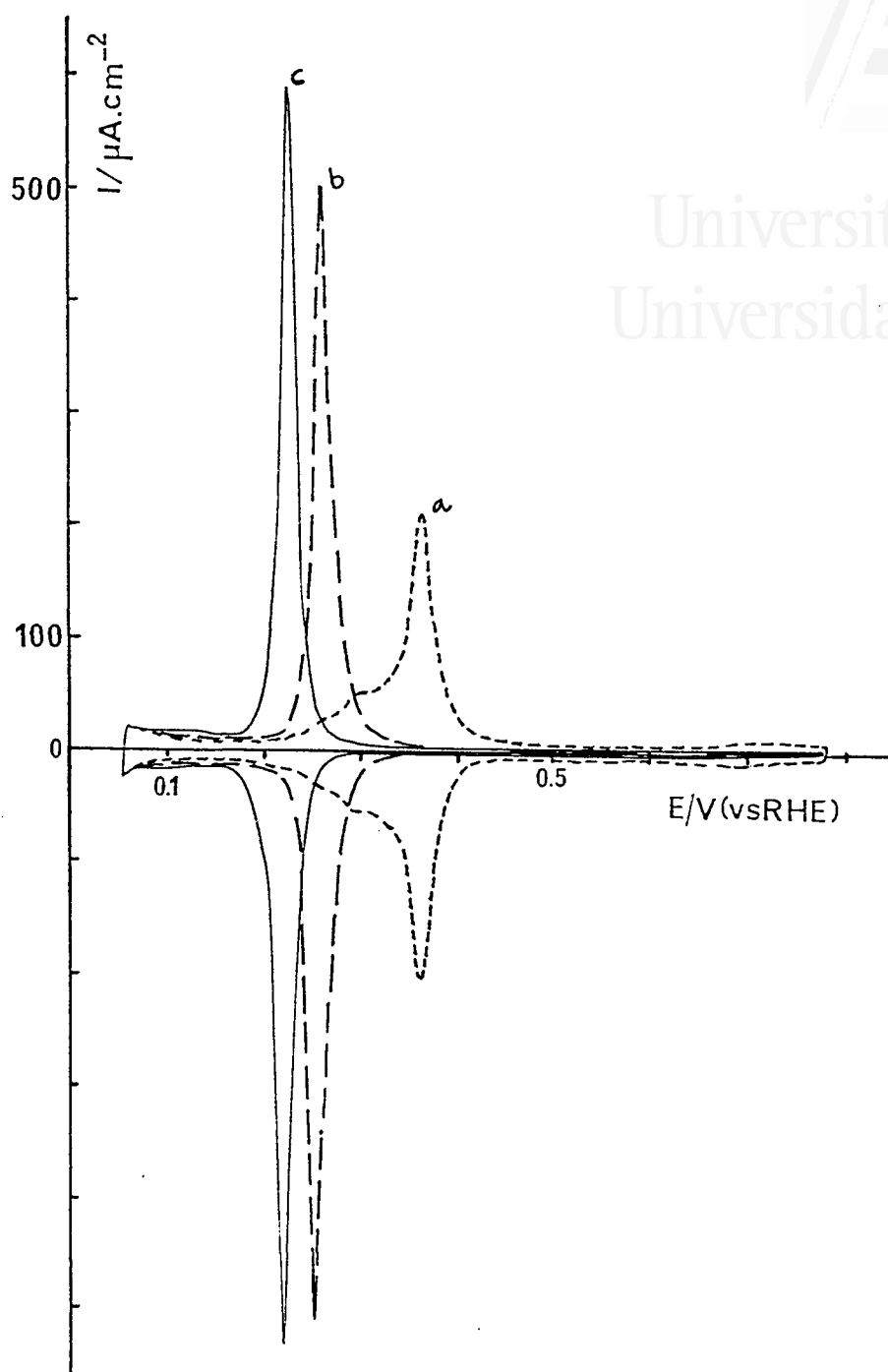
Admitiendo que estos últimos valores (medidos a partir de la corriente a 0.51 V) representarían la verdadera capacidad de la doble capa, los valores de carga corregidos para las experiencias en H_2SO_4 0.5 M serían los que se representan en la curva b de la figura VI.17. La pendiente de la recta definida por los valores de las superficies con $n \geq 4$ es $-96 \mu C.cm^{-2}$, encontrándose todo por encima de la línea continua que representa la relación (VI.3). Mientras que en el caso de Pt(100) podría admitirse la existencia de una estructura algo más densa (aproximadamente 5-7%) que la (1x1) para explicar la obtención de valores superiores a $210 \mu C.cm^{-2}$, parece menos probable que el mismo origen se pudiera dar a los excesos de carga que se obtienen para las superficies con terrazas de 3 o 4 filas de átomos.

A partir de los resultados que acabamos de presentar puede concluirse que la carga medida entre 0.19 y 0.51 V varía aproximadamente de la misma manera que lo haría la carga correspondiente a la saturación

en hidrógeno de los sitios (100) de una estructura Pt(S)[n(100)x(111)]. Resulta más complicado sin embargo el poder determinar la densidad de sitios (100) a partir de estas cargas dada las indeterminaciones que hemos discutido a la hora de corregir la doble capa. Esto se añade a la aparente no saturación de los sitios de escalón para no poder caracterizar totalmente la estructura Pt(S)[n(100)x(111)] a partir de los datos electroquímicos que hemos presentado en esta sección.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.13. Voltamogramas en una disolución H_2SO_4 0.5 M + x KCl de una superficie Pt(100) enfriada en H_2 +Ar.

a (---) x = 0 ; b (—) x = 0.001 M ;

c (····) x = 0.1 M.

VI.3.1.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en H_2SO_4 0.5 M.

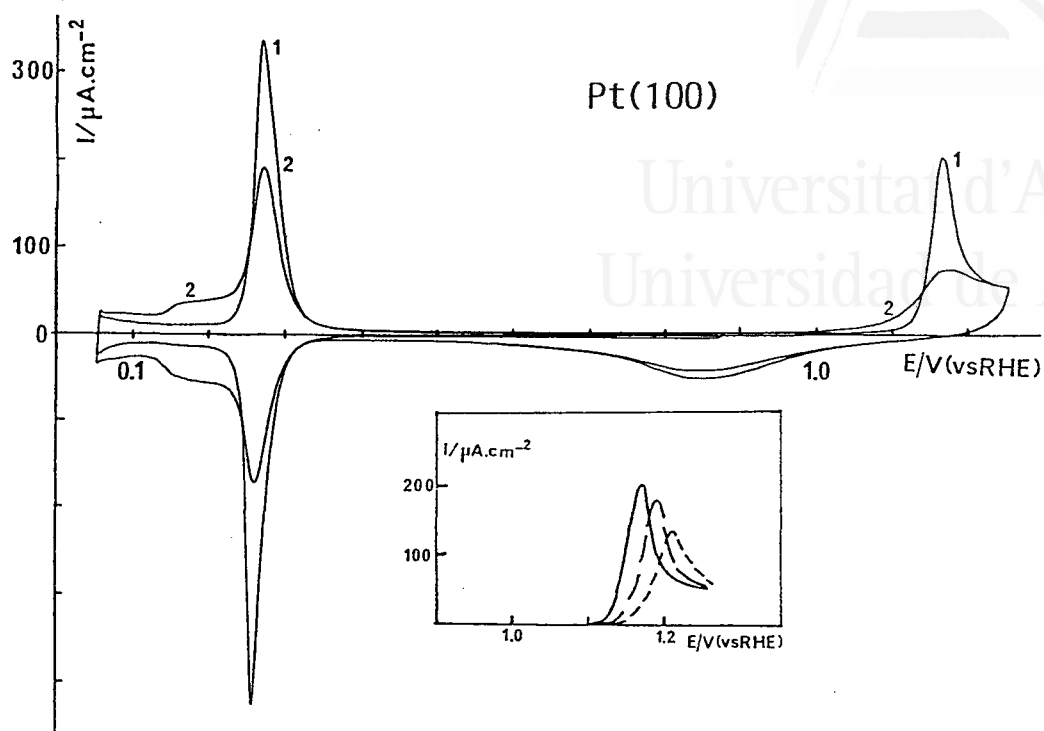
VI.3.1.4.1. EFECTO DE LA ADICION DE KCl.

En la figura VI.18 se ha representado el voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (curva a) así como los obtenidos, con las mismas condiciones de enfriamiento, al añadir KCl a la disolución en una concentración 10^{-3} M (curva b) y 10^{-1} M (curva c). El fenómeno más significativo que puede observarse en la figura VI.18 es un progresivo desplazamiento a potenciales menos positivos de los estado de adsorción a medida que aumenta la concentración de KCl. El estado que aparece a 0.365 V en la disolución sin cloruros se desplaza a 0.225 V cuando la concentración de éstos últimos es 0.1 M. Este efecto es consistente con una adsorción específica de los aniones cloruro mayor que la de los aniones bisulfato.

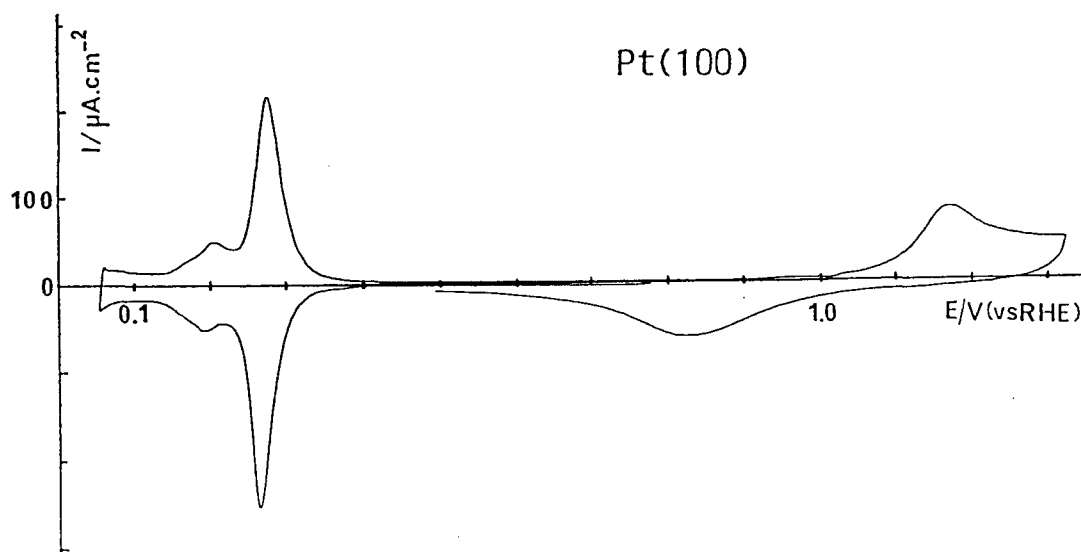
Es interesante remarcar que para todas las concentraciones de KCl estudiadas (entre 10^{-4} y 10^{-1} M) se observa un único estado de adsorción en la zona de potenciales entre 0.15 y 0.5 V. Esta situación cambia cuando se adsorbe oxígeno sobre la superficie Pt(100). En las figuras VI.19 y 20 se ilustra el efecto de la adsorción electroquímica (figura VI.19) o térmica (figura VI.20 B) de oxígeno sobre el comportamiento de Pt(100) en una disolución que contiene 10^{-4} M de KCl en H_2SO_4 0.5 M. La curva 1 de la figura VI.19, correspondiente al voltamograma estacionario entre 0.055 y 0.88 V de la superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar , se caracteriza por la presencia de un único estado de adsorción centrado a 0.27 V. La curva 2, obtenida tras aumentar el límite positivo del barrido de potenciales hasta 1.25 V, presenta una importante disminución de este estado a 0.27 V así como la aparición de una importante densidad de carga correspondiente a la adsorción a potenciales menos positivos.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



VI.19. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M + x KCl M de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$. 1,2) $x = 10^{-4}$ M. El recuadro muestra el efecto de la concentración en KCl sobre la adsorción de oxígeno sobre la superficie (—) $x = 10^{-4}$ M ; (— —) $x = 10^{-3}$ M ; (- - -) $x = 10^{-2}$ M.



VI.20. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M + KCl 10^{-1} M de una superficie Pt(100) enfriada al aire.

Las diferencias entre las curvas 1 y 2 de la figura VI.19, atribuible al efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno sobre la estructura de la superficie Pt(100), son similares a las existentes entre el voltamograma de la superficie enfriada en H_2+Ar y el de la superficie Pt(100) enfriada al aire (figura VI.20).

Las figuras VI.19 y 20 muestran también que las diferencias entre los voltamogramas obtenidos en una disolución H_2SO_4 0.5 M + x KCl ($10^{-4} M \leq x \leq 10^{-1} M$) con una superficie Pt(100), según se haya adsorbido oxígeno o no sobre ella, se extienden también a la zona de potenciales superiores a 1.0 V. La superficie enfriada en H_2+Ar presenta en la curva 1 de la figura VI.19 un estado de adsorción centrado a 1.18 V cuya amplitud decrece considerablemente en el segundo ciclo hasta 1.25 V (curva 2). El perfil de la corriente de oxidación obtenida en estas últimas condiciones es prácticamente superponible al obtenido en el primer ciclo hasta 1.25 V con una superficie enfriada al aire (figura VI.20). Este comportamiento es similar para todas las concentraciones de KCl estudiadas con la sólo diferencia de que el estado de oxidación característico de la superficie enfriada en H_2+Ar aparece a potenciales más positivos y su amplitud disminuye al aumentar la concentración de iones cloruro aumenta (ver recuadro de la figura VI.19). Este hecho es consistente con su asignación a un estado de adsorción de oxígeno y con un aumento de la adsorción competitiva de iones cloruro al aumentar la concentración de KCl.

Resulta evidente a partir de los voltamogramas representados en las figuras VI.19 y 20 que el desarrollo de este estado de adsorción de oxígeno depende fuertemente del orden bidimensional de la superficie Pt(100).

El aspecto más significativo en la evolución de los voltamogramas de Pt(100) a medida que la concentración de iones cloruro aumenta (figura VI.18) viene dada por la variación de la población de los estados de adsorción entre 0.055 y 0.50 V. En la tabla que se presenta a continuación se han recogido los valores de densidad de carga medidos en esta zona de potenciales con concentraciones de KCl entre 0 y 0.1 M. Las

densidades de carga no corregidas de la contribución de la doble capa se han determinado para dos límites inferiores diferentes (Q_I para 0.15 V y Q_{III} para 0.055 V) y un mismo límite superior, 0.50 V. Un tercer grupo de valores, Q_{II} , se han obtenidos a partir de los valores de Q_I restándoles la carga correspondiente a la corriente de carga de la doble capa suponiendo que esta coincide con la de la línea definida por ambos lados de la base del pico.

$[Cl^-] / M$	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$Q_I / \mu C.cm^{-2}$	264	299	299	306	301
$Q_{II} / "$	219	256	256	261	258
$Q_{III} / "$	288	321	326	335	332

La característica común de estas tres series de valores es el aumento brusco de aproximadamente $35 \mu C.cm^{-2}$ que aparece al añadir una pequeña cantidad de iones cloruro (a partir de $10^{-4} M$) a la disolución H_2SO_4 0.5 M. Al aumentar la concentración de iones cloruro de 10^{-4} a $10^{-1} M$, la desviación media de $Q_i(x) - Q_i(x=0)$ es de apenas $3.5 \mu C.cm^{-2}$ para Q_I y $2.5 \mu C.cm^{-2}$ para Q_{II} . Esta última serie de valores se ha obtenido tras una corrección de doble capa que sitúa entre 43 y 45 $\mu C.cm^{-2}$ para todas las disoluciones entre 0 y 0.1 M KCl.

La variación de los valores de Q_{III} (entre 321 y 335 $\mu C.cm^{-2}$) está relacionada con el aumento de la corriente que se observa entre 0.18 y 0.05 V a medida que la concentración de iones cloruro aumenta. Este comportamiento puede deberse a la existencia de una cierta contribución de carga debida a la adsorción de cloruros y que en este caso se localizaría a potenciales inferiores al del estado de adsorción principal que se observa en la figura VI.18. La forma de éste último indica por otro lado que la adsorción-desorción de aniones se produce de forma reversible en un rango de potenciales muy estrecho en el que se alcanza la saturación de la superficie. Esta saturación, que provocaría una disminución brusca de la capacidad diferencial de la interfase, es

probablemente la responsable de la disminución de la corriente a potenciales superiores a 0.3 V con respecto a la que se observa más allá de 0.5 V en H_2SO_4 0.5 M.

El valor medio de los valores de Q_{II} , que, en las condiciones de tratamiento de la superficie utilizadas (H_2+Ar), representa el total de especies adsorbidas sobre los dominios bidimensionales (100), es de $258 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este valor excede en un 23% a la carga correspondiente a la saturación en hidrógeno de una estructura $\text{Pt}(100)(1\times 1)$. Dos posibles explicaciones pueden darse al origen de este exceso de carga. La más inmediata es que éste último provenga de una transferencia de carga entre los iones cloruro adsorbidos y la superficie $\text{Pt}(100)$, la cual mantendría la estructura (1x1) que se le supone en H_2SO_4 0.5 M. Esta hipótesis contrasta con el hecho de que las cargas experimentales apenas varíen con la concentración en disolución de los iones cloruro cuando ésta se hace aumentar en un factor 10^3 . Este hecho implicaría que la superficie alcanza la saturación en iones cloruro a partir de 10^{-4} M mientras que la evolución de los voltamogramas en la figura VI.12 indica claramente que las condiciones de adsorción de iones sobre la superficie varían gradualmente con la concentración de KCl en la disolución.

Evidentemente, para poder confirmar este último punto y poder decir, por lo tanto, que las diferencias de cargas en la tabla anterior no provienen de una transferencia de carga sobre los aniones cloruros adsorbidos, sería necesario disponer de medidas directas de la concentración superficial de éstos últimos. Sin embargo, y como discutiremos más adelante, el hecho de que aniones diferentes tengan un comportamiento similar al que hemos descrito en esta sección para los iones cloruro representa una indicación adicional en este sentido.

Descartada provisionalmente la adsorción de aniones como posible responsable de parte de la carga medida en los voltamogramas de la figura VI.18, la única especie presente en el sistema que puede sufrir un proceso de transferencia de carga con la superficie sería el átomo de hidrógeno adsorbido. En este caso, los valores sensiblemente superiores a $209 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ significarían un aumento de la densidad superficial de

sitios de adsorción de hidrógeno con respecto a la existente sobre una superficie Pt(100)(1x1). El valor experimental de $258 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ es consistente con la densidad superficial de átomos de platino que existe en la estructura Pt(100)_{hex}, la cual representa la estructura estable en vacío de una superficie Pt(100) limpia [1]. Evidentemente, debería explicarse entonces porqué la saturación de la superficie en hidrógeno no revierte la estructura hexagonal en una estructura (1x1) tal y como ocurre cuando el recubrimiento en hidrógeno adsorbido en fase gaseosa supera un determinado valor [15,28,29].

La probabilidad de que la estructura hexagonal de Pt(100), o, en general, una estructura más densa que la (1x1), exista en la interfase Pt(100)/disolución y su posible estabilización como efecto de la adsorción específica de los iones cloruro, entre otros aniones fuertemente adsorbidos, serán abordadas de nuevo al discutir el resto de los resultados obtenidos con Pt(100) en disoluciones de H_2SO_4 y HClO_4 .

VI.3.1.4.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

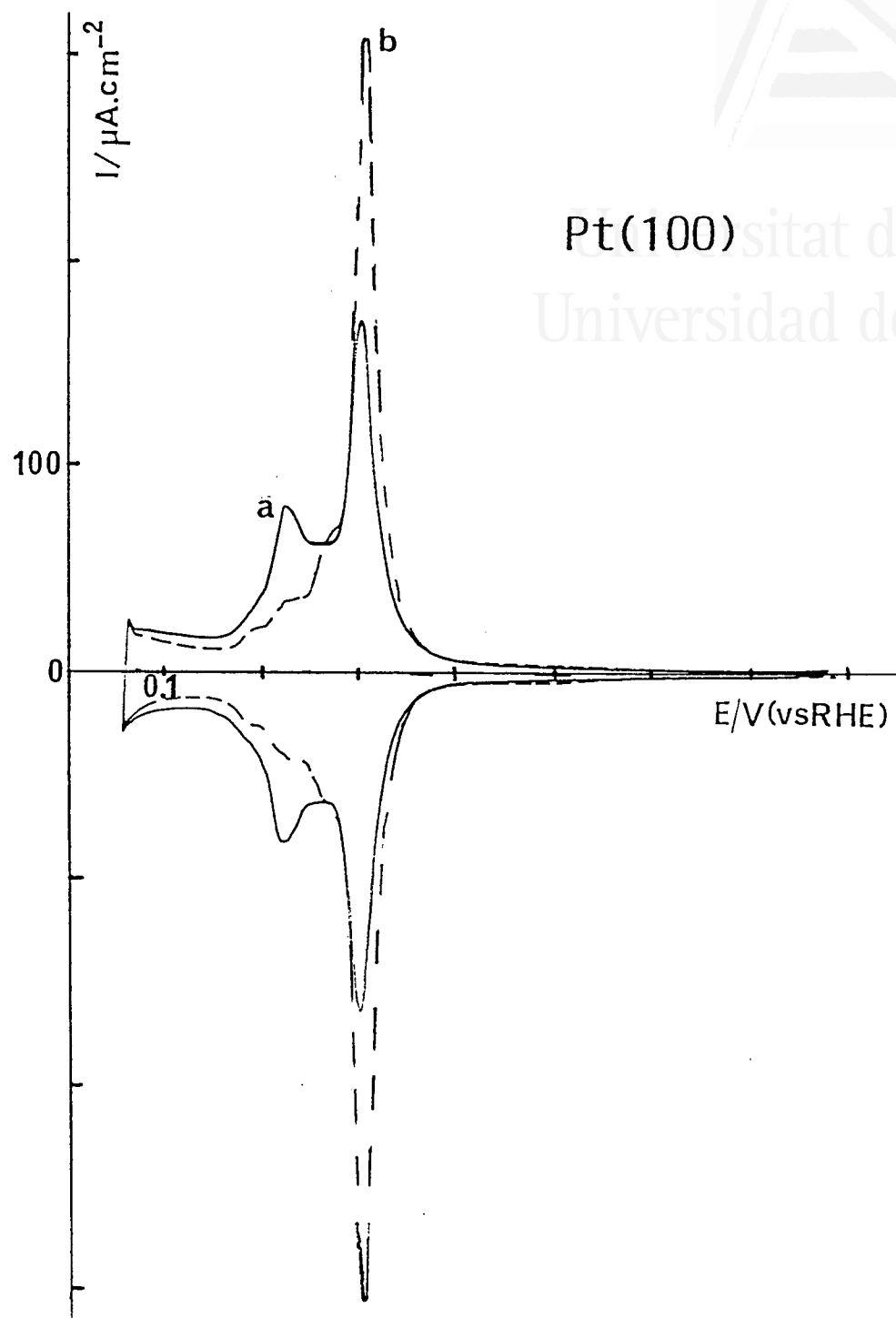
En un trabajo anterior [54] se ha demostrado que la adición de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a una disolución H_2SO_4 0.5 M modificaba los estados de adsorción del voltamograma de Pt(100) de forma similar a como se muestra en la figura VI.12 en el caso de la adición de KCl. En ambos casos, el desplazamiento de los estados de adsorción de hidrógeno a potenciales menos positivos está acompañado por un aumento de la población de los mismos. La densidad de carga experimental que se obtenía cuando la disolución de ácido sulfúrico se hacía 0.1 M en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ era cercana a la que correspondería a la saturación en hidrógeno de una estructura $\text{Pt}(100)_{\text{hex}}$ [54].

Las experiencias presentadas en la ref.[54] estaban realizadas con superficies Pt(100) enfriadas al aire tras el tratamiento térmico. En esta sección queremos solamente determinar el efecto de las condiciones de enfriamiento de Pt(100) sobre las características de los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M. La figura VI.21 recoge voltamogramas obtenidos en esta disolución con superficies enfriadas al aire y templadas a diferente temperatura. El voltamograma de la curva a corresponde a la superficie templada a 200-300 °C mientras que la curva b representa el voltamograma obtenido cuando la superficie se temple a una temperatura superior a 500°C. El perfil de este último voltamograma es muy similar a la presentada en la fig.3 de la ref.[54].

Las mayores diferencias entre las curvas a y b de la figura VI.21 se centran en el desarrollo del estado de adsorción centrado a 0.305 V y en la población de los estados situados a potenciales menos positivos. Un máximo desarrollo del estado a 0.305 V se obtiene cuando la superficie enfria en H_2+Ar (curva b de la figura VI.22). En estas condiciones, la adsorción a potenciales inferiores al de este estado se limita a un estado residual que aparece a 0.225 V. La similitud entre el efecto de las condiciones de enfriamiento sobre los voltamogramas de las figuras 21 y 22 y el ya descrito en H_2SO_4 0.5 M + x KCl (ver sección



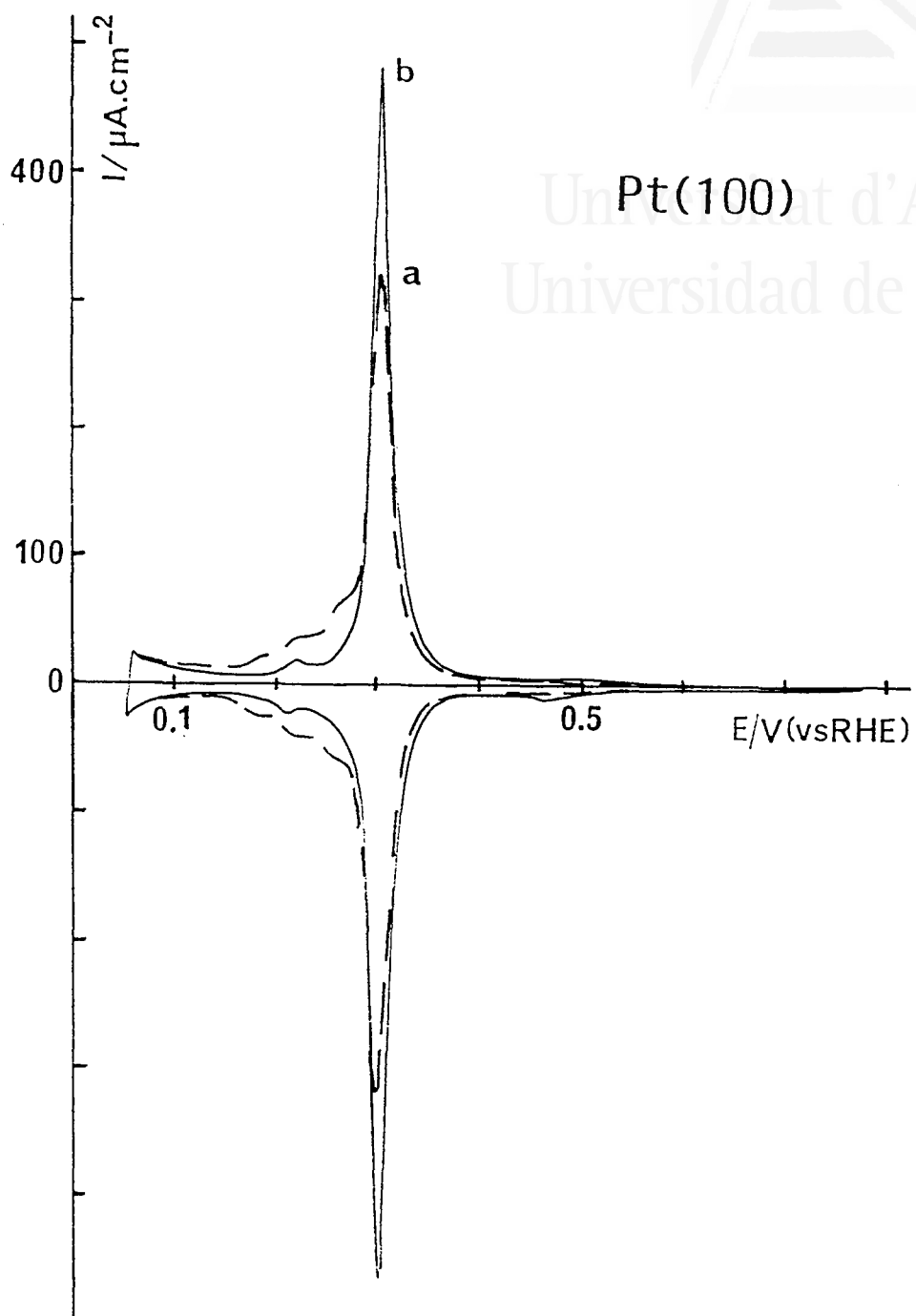
Pt(100) sítat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.21. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M de una superficie Pt(100) enfriada al aire.
temperatura de templado : a) 200-300 °C ; b) $T > 500$ °C



Pt(100)
Universidad de Alicante



VI.22. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M de una superficie Pt(100)

a) mismas condiciones que en la curva (b) de VI.21.

b) superficie enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$

VI.3.1.4.1) indica que el mismo está relacionado con la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico de la superficie.

Igual que ocurre en disoluciones de H_2SO_4 , el desarrollo de los estados situados a un potencial más positivo corresponde a un aumento de las dimensiones de los dominios (100), mayores en el caso de la superficie enfriada en H_2+Ar . El valor de la densidad de carga experimental en este caso, medida entre 0.19 y 0.51 V, y sin corrección de doble capa, es de $296 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Al igual que ocurre en las disoluciones de contienen KCl, este valor es significativamente mayor que el obtenido en H_2SO_4 0.5 M en las mismas condiciones de enfriamiento de la superficie. En la curva b de la figura VI.22, la contribución de la doble capa, considerada como equivalente a la corriente medida en los extremos del rango de potenciales integrado y supuesta constante a lo largo del mismo, es de $42 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y conduce a un valor corregido de $254 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, cercano al obtenido en [54].

El efecto de la concentración de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sobre los voltamogramas obtenidos con Pt(100) enfriado en H_2+Ar queda fuera de los límites de este trabajo. En el caso de las superficies enfriadas al aire se había observado un aumento gradual de la población de los estados de adsorción a medida que lo hacía la concentración de la solución en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [54]. La relación entre este resultado y la dimensión de los dominios (100) obtenidos con el enfriamiento al aire de la superficie viene apuntada por resultados recientes obtenidos en HClO_4 0.1 M + x $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con superficies enfriadas en H_2+Ar [60]. En estas condiciones se han obtenido valores de carga experimental prácticamente constantes para todas las concentraciones de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entre 10^{-4} y 10^{-1} M. Este resultado sugiere de nuevo que, para una superficie con dominios bidimensionales (100) bien ordenados, la densidad de carga transferida entre 0.15 y 0.5 V en presencia de aniones fuertemente adsorbidos, como lo son los provenientes del ácido oxálico, no contiene contribuciones debidas a la descarga parcial de éstos últimos. Esta conclusión implica la existencia de una estructura superficial de Pt(100) más densa que la existente en H_2SO_4 0.5 M.



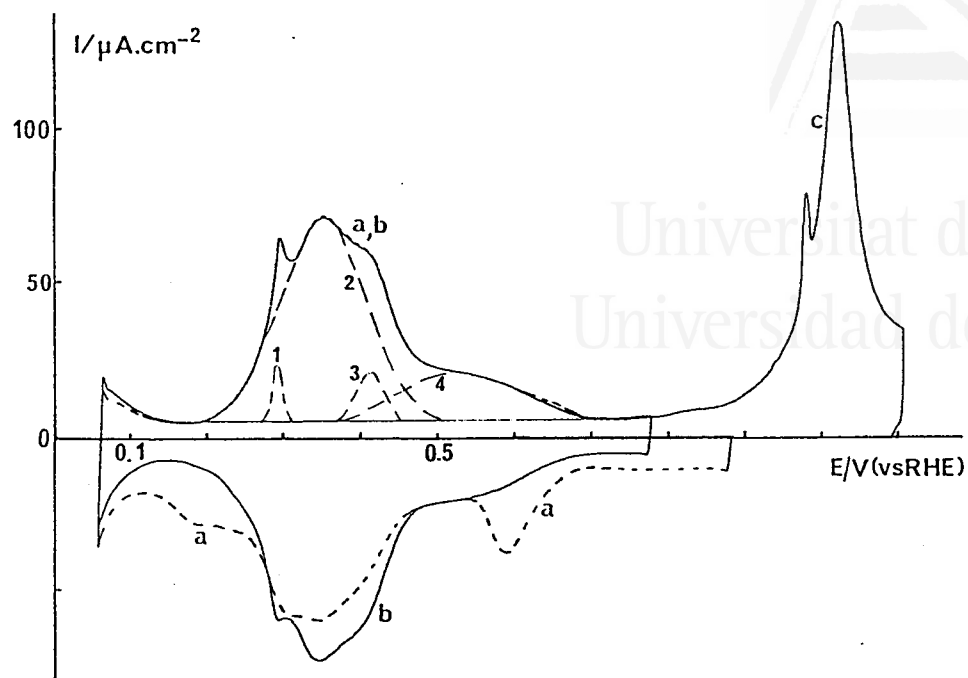
VI.3.2. RESULTADOS EN MEDIO PERCLORICO.

VI.3.2.1. Disoluciones HClO_4 0.1 y 0.01 M.

Los voltamogramas obtenidos en una disolución HClO_4 0.1 M con una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$ se recogen en la figura VI.23. La curva a incluye el primer barrido negativo tras establecer el contacto con la disolución a 0.89 V así como el subsiguiente barrido positivo entre 0.055 y 0.78 V. Este último contiene ya la distribución estacionaria de los estados de adsorción (curva b) que se mantiene siempre que el límite superior del barrido de potenciales permanezca por debajo de la zona de adsorción de oxígeno.

El primer barrido negativo tras el tratamiento térmico presenta características similares al obtenido en H_2SO_4 0.5 M al utilizar las mismas condiciones de enfriamiento del electrodo (figura VI.6A). Por un lado, y a diferencia de lo que se observaba con una superficie Pt(100) templada a alta temperatura con agua saturada en H_2 [53], no se detecta la desorción de oxígeno térmico entre 0.89 y 0.67 V. En segundo lugar, se observa la aparición de un pico de reducción a 0.59 V, similar al observado en H_2SO_4 0.5 M y cuyas características se han discutido anteriormente.

El voltamograma estacionario de la figura VI.23 contiene principalmente un estado de adsorción centrado 0.355 V, con un hombro a 0.41 V, y un estado ancho que se extiende hasta 0.7 V. Además se detecta la presencia de un estado residual a 0.295 V y la adsorción de una pequeña cantidad de hidrógeno a potenciales inferiores a 0.2 V. La posición y la importancia relativa de los diferentes estados entre 0.15 y 0.73 V puede apreciarse claramente en la deconvolución gráfica del voltamograma que se presenta en trazos discontinuos en la misma figura. La mayor diferencia entre este tipo de voltamograma y los obtenidos anteriormente con Pt(100) [53] (ver figura VI.27 para comparar con el



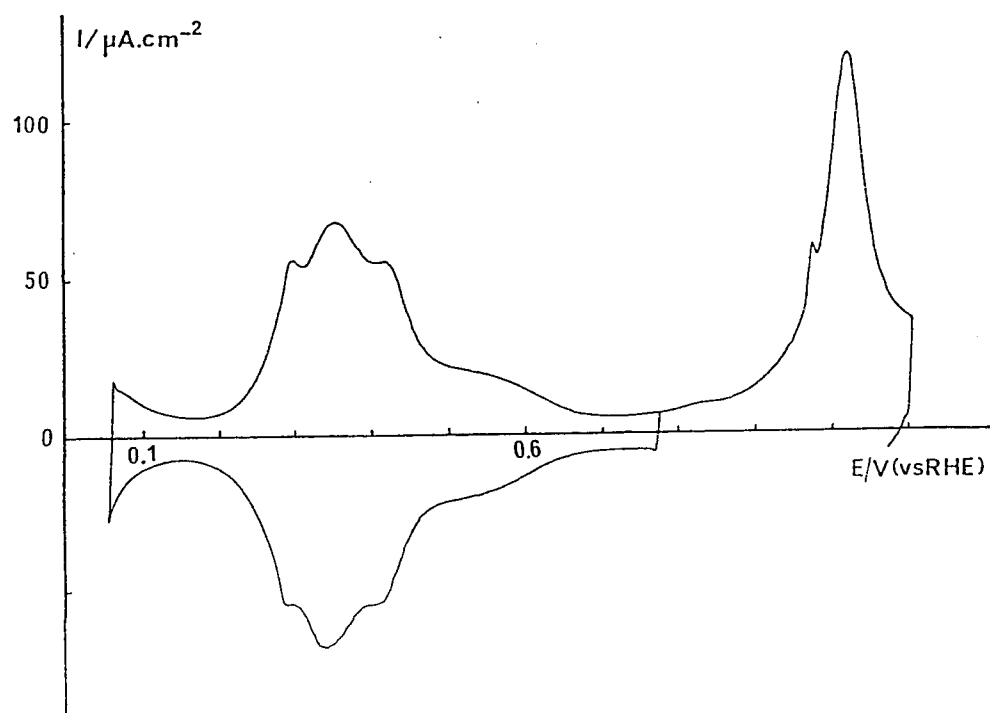
VI.23. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

a) primer ciclo tras el tratamiento a la llama.

b) segundo ciclo entre 0.05 y 0.78 V (estacionario)

c) extensión del barrido positivo de potenciales hasta 1.1 V.

1-4) (---) deconvolución gráfica de los estados 0.15-0.73 V



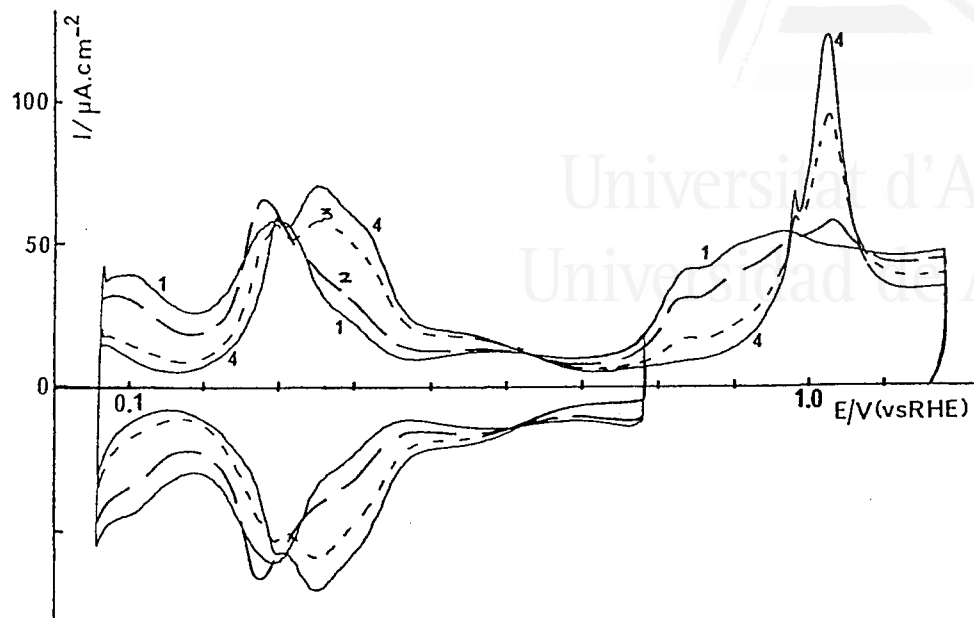
VI.24. Voltamogramas en HClO_4 0.01 M de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

voltamograma obtenido con la superficie enfriada al aire), se centra en el desarrollo de los estados de adsorción a alto potencial. Este y otras diferencias que describiremos a continuación pueden asociarse en principio con la cantidad de oxígeno adsorbida en cada caso durante el tratamiento térmico del electrodo.

Partiendo del voltamograma estacionario de la curva b en la figura VI.23, una extensión del barrido positivo de potenciales hasta 1.1 V (curva c) permite constatar la existencia de un pico de adsorción de oxígeno bien marcado a 1.025 V precedido de un pequeño pico agudo a 0.98 V. Es remarcable la similitud del voltamograma obtenido en el primer barrido positivo entre 0.8 y 1.2 V con el obtenido en H_2SO_4 0.01 M en condiciones similares (curva a de la figura VI.14). En HClO_4 0.1 M un pico similar, pero menos desarrollado, había sido observado anteriormente por PALAIKIS et al. [61] con una superficie Pt(100) preparada con el método de sustitución I-CO.

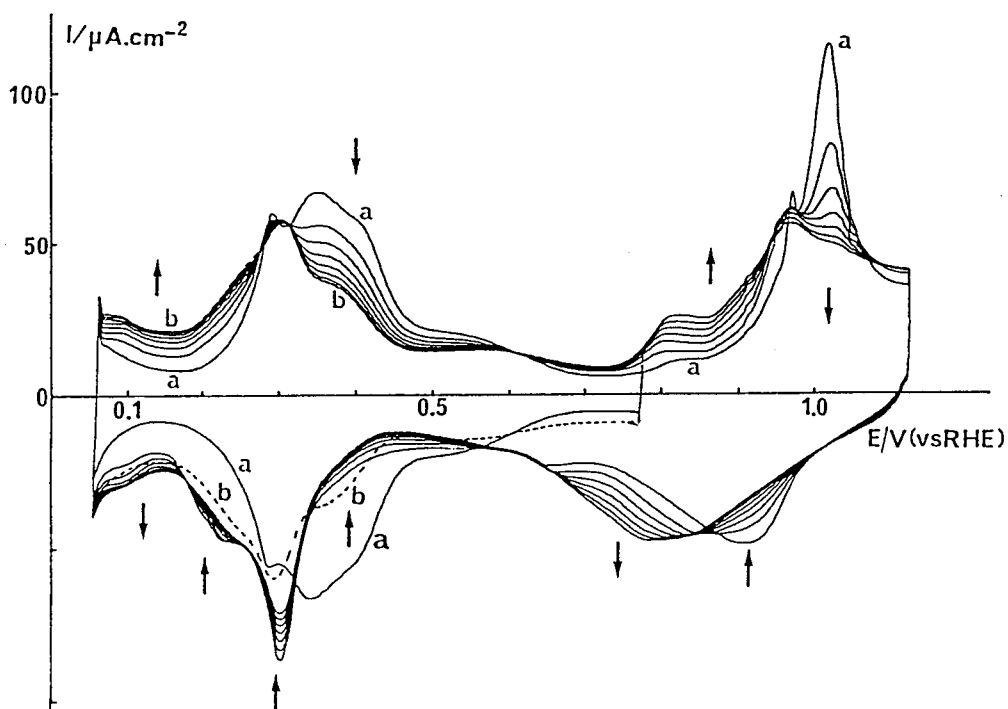
En la figura VI.24 se ha representado el voltamograma obtenido en HClO_4 0.01 M con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar . La forma y la distribución de los estados de adsorción que aparecen en este voltamograma son prácticamente idénticas a las del obtenido en HClO_4 0.1 M. Este hecho, que indica la consecución de las propiedades de adsorción intrínsecas de la superficie Pt(100), confirma además la no adsorción de los iones perclorato sobre la misma.

Los voltamogramas presentados en las figuras VI.23 y 24 presentan una distribución de estados de adsorción que no había sido observada anteriormente con una superficie Pt(100) en este electrolito, al menos con la misma amplitud para los estados a alto potencial. Si aceptamos que el orden de la estructura cristalina superficial de Pt(100) viene determinada por la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico, los voltamogramas de las figuras VI.23 y VI.24 pueden relacionarse con la existencia de una superficie Pt(100) bien ordenada, es decir, con una mínima cantidad de defectos superficiales y con un máximo desarrollo de las dimensiones de los dominios bidimensionales (100). Esta conclusión, que podría aceptarse de entrada a partir de los



VI.25. Evolución durante el recocido del voltamograma en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(100) recién preparada. Enfriamiento en $\text{H}_2 + \text{Ar}$ tras cada etapa.

- 1) superficie descontaminada térmicamente.
- 2,3) tras dos calentamientos consecutivos a 500-600 °C.
- 4) tras un primer calentamiento a 1200 °C.



VI.26. Evolución del voltamograma en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$ (curva a) y ciclada hasta 1.12 V (ver flechas).

- b) estado de la superficie tras el séptimo ciclo hasta 1.12 V

resultados obtenidos en H_2SO_4 , puede deducirse también a partir de los resultados adicionales que se presentan en las figuras VI.25-29.

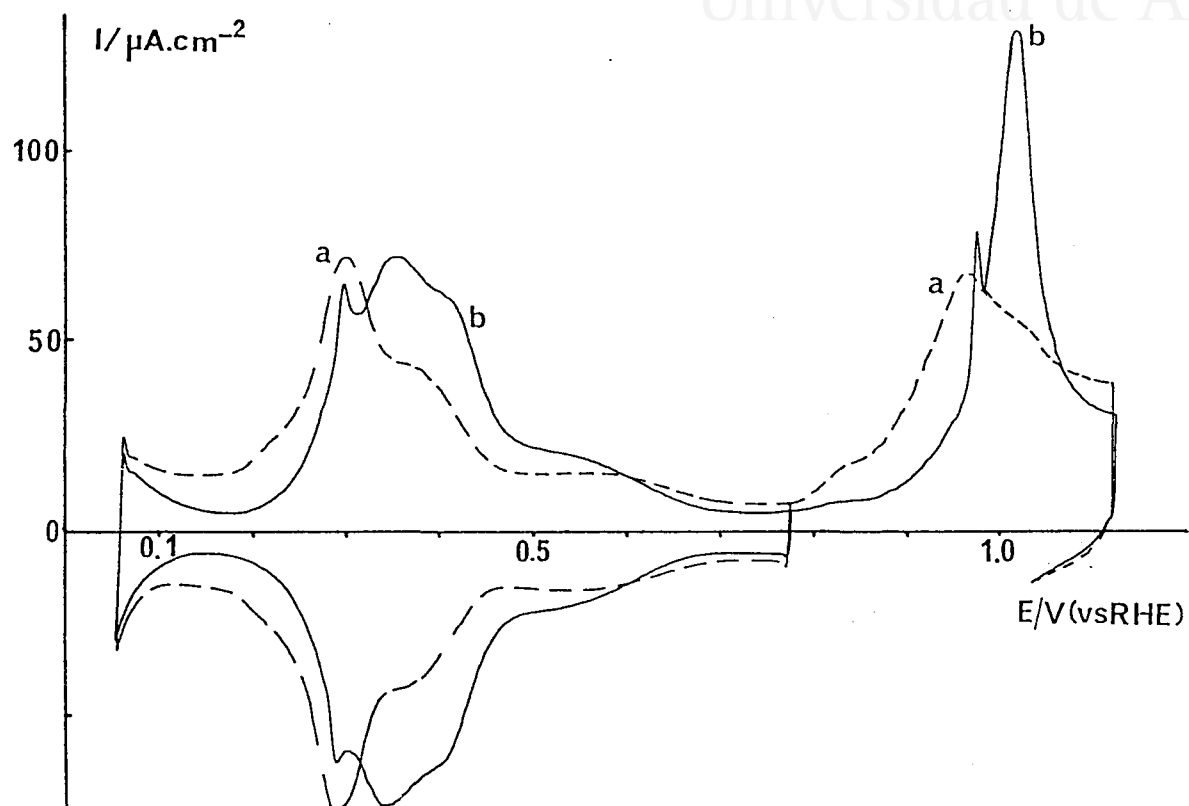
La figura VI.25 recoge una experiencia paralela a la presentada en la figura VI.7B. Las curvas de 1 a 4 recogen la evolución del voltamograma obtenido en HClO_4 0.1 M tras cada una de las etapas de un recocado secuencial de una superficie Pt(100) recién preparada. La curva 1 corresponde a la superficie descontaminada térmicamente mientras que la curva 4, que coincide prácticamente con las curvas b y c de la figura VI.23, se obtiene tras un primer recocado de varios segundos a 1200-1300 °C. Esta curva, así como las intermedias en la figura VI.25, se han obtenido enfriando el electrodo en H_2+Ar . La reorganización de la capa perturbada por el pulido mecánico de la superficie produce una evolución clara de los estados de adsorción. Todos los estados cuya población disminuye durante este proceso pueden relacionarse con la adsorción sobre los defectos superficiales que desaparecen paulatinamente a medida que la superficie Pt(100) se acerca a la estructura de equilibrio correspondiente al electrolito y condiciones de enfriamiento utilizados.

La evolución del voltamograma de Pt(100) en la figura VI.25, que representa la reorganización de una superficie Pt(100) perturbada, es la inversa a la que se observa cuando la superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar se somete a varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno. En la figura VI.26 se recoge esta evolución cuando el límite superior del barrido de potenciales se aumenta de 0.78 V (curva a) a 1.12 V. Seis o siete ciclos en este rango de potenciales hacen desaparecer completamente el estado de adsorción de oxígeno a 1.025 V al mismo tiempo que la población de los estados situados entre 0.35 y 0.6 V disminuye drásticamente y aumenta la de los estados que aparecen a potenciales menos positivos.

Comparando las figuras VI.25 y 26, y teniendo en cuenta los resultados, citados anteriormente, del análisis LEED realizado por WAGNER y ROSS [56], la evolución de los voltamogramas en la fig.VI.26 puede relacionarse con la perturbación progresiva de la superficie inducida por la adsorción-desorción repetida de oxígeno. La



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

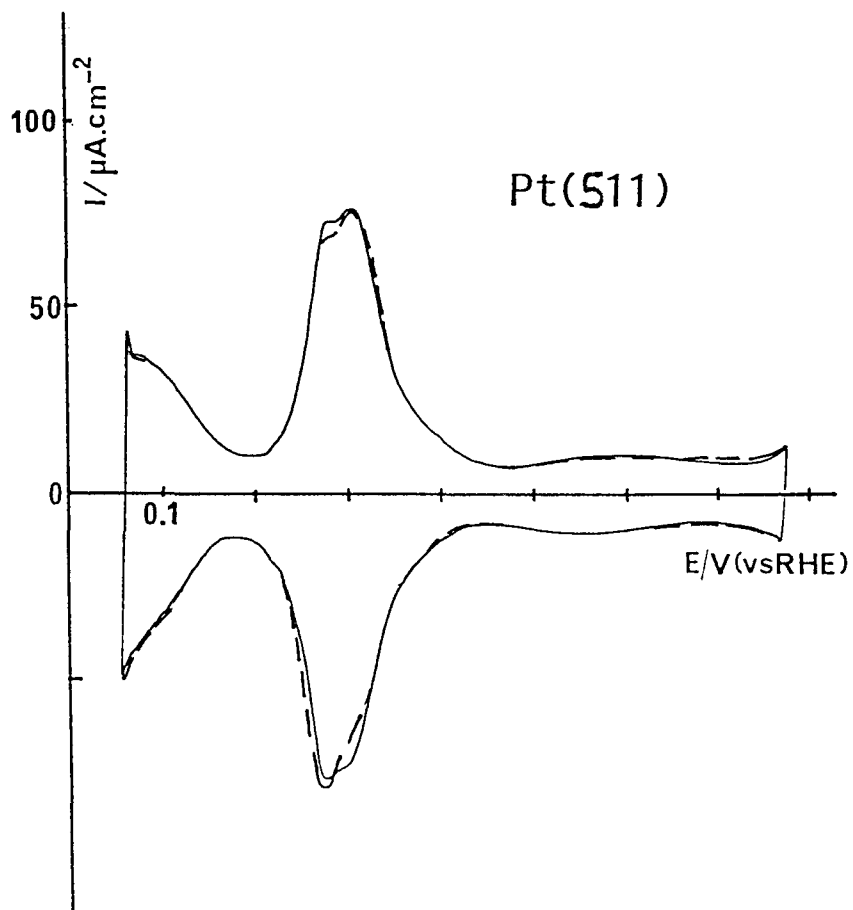
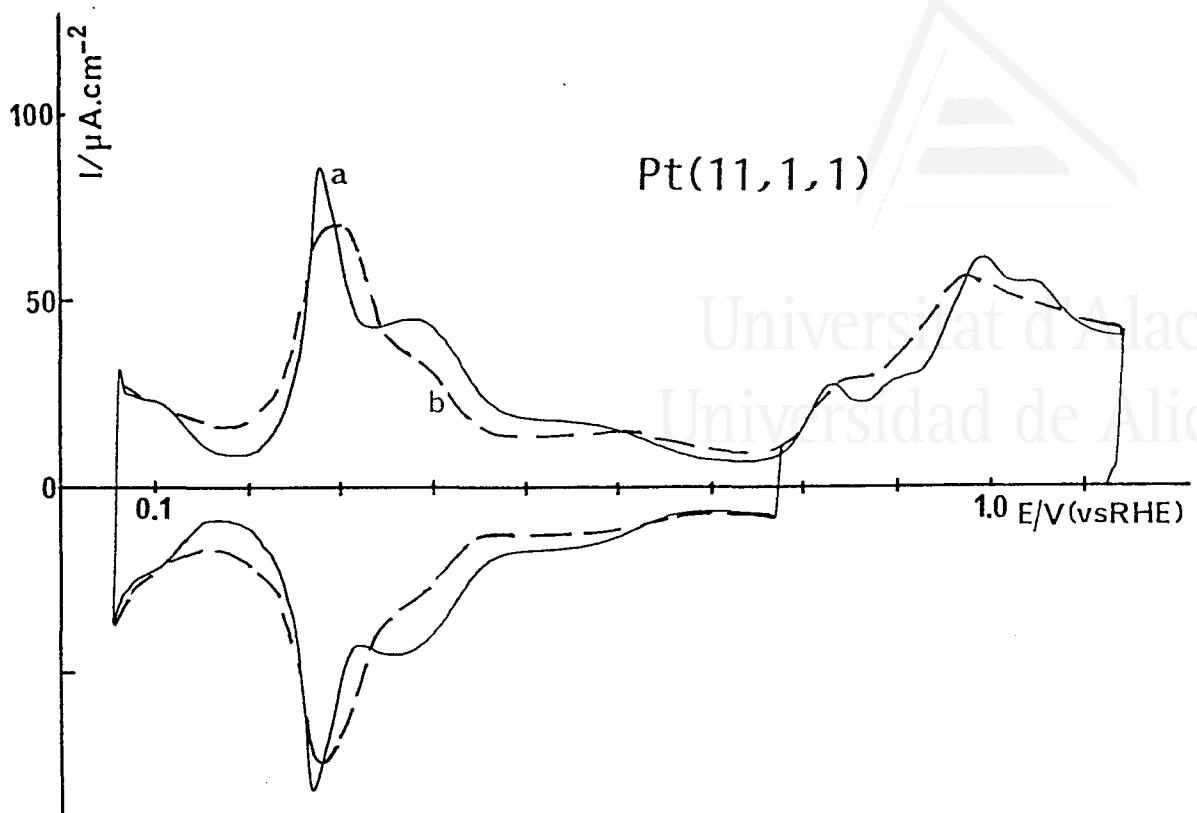


VI.27. Voltamogramas en HClO₄ 0.1 M de una superficie Pt(100) :
a) enfriada al aire ; b) enfriada en H₂+Ar.

interpretación del cambio en la distribución de los estados de adsorción sería la misma que la expuesta en la sección anterior en el caso de las disoluciones de H_2SO_4 . El aumento de la cantidad de hidrógeno adsorbido a potenciales inferiores a 0.2 V puede relacionarse con una mayor densidad de defectos superficiales. Estos últimos serían al mismo tiempo los responsables del aumento de la adsorción de oxígeno entre 0.8 y 1.0 V. La disminución de las dimensiones de los dominios bidimensionales (100) puede seguirse a partir de la disminución de la población de los estados situados entre 0.15 y 0.73 V. El valor de la densidad de carga medida en este rango de potenciales y no corregida de la contribución de la doble capa, pasa de $320 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para el estado inicial de la superficie (curva a de la figura VI.18) a $285 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el voltamograma estacionario obtenido entre 0.055 y 0.78 V tras el séptimo ciclo de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.1 V (curva b).

Al igual que ocurre en medio sulfúrico, el voltamograma que se obtiene tras varios ciclos de adsorción-desorción electroquímica de oxígeno aplicados a la superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (curva b de la figura VI.26), es muy parecido al que se obtiene directamente dejándola enfriar al aire tras el tratamiento a la llama (curva a de la figura VI.27). Este tipo de curva había sido obtenido anteriormente al utilizar estas condiciones de preparación de la superficie [53,62]. La aparición de un pico de reducción a 0.755 V en el primer barrido negativo había sido asociado a la desorción del oxígeno adsorbido térmicamente [53]. Es interesante señalar que el efecto de la adsorción de este oxígeno térmico sobre el conjunto de los estados de adsorción-desorción de Pt(100) en HClO_4 0.1 M es mayor que el observado tras la reducción de la misma cantidad de oxígeno ($227 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) adsorbido electroquímicamente tras el primer ciclo hasta 1.1 V en la figura VI.26.

Otro aspecto interesante a señalar es el hecho de que si se deja que la adsorción térmica de oxígeno tenga lugar (enfriando al aire el electrodo y protegiéndolo con agua en equilibrio con aire) se obtiene siempre un voltamograma como el de la curva a en la figura VI.27 incluso si parte, o todo, el oxígeno adsorbido se reduce introduciendo el



VI.28-29. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M de Pt(11,1,1) ($n=6$) y Pt(511) ($n=3$).

a (—) H_2+Ar ; b (- - -) aire.

electrodo (frío) en agua saturada en H_2 . Este comportamiento prueba que las condiciones de enfriamiento utilizada para obtener el voltamograma de la curva b de la figura VI.27, evitan realmente la adsorción de oxígeno sobre la superficie.

Como hemos señalado anteriormente, las condiciones de enfriamiento de una superficie Pt(100) tratada a la llama tienen un efecto similar sobre las distribuciones de los estados de adsorción obtenidos con esta orientación en $HClO_4$ 0.1 M y en distintas concentraciones de H_2SO_4 . En todos los casos, el enfriamiento de la superficie en H_2+Ar desarrolla estados de adsorción a alto potencial que son muy sensibles al efecto que la adsorción-desorción de oxígeno tiene sobre la estructura superficial.

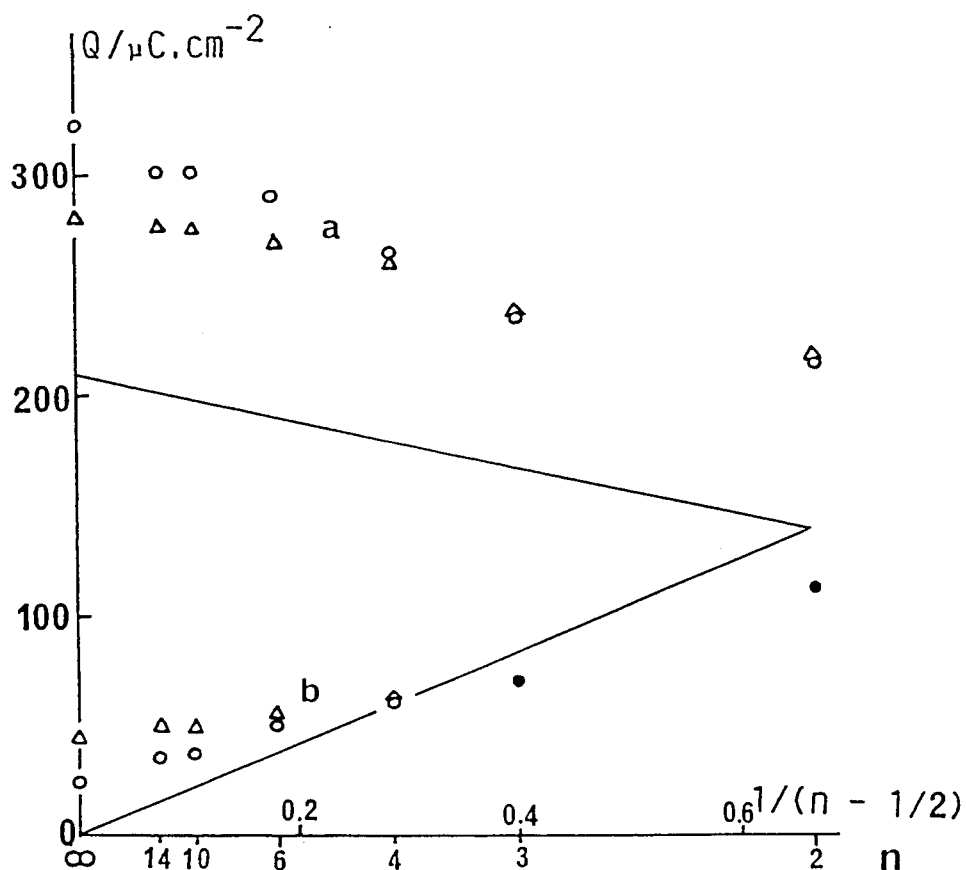
La relación entre estos estados de adsorción y la dimensión de los dominios bidimensionales (100) se ve confirmada por el comportamiento de superficies escalonadas Pt(2n-1,1,1), las cuales contienen terrazas (100) de diferente anchura. En las figuras VI.28 y VI.29 se muestran los voltamogramas obtenidos en $HClO_4$ 0.1 M con Pt(11,1,1) (n=6) y Pt(5,1,1). Las curvas a en estas figuras han sido obtenidas con las superficies enfriadas en H_2+Ar . Si estos voltamogramas se comparan con el de Pt(100) obtenido en las mismas condiciones puede apreciarse la disminución de los estados situados entre 0.35 y 0.7 V a medida que n disminuye. En el caso de Pt(311) (ver el voltamograma correspondiente en la figura IV.26) se observa incluso la ausencia de estados de adsorción entre 0.4 y 0.78 V.

Por otro lado, el aumento de la densidad nominal de sitios de escalón produce un aumento de la población de los estados situados a potenciales inferiores a 0.2 V así como la disminución de la amplitud del estado de adsorción de oxígeno característico del voltamograma de la superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar .

El efecto de la adsorción de oxígeno durante el tratamiento térmico del electrodo tiene cualitativamente el mismo efecto que en el caso de Pt(100) cuando las superficies tienen terrazas (100) suficientemente



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



VI.30. Representación de las densidades de carga (no corregidas) medidas en los voltamogramas en HClO_4 0.1 M de superficies $\text{Pt}(2n-1,1,1)$.

- a) cargas asociadas a los sitios de terraza (0.19-0.51 V)
 - c) cargas asociadas a los sitios de escalón (0.05-0.19 V)
- superficies enfriadas en H_2+Ar (●) o al aire (Δ)

anchas. La curva b de la figura VI.28 representa el voltamograma de Pt(11,1,1) enfriada al aire. Esta curva presenta prácticamente las mismas características que la obtenida con Pt(100) en las mismas condiciones. En el caso de Pt(511) (n=3) (figura VI.29), la forma del voltamograma entre 0.05 y 0.78 V apenas depende de las condiciones de enfriamiento de la superficie. Un comportamiento similar ha sido descrito en la sección VI.3.1.1. al describir el comportamiento de este tipo de superficies en disoluciones de H_2SO_4 0.5 M.

VI.3.2.2. Análisis cuantitativo de los resultados experimentales.

La evolución de los voltamogramas en HClO_4 0.1 M de superficies con dominios bidimensionales (100) de dimensiones progresivamente más pequeños permite identificar qué parte del voltamograma corresponde a la adsorción sobre este tipo de dominio y cuál corresponde a la adsorción sobre los sitios de escalón y/o sobre los defectos superficiales. La contribución de éstos últimos (escalones o defectos, indistintamente) aparece a potenciales inferiores a 0.2 V mientras que la adsorción sobre las terrazas (100) se extiende entre 0.2 y 0.7-0.8 V.

En la figura VI.30 se representa el análisis de estos dos tipos de contribuciones en el caso de Pt(100) y de una serie de superficies Pt(2n-1,1,1). La curva a representa los valores de carga, Q_t^{ex} , medidos entre 0.19 y 0.74 V. Los valores obtenidos integrando los voltamogramas entre 0.055 y 0.19 V, Q_s^{ex} , se representan en la curva b. Para cada orientación se han representado los valores obtenidos tras un enfriamiento al aire (triángulos en la figura VI.30) o en H_2+Ar (círculos) de la superficie tratada a la llama. Todos los valores representados son valores no corregidos de la contribución de doble capa.

Para todas las orientaciones con $n \geq 4$, los valores de Q_s^{ex} son mayores cuando la superficie se enfría al aire. Este comportamiento puede asociarse en un principio a la aparición de defectos superficiales generados por la adsorción-desorción de oxígeno. Esta interpretación es además coherente con la disminución de los sitios de adsorción dispuesto en terrazas (100) que se refleja en la disminución paralela de los valores de Q_t^{ex} . Esta variación de Q_t^{ex} acompañada al cambio en la distribución de los estados de adsorción entre 0.19 y 0.74 V (ver figuras VI.27 y VI.28). La misma evolución se observa si se comparan los valores obtenidos para cada una de las superficies de la serie enfriadas en H_2+Ar . La disminución de los valores de Q_t^{ex} al aumentar el valor de n es más marcada que el caso de los valores obtenidos en H_2SO_4 0.5 M (figura VI.17), hecho que puede relacionarse con la desaparición de los estados entre 0.4 y 0.7 V inexistentes en este último electrolito.

Si nos centramos en el caso de Pt(100), la evolución de los valores de Q_t^{ex} al variar las condiciones de enfriamiento de la superficie representa una diferencia importante entre las propiedades de adsorción de esta superficie en H_2SO_4 0.5 M y $HClO_4$ 0.1 M respectivamente. En el primer caso, y a diferencia de lo que acabamos de ver en $HClO_4$ 0.1 M, los cambios en la distribución de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre los dominios (100) no hace variar de forma importante la población de los mismos.

Los valores de densidad de carga eléctrica obtenidos al integrar las curvas b y a de la figura VI.27 son 325 y 298 $\mu C.cm^{-2}$ respectivamente. Estos valores indican que la disminución de la población de los estados entre 0.355 y 0.7 V que se produce cuando la superficie se enfría al aire no se compensa con el desarrollo de los estados situados a potenciales menos positivos en el rango de potenciales integrado. La carga correspondiente a la superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar sigue siendo mayor que la de la superficie enfriada al aire incluso cuando ambas se integran entre 0.06 y 0.74 (348 frente a 330 $\mu C.cm^{-2}$) a pesar de que ésta última contiene una mayor densidad de defectos superficiales cuya contribución se incluye en este rango de

potenciales. Estos resultados indican claramente una disminución considerable de la cantidad de especies adsorbidas sobre los dominios (100) ordenados que permanecen en la superficie tras la desorción del oxígeno adsorbido térmicamente. Un fenómeno similar se produce tras cada ciclo de adsorción-desorción de oxígeno en la figura VI.26.

La densidad de carga experimental medida entre 0.15 y 0.74 V en la curva a en la figura VI.27 ($325 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) coincide prácticamente con las obtenidas en las figuras VI.23 ($327 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), VI.24 ($322 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) y en la curva a de la figura VI.26 ($323 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Estos valores pueden corregirse de la contribución de la doble capa de forma similar a como se ha hecho con los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M. En ambos casos, la corriente medida en ambos extremos del dominio de potenciales integrado es prácticamente la misma y, además, su valor coincide prácticamente en los dos electrolitos (ver figuras VI.33 B y VI.34 C). Admitiendo que esta corriente es la de carga de la doble capa y que ésta se mantiene constante entre 0.15 y 0.74 V, la carga correspondiente varía entre 63 y 66 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ según las experiencias. Los valores corregidos oscilan entonces entre 258 y 262 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el caso de la deconvolución de la figura VI.15, las cargas correspondientes a los estados 1,2,3 y 4 serán respectivamente 6, 181, 13 y 55 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. El total, que asciende a 255 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, excede en un 22% a la carga correspondiente a la saturación de una superficie Pt(100)(1x1).

La interpretación de estos valores de Q_t^{ex} para Pt(100) y el efecto que sobre ellos tiene el orden de la superficie requiere algunas hipótesis sobre el origen de los estados de adsorción que se observan en el voltamograma obtenido en HClO_4 . Estos estados son los mismos independientemente de las condiciones de enfriamiento de la superficie, las cuales afectan solamente a la población de los mismos. Los estados situados a 0.295, 0.355 y 0.41 V (1,2, y 3 en la figura VI.23) aparecen en el mismo rango de potenciales que los estados de adsorción observados en H_2SO_4 0.5. Teniendo en cuenta que un desplazamiento a potenciales más positivos en HClO_4 0.1 M es razonable dada la ausencia de adsorción específica en este último electrolito, parece lógico pensar que estos

tres estados corresponden a la adsorción de hidrógeno sobre la superficie Pt(100).

Sólo el cuarto estado en el voltamograma de Pt(100) en HClO_4 parece más específico de las condiciones de adsorción específica existentes en este electrolito y puede plantear algunas dudas sobre su origen. Una posibilidad es que este estado esté relacionado con el que aparece aproximadamente a 0.7 V en H_2SO_4 0.5 M y que se desarrolla, desplazándose a potenciales menos positivos, cuando se disminuye la concentración de H_2SO_4 en la solución (ver figura VI.9). La similitud de las cargas medidas en HClO_4 0.1 M y H_2SO_4 0.01 M entre 0.15-0.19 y 0.74 V para la superficie enfriada en H_2+Ar parece confirmar esta hipótesis. En este caso, el desarrollo de este estado al disminuir la concentración de H_2SO_4 y su existencia en HClO_4 sugeriría su asignación a una especie oxigenada, probablemente OH^- dado el potencial relativamente bajo en el que su adsorción tendría lugar. La carga de $55 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, medida para el estado deconvolucionado en la figura VI.15, no es significativamente diferente de los $52 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ que corresponderían a una estructura (2x2) de OH^- adsorbidos sobre la superficie Pt(100)(1x1). Admitiendo que esta estructura existiera sobre la superficie, el total de las cargas correspondientes a la formación de la misma y a la saturación en hidrógeno de la superficie Pt(100)(1x1) ($52 + 209 = 261 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) coincidiría prácticamente con los valores experimentales medidos en HClO_4 . Por otro lado, la disminución de los valores experimentales al disminuir las dimensiones de los dominios (100) se explicaría por la necesidad de orden a gran distancia para que esta hipotética estructura de OH^- adsorbidos pudiera existir.

Otra posibilidad para el origen del estado situado entre 0.45 y 0.7 V en HClO_4 es la adsorción de una especie hidrogenada fuertemente adsorbida. Esta hipótesis se basa en resultados recientemente publicados por LYNCH et al.[63]. Estos autores han estudiado la señal SHG (Second Harmonic Generation) producida por una superficie Pt(100) preparada utilizando el método de sustitución I-CO. El voltamograma obtenido en HClO_4 0.1 M es similar al de la curva a en la figura VI.19, con un estado de adsorción ancho que se extiende hasta 0.4 V Ag/AgCl. La

variación de la señal SHG con el potencial sugiere que la misma especie se adsorbe sobre Pt(100) en el rango de potenciales entre 0.4 V Ag/AgCl y el principio de la descarga de hidrógeno molecular, incluyendo por lo tanto al estado ancho que aparece entre 0.45 y 0.7 V en la escala RHE.

Otra indicación en este sentido la proporciona la existencia de un punto isopotencial a 0.605 V en el barrido positivo de potenciales de la experiencia representada en la figura VI.26. Este fenómeno sugiere que a este potencial se produce el intercambio de una especie adsorbida por otra diferente [64], posiblemente hidrógeno por oxígeno, encontrándose ambos a bajo recubrimiento. La misma situación isopotencial aparece en el barrido negativo de potenciales, en el que se ve más claramente que el final de la desorción del oxígeno adsorbido se solapa con el inicio de la adsorción de hidrógeno. Este comportamiento indicaría que el hidrógeno permanece adsorbido sobre Pt(100) en todo el rango de potenciales inferiores a 0.6 V, aproximadamente. Esta conclusión debe matizarse por el hecho de que el comportamiento recogido en la figura VI.18 se produce al mismo tiempo que un cambio en la estructura superficial de Pt(100).

La asignación a la adsorción-desorción de hidrógeno de todos los estados que aparecen entre 0.15 y 0.74 V en el voltamograma de Pt(100) en HClO_4 0.1 y 0.01 M, supone la existencia de una densidad de sitios de adsorción para esta especie que es significativamente mayor que la correspondiente a una estructura (1x1). Los valores de carga experimental entre 258-262 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ supondrían un aumento de aproximadamente 24 % de la densidad superficial de átomos de platino con respecto a la existente en esta última estructura. Este valor, como ocurre en el caso de los obtenidos en presencia de iones cloruro u bioxalato, es muy próximo al correspondiente al exceso de átomos superficiales que existen en la estructura hexagonal que caracteriza a la superficie Pt(100) en condiciones UHV [1]. Esta coincidencia sugiere la posibilidad que esta estructura exista en la interfase Pt(100)/ HClO_4 en el caso de la superficie enfriada en ausencia de oxígeno, es decir, en la superficie que contiene dominios bidimensionales (100) anchos. La estabilización de la estructura (1x1) que produce la presencia de

defectos en la superficie Pt(100) [29] explicaría entonces la disminución de la carga de adsorción de hidrógeno para las superficies Pt(100) obtenidas tras la desorción de oxígeno térmico o electroquímico. Un efecto similar tendría la disminución de la anchura de las terrazas en la serie de superficies Pt(2n-1,1,1).

Sin embargo, y como ya hemos señalado anteriormente, aceptar que la estructura hexagonal de Pt(100) existe en contacto con una fase líquida, basándose para ello en la población de los estados asociados, en principio, a la adsorción de hidrógeno, contradice los resultados que indican que este tipo de estructura revierte a la estructura (1x1) cuando el recubrimiento en hidrógeno sobrepasa un cierto valor [15,28,29,]. Esta contradicción es más difícil de resolver en el caso de las disoluciones de HClO_4 en las que no se puede apelar a un efecto de la adsorción específica de aniones (como podría ocurrir con los iones cloruro, por ejemplo) para explicar una posible estabilización de la estructura hexagonal saturada en hidrógeno.

Resulta evidente que la determinación de la estructura de una superficie Pt(100) en las condiciones de la experiencia electroquímica necesita de más resultados aparte de los que hemos expuesto hasta ahora. La aproximación más directa sería la de la observación de la estructura superficial in-situ con STM, por ejemplo, tal y como se ha hecho en el caso de Au(100). Otra aproximación posible es la de obtener más datos para determinar la naturaleza de las especies adsorbidas sobre la superficie y que dan lugar a las corrientes que aparecen en el voltamograma.

VI.3.2.3. Estudio de la relación existente entre los voltamogramas de Pt(100) obtenidos en H_2SO_4 0.5 M y $HClO_4$ 0.1 M.

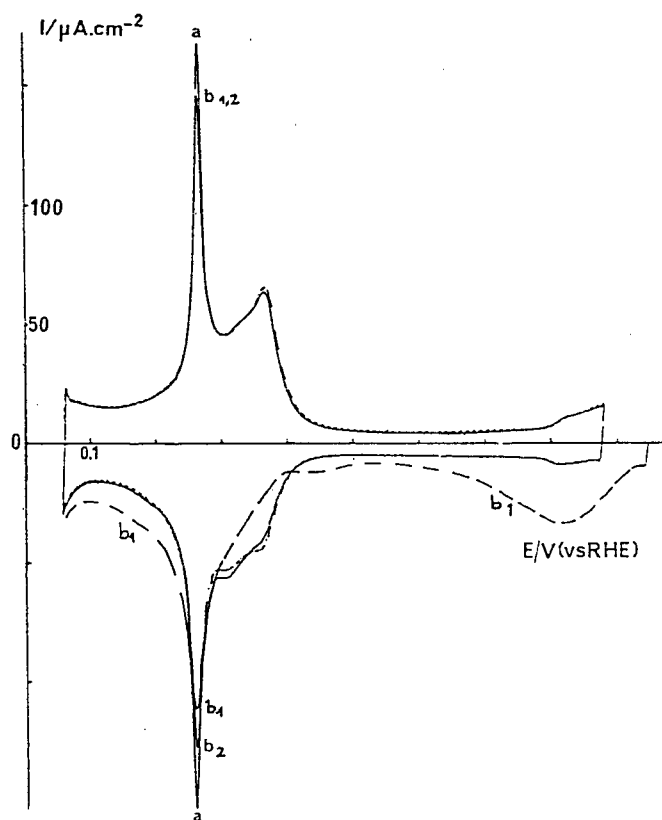
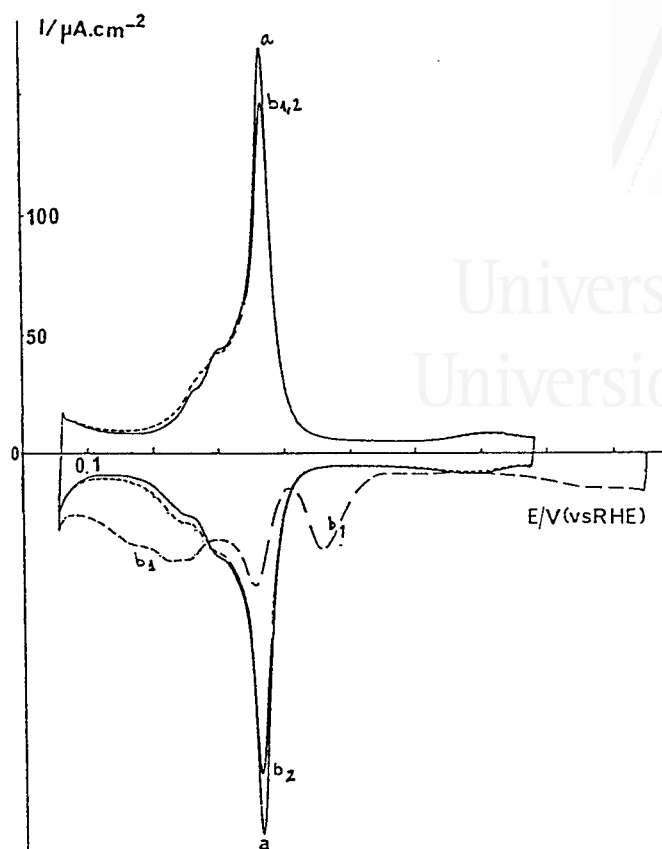
Los resultados obtenidos separadamente con Pt(100) en H_2SO_4 0.5 M y $HClO_4$ 0.1 M, han permitido relacionar los voltamogramas obtenidos en cada caso con el orden de la estructura superficial que resulta de las diferentes condiciones de preparación de la superficie (enfriamiento a aire o en H_2+Ar y efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno). En esta sección vamos a confirmar la relación existente entre los voltamogramas obtenidos en cada electrolito para unas condiciones superficiales dadas, separando así los efectos que dependen solamente de la adsorción específica de los aniones.

El tipo de experiencia más adecuado para este estudio será el que permita obtener, en ambos electrolitos, los voltamogramas correspondientes al mismo estado de la superficie, si es posible, sin repetir el tratamiento de la superficie. La transferencia de la superficie de una célula conteniendo uno de los electrolitos a otra célula donde se registraría el segundo voltamograma requiere que durante esta operación se conserve la estructura y la composición de la superficie. Para tentar esta vía, el primer paso ha sido estudiar las condiciones en las que puede realizarse la transferencia de Pt(100) sin que el voltamograma correspondiente al estado de la superficie cambie de manera importante.

Una primera aproximación ha sido la de realizar la transferencia con el electrodo protegido solamente por la gota de electrolito que queda adherida a su superficie al extraerlo de la disolución. En las figuras VI.31 A, B y C se han representado los voltamogramas obtenidos con una superficie Pt(100) en H_2SO_4 0.5 M (A,B) y $HClO_4$ 0.1 M. Las curvas a representan el estado inicial de la superficie, obtenido tras tratamiento a la llama y enfriamiento en H_2+Ar (figuras VI.31 A y C) o al aire (figura VI.31B). Una vez registradas estas curvas, se cortó el contacto con la solución y el electrodo se expuso al aire del laboratorio durante un tiempo de 30 segundos. A continuación el



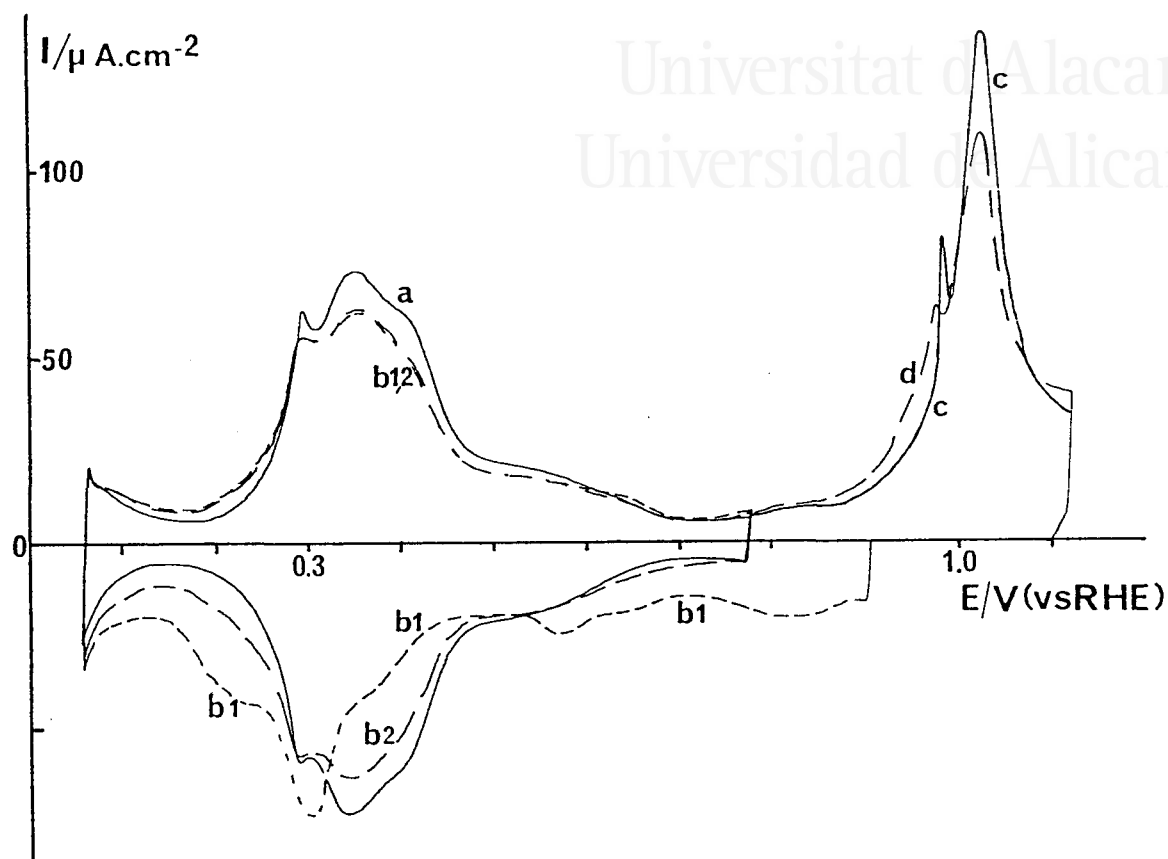
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



VI.31.A-B. Efecto de una exposición al aire (30 s) sobre el voltamograma obtenido en H_2SO_4 0.5 M con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar (A) o al aire (B)
 a) estado inicial de la superficie.
 b1,b2) primer y segundo ciclos tras la exposición al aire.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante



- VI.31C. Efecto de una exposición al aire (30 s) sobre el voltamograma obtenido en HClO_4 0.1 M con una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$
- a) estado inicial de la superficie.
 - b1, b2) primer y segundo ciclos tras la exposición al aire.

electrodo se reintrodujo en la misma célula restableciéndose el contacto con la solución entre 0.90-0.95 V. Las curvas b1 y b2 en las figuras VI.31 A-C corresponden al primer y segundo ciclos obtenidos en estas condiciones. En la figura VI.20 C se ha registrado además el primer ciclo de adsorción de oxígeno hasta 1.1 V (curva d) comparándolo con el obtenido con una superficie no expuesta al aire (curva c).

Los voltamogramas estacionarios obtenidos en H_2SO_4 0.5 M tras exposición al aire de la superficie Pt(100) presentan cambios relativamente poco importantes con respecto al correspondiente al estado inicial de la superficie. En el caso de la figura VI.31 A se observa una ligera disminución de la amplitud del estado a 0.365 V y un pequeño aumento de la población de los estados situados a potenciales menos negativos. En cuanto al voltamograma del tipo S_I representado en la figura VI.31 B, éste presenta una pequeña disminución del estado característico a 0.265 V. En ambos casos, la población de los estados entre 0.15-0.50 V disminuye en 1-2 % tras la exposición al aire de la superficie. Este pequeña pérdida puede explicarse como el resultado de la adsorción de una pequeña cantidad de impurezas sin que se haya alterado de forma apreciable la estructura de la superficie tal y como se deduce de la conservación en cada caso de las principales características del voltamograma.

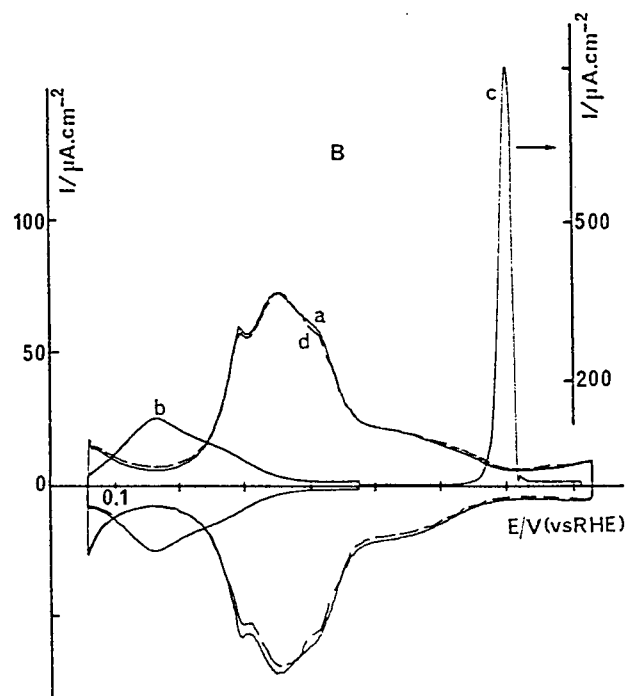
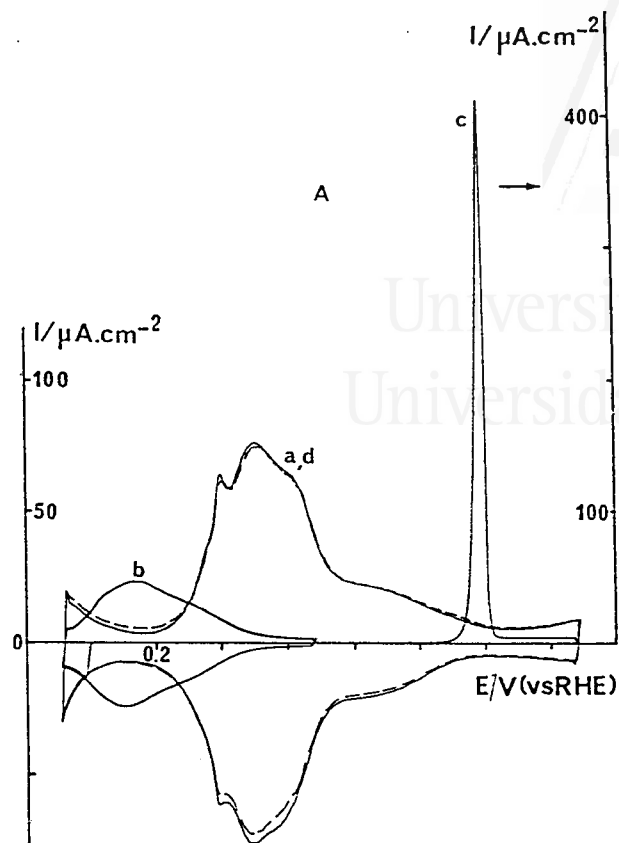
Un aspecto interesante de las experiencias reflejadas en las figuras VI.31 A y B viene dado por la comparación de los voltamogramas obtenidos en el primer barrido negativo tras la exposición al aire del electrodo Pt(100) (curvas b1). El representado en la figura VI.31 A es muy similar al obtenido justo después del tratamiento térmico de la superficie y enfriamiento en H_2+Ar (figura VI.6 A). La corriente entre 0.95 y 0.65 V indica la ausencia de adsorción de oxígeno durante la exposición al aire de la superficie. El pico de reducción a 0.46 V y el desplazamiento de parte de la carga del estado a 0.365 V a potenciales menos positivos son también similares a los observados en la figura VI.6 A. De la misma manera, la curva b1 de la figura VI.31 B se parece al primer barrido negativo obtenido tras enfriamiento al aire de Pt(100) (figura VI.6 B). La corriente de reducción entre 0.95 y 0.6 V en la

figura VI.31 B refleja la desorción de una cierta cantidad de oxígeno adsorbida sobre la superficie a temperatura ambiente. La presencia en la superficie de una mayor densidad de defectos superficiales puede explicar esta diferencia con respecto al comportamiento observado con la superficie del tipo S_{II} (figura VI.31 A).

Los voltamogramas representados en la figura VI.31 C reflejan un efecto de la exposición al aire sobre la calidad de la estructura de la interfase $Pt(100)/HClO_4$ mayor que el que acabamos de describir en medio sulfúrico. Este efecto se manifiesta en un aumento significativo de la población de los estados situados a potenciales inferiores a 0.295 V y en la disminución de la población de los estados situados entre 0.15 y 0.74 V. La densidad de carga experimental asociada a los mismos pasa de $323 \mu C \cdot cm^{-2}$ (curva a) a $304 \mu C \cdot cm^{-2}$ (curva b2). Al mismo tiempo puede observarse en la figura VI.31 C un ligero desplazamiento del inicio de la adsorción de oxígeno a potenciales menos positivos y una disminución de la amplitud del estado de adsorción de oxígeno a 1.025 V.

Todas estas modificaciones del voltamograma en $HClO_4$ 0.1 M de la superficie $Pt(100)$ enfriada en H_2+Ar afectarían a los resultados obtenidos en cualquier experiencia en la que esta superficie se transfiriera, al aire, a una disolución de $HClO_4$. El origen de estos cambios puede estar en la adsorción de una pequeña cantidad de oxígeno durante la exposición al aire de la superficie a cuya desorción correspondería la corriente de reducción que se observa en la curva b1 entre 0.9 y 0.7 V. Por otro lado, la ausencia de adsorción específica en las disoluciones de $HClO_4$ aumenta la sensibilidad de la superficie a la presencia de trazas de impurezas.

Puede concluirse de la experiencia representada en la figura VI.31 C la necesidad de introducir alguna modificación de las condiciones de transferencia de la superficie $Pt(100)$ para preservar las condiciones superficiales existentes en $HClO_4$ para la superficie enfriada en H_2+Ar . En las figuras VI.32 A y B se representan los resultados obtenidos en un intento de proteger la superficie con una submonocapa de CO generada por la adsorción disociativa de HCOOH sobre la superficie. Los voltamogramas



VI.32A,B. Adsorción disociativa de HCOOH sobre una superficie Pt(100) enfriada en H₂+Ar. HClO₄ 0.1 M.

(a-d) mismas convenciones que en las figuras II.5-7.

En la fig.VI.21 B, la curva c se ha registrado tras exponer la superficie a los vapores de HCOOH y después al aire durante 30 s.

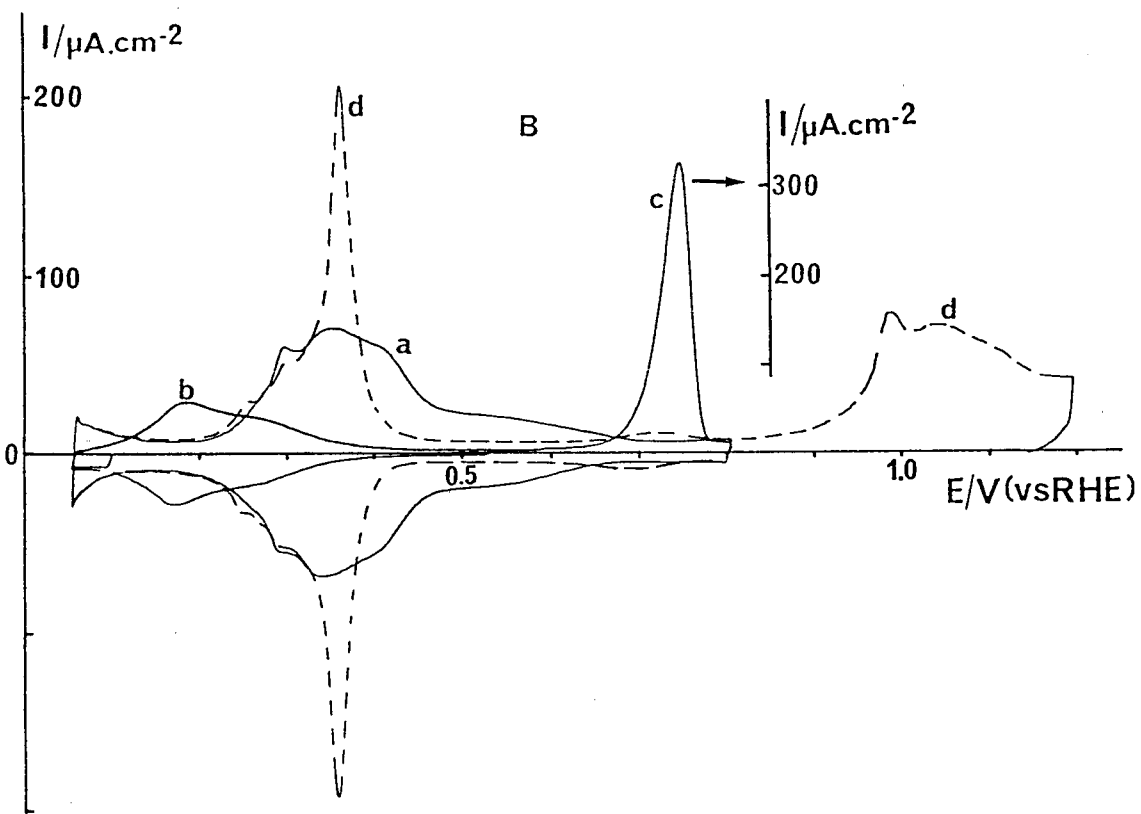
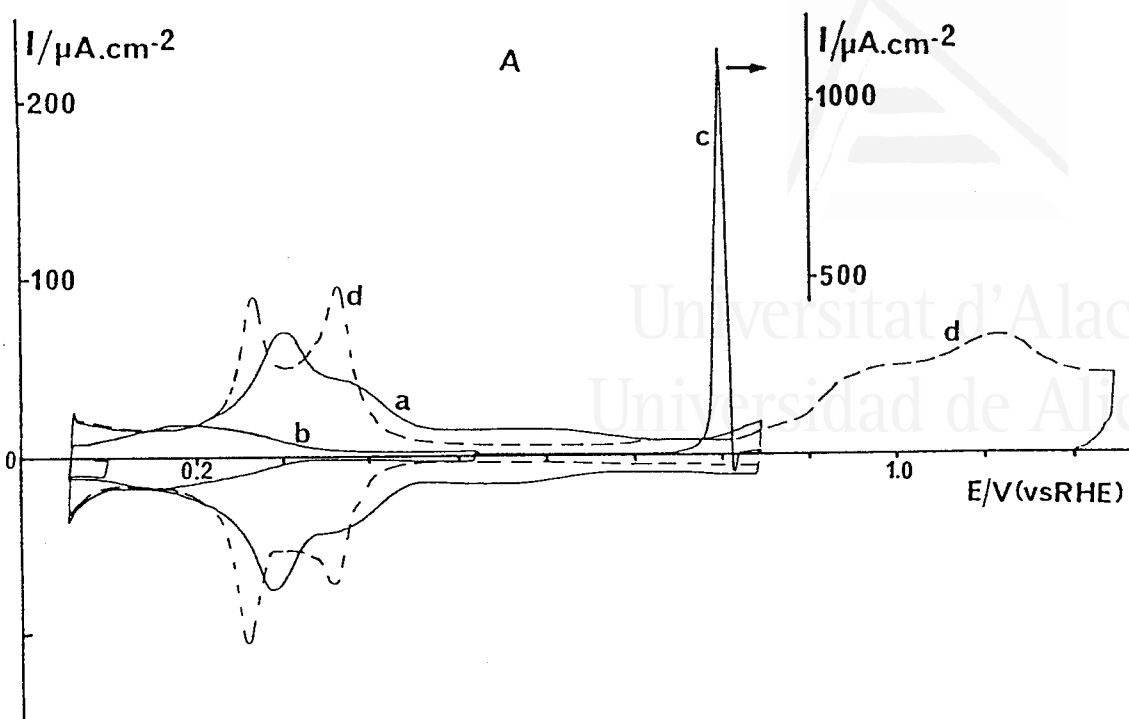
50 mV/s excepto en la curva c de 32B (20 mV/s)

representados en las figuras II.5-7 demuestran que la formación de esta submonocapa de CO y su posterior oxidación electroquímica no alteran las distintas estructuras superficiales de ninguno de los tres planos de base en H_2SO_4 0.5 M. Las modificaciones introducidas en el procedimiento experimental utilizado para realizar la adsorción disociativa de HCOOH (ver sección II.4) permiten, en todos los casos estudiados, la recuperación de la practica totalidad (98-100 %) de los sitios de adsorción de la superficie.

Los resultados de la experiencia representada en la figura VI.32 A permite extender estas conclusiones a la conservación de la estructura de la superficie Pt(100) en HClO_4 obtenida tras enfriamiento en H_2 -Ar. El voltamograma obtenido para esta superficie tras la formación y posterior de la submonocapa de CO (curva d) coincide practicamente con el correspondiente al estado inicial de la superficie (curva a). Además, el paso de la curva a a la curva d en esta experiencia tiene lugar con la conservación de un 99 % de la carga adsorbida sobre la superficie entre 0.055 y 0.73 V.

Una vez comprobado que la formación y posterior oxidación de una submonocapa de CO no altera la estructura de Pt(100) en HClO_4 0.1 M, la siguiente etapa es la de comprobar si esta submonocapa puede mantenerse estable durante una exposición al aire del electrodo y si en estas condiciones se mantiene aun el mismo estado superficial de Pt(100). La experiencia realizada para ello se representa en la figura VI.32 B. La diferencia con la experiencia que se recoge en la figura VI.32 A estriba en que en este caso la superficie se ha expuesto al aire durante 30 s después de exponerla a los vapores de HCOOH. A continuación el electrodo se reintrodujo en la célula conteniendo la disolución de HClO_4 0.1 M y se registraron las curvas b, c y d en las mismas condiciones que en la experiencia anterior.

Los diferentes voltamogramas de la figura VI.32 A y B presentan las mismas características generales. El bloqueo de la superficie que se deduce de las curvas b, correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno sobre la superficie parcialmente recubierta, es practicamente



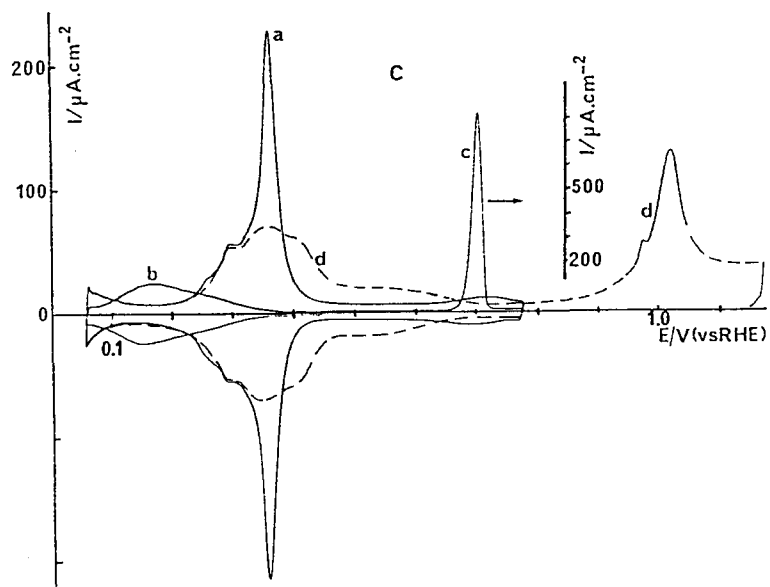
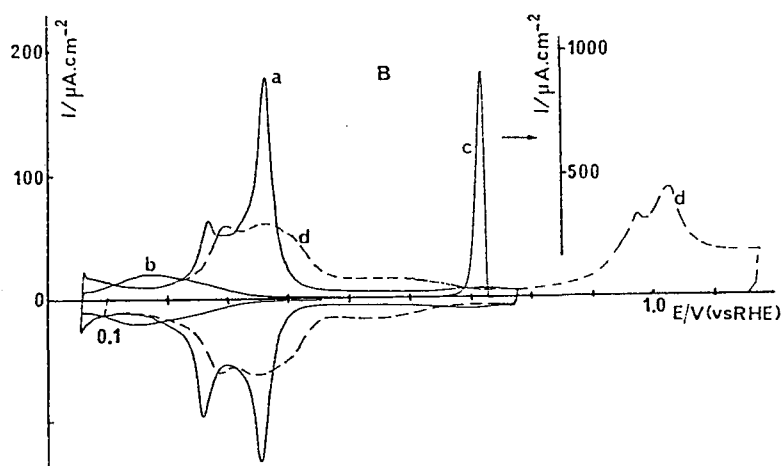
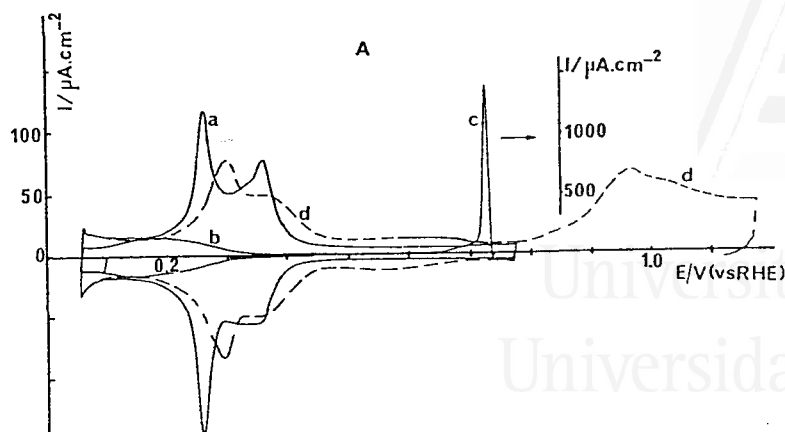
VI.33A-B. Experiencias de transferencia de una superficie Pt(100) bajo la protección de una submonocapa de CO formada y mantenida por adsorción disociativa de HCOOH.

- a) estado inicial en HClO₄ 0.1 M : (A) aire ; (B) H₂+Ar
- b) superficie expuesta a los vapores de HCOOH y transferida a H₂SO₄ 0.5 M
- c) oxidación de la submonocapa de CO.
- d) voltamograma en H₂SO₄ 0.5 M justo después de (c)

el mismo en ambos casos. Por otro lado, la exposición al aire de la superficie en la experiencia de la figura VI.32 B no afecta a la recuperación de la estructura superficial inicial una vez oxidada la submonocapa de CO. Este proceso tiene lugar con una recuperación del 98% de los sitios de adsorción. Este resultado debe compararse con el obtenido al exponer al aire la superficie Pt(100) sin protección.

A continuación describiremos las experiencias en las que la superficie Pt(100), tratada a la llama y enfriada en diferentes condiciones, se ha transferido de una célula conteniendo una disolución de HClO_4 0.1 M a otra con H_2SO_4 0.5 M (figuras VI.33 A y B) o viceversa (figuras VI.34 A-C) bajo la protección de una submonocapa de CO formada y mantenida por la adsorción disociativa de HCOOH. En las figuras VI.33-34, las curvas a representan el voltamograma entre 0.055 y 0.78-0.83 V correspondiente al estado de la superficie en el primer electrolito tras el tratamiento térmico. Una vez registrado este voltamograma, la superficie se ha expuesto, durante 30 s y en la misma célula, a los vapores provenientes de una disolución de HCOOH (ver sección II.4). A continuación, el electrodo se ha transferido a la célula conteniendo el segundo electrolito donde se ha registrado la curva b una vez eliminado el exceso de HCOOH tras la inmersión del electrodo en la disolución a 0.1 V y posterior agitación de la misma. La curva d representa el primer ciclo entre 0.8 y 0.055 V justo después de la oxidación del CO adsorbido (curva c) así como la subsiguiente adsorción de oxígeno hasta 1.13-1.23 V.

Las curvas a de las figuras VI.23 A y B son del mismo tipo que las representadas en las curvas a y b respectivamente en la figura VI.27. Los voltamogramas obtenidos tras la transferencia a la disolución de H_2SO_4 0.5 M y oxidación de la submonocapa de CO (curvas d) coinciden, tanto en la zona de adsorción de hidrógeno como en la de oxígeno, con los obtenidos directamente en este electrolito inmediatamente después del tratamiento a la llama y enfriamiento en H_2 +Ar (figura VI.33 B) o al aire (figura VI.33 A). El pico a 0.265 V en la curva d de la figura VI.23 A se hace cada vez más agudo si el electrodo se deja ciclar entre 0.05 y 0.83 V, confirmando el papel que la adsorción de los aniones



VI.34A-C. Experiencias de transferencia de una superficie Pt(100) bajo la protección de una submonocapa de CO formada y mantenida por adsorción disociativa de HCOOH.

a) estado inicial en H₂SO₄ 0.5 M :

(A) aire ; (B) aire + ciclado 100 V/S ; (C) H₂+Ar

b-d) voltamogramas en HClO₄ 0.1 M

bisulfato tiene en el proceso responsable del desarrollo de este estado. Las cargas experimentales medidas entre 0.15 y 0.5 V (el rango de potenciales correspondiente a la adsorción de hidrógeno sobre los dominios (100) en H_2SO_4 0.5 M) son 260 y 250 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en las curvas d de las figuras VI.23 B y A respectivamente. La corrección de la doble capa en el rango de potenciales integrado conduce a valores para la carga de adsorción de hidrógeno de 219 y 216 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Debe recordarse que estos valores de carga, no muy diferentes entre sí, se han obtenido en experiencias en las que se partía de superficies que daban cargas significativamente diferentes en HClO_4 0.1 M.

Las curvas a de las figuras VI.34 A,B y C representan el estado inicial en H_2SO_4 0.5 M de superficies Pt(100) con dimensiones crecientes de los dominios bidimensionales (100) tal y como se deduce de la amplitud creciente del estado a 0.365 V. El voltamograma de la figura VI.34 A corresponde al segundo ciclo de adsorción-desorción de hidrógeno sobre una superficie enfriada al aire, mientras que el de la figura VI.34 C se ha obtenido con una superficie enfriada en H_2+Ar . La estructura intermedia correspondiente a la curva a de la figura VI.34 B se ha obtenido tras ciclar durante 1 minuto y a 100 V/s entre 0.055 y 1.0 V una superficie enfriada al aire. Las densidades de carga experimental medidas entre 0.15 y 0.50 V son respectivamente 261, 268 y 269 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para el estado inicial de la superficie en estas tres figuras.

Las curvas d en las figuras VI.34 muestran los voltamogramas obtenidos en HClO_4 0.1 M una vez oxidada la submonocapa de CO que protegía la superficie durante la transferencia. Los voltamogramas de las figuras VI.34 A y C son los mismos que los que se obtienen directamente en HClO_4 0.1 M tras enfriar la superficie al aire o en H_2+Ar respectivamente. Sin embargo, la curva d de la figura VI.34 B corresponde a un estado intermedio de la superficie que no puede obtenerse en HClO_4 0.1 M aplicando un ciclado rápido a la superficie enfriada al aire. La población de los estados entre 0.35 y 0.73 V en HClO_4 0.1 M crece paralelamente al desarrollo del estado a 0.365 V en H_2SO_4 0.5 M. Esta evolución se produce acompañada de un aumento

sostenido de la carga medida entre 0.15 y 0.73 V, que pasa de 295 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la figura VI.34 A a 320 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la figura VI.34 C. Es interesante señalar que las cargas obtenidas en una serie de experiencias paralelas en las que la superficie Pt(100) se ha transferido en ausencia de HCOOH no muestran esta evolución con las dimensiones de los dominios (100) en H_2SO_4 0.5 M sino que permanecían prácticamente constantes. Este resultado justifica la puesta a punto de método de transferencia descrito en esta sección.

La disminución de las corrientes en los límites negativo y positivo del rango de potenciales integrado (relacionadas respectivamente con la adsorción de hidrógeno y oxígeno sobre los defectos existentes en la superficie) indica que el aumento de estos valores de carga corresponde a la adsorción de especies sobre los dominios bidimensionales (100) cuyas dimensiones aumentan de VI.34 A a VI.34 C. Otra característica relacionada con el aumento de las dimensiones de estos dominios es el desarrollo paulatino del estado de adsorción de oxígeno a 1.025 V en HClO_4 0.1 M.

Los resultados que se han obtenido en las experiencias representadas en las figuras VI.33 y 34 permiten el establecimiento de algunas conclusiones importantes. En primer lugar, los voltamogramas obtenidos con Pt(100) en HClO_4 0.1 M y H_2SO_4 0.5 M dependen solamente de las condiciones de enfriamiento de la superficie y no están afectados por el hecho de que la superficie se haya ciclado anteriormente en uno u otro electrolito. La misma conclusión se deduce de experiencias en las que la superficie Pt(100) se ha transferido de una disolución HClO_4 0.1 M a otra conteniendo aniones fuertemente adsorbidos [65] que, como los provenientes de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, dan lugar a voltamogramas como los de las figuras VI.18 y VI.22. Puede concluirse por lo tanto que las diferencias observadas en cada electrolito en los voltamogramas correspondientes a superficies enfriadas en las mismas condiciones pueden asignarse a un efecto "reversible" de la adsorción específica de cada anión, la cual puede afectar bien a la densidad de sitios de adsorción existentes en la superficie o bien al tipo y cantidad de especies adsorbidas sobre la misma.

Por otro lado, estas experiencias permiten establecer una relación definitiva entre los estados de adsorción observados en cada uno de estos dos electrolitos. Los estados difusos a potenciales inferiores a 0.2 V permanecen invariados tras la transferencia de la superficie de un electrolito a otro, indicando una densidad de defectos superficiales, determinada por las condiciones de enfriamiento. El estado de adsorción de hidrógeno que aparece a 0.265 V en H_2SO_4 0.5 M está relacionado con un estado, más ancho, a 0.3 V en HClO_4 0.1 M. La disminución de la población de estos estados cuando se disminuye la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico de la superficie o tras ciclado rápido en H_2SO_4 0.5 M, se produce en favor del desarrollo del estado a 0.365 V en este electrolito y de otros a potenciales aun más positivos en HClO_4 0.1 M. Esta evolución se produce con un aumento de la carga adsorbida en este último electrolito entre 0.15 y 0.73 V y con el desarrollo de un estado de adsorción de oxígeno a 1.025 V. Estas dos características quedan definitivamente relacionadas con las dimensiones de los dominios bidimensionales (100) aunque no pueden, a partir de las experiencias realizadas hasta ahora, asociarse a la existencia de un tipo u otro de estructura para éstos últimos.

Por último podemos resaltar en las experiencias de las figuras VI.33 y VI.34 que el orden de la estructura superficial parece tener también un papel importante sobre el proceso de oxidación de la submonocapa de CO generada por la adsorción disociativa de HCOOH. En el mismo electrolito y para recubrimientos similares (deducidos a partir de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno sobre la superficie parcialmente bloqueada), el pico de oxidación es más simétrico y aparece a potenciales menos positivos para las estructuras conteniendo dominios bidimensionales anchos.



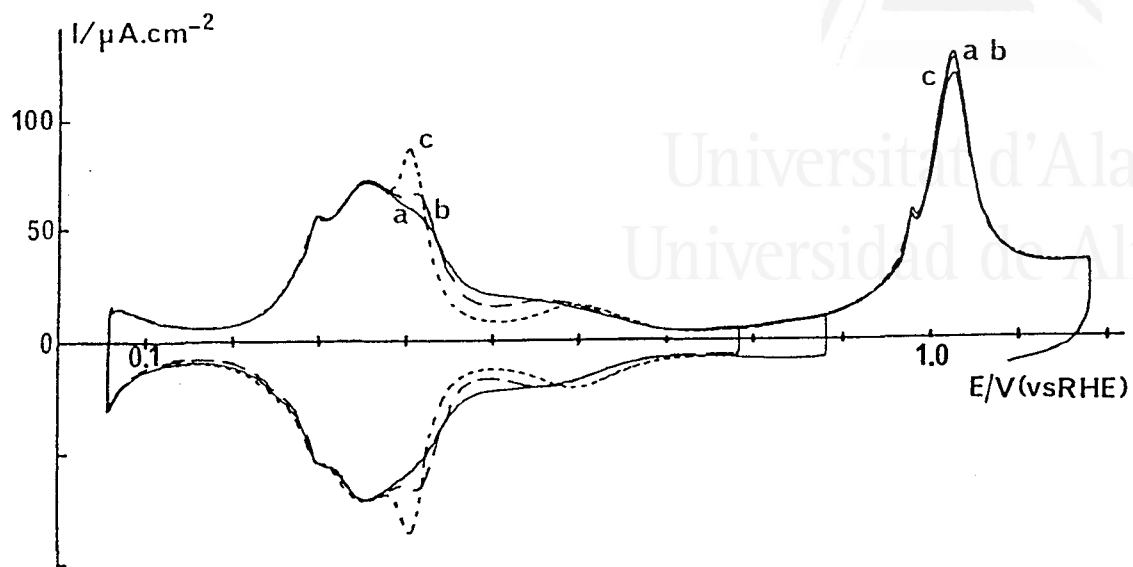
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.3.2.4. Efecto de la adición de aniones sobre el comportamiento de Pt(100) en HClO₄ 0.1 M.

VI.3.2.4.1. EFECTO DE LA ADICION DE K₂SO₄.

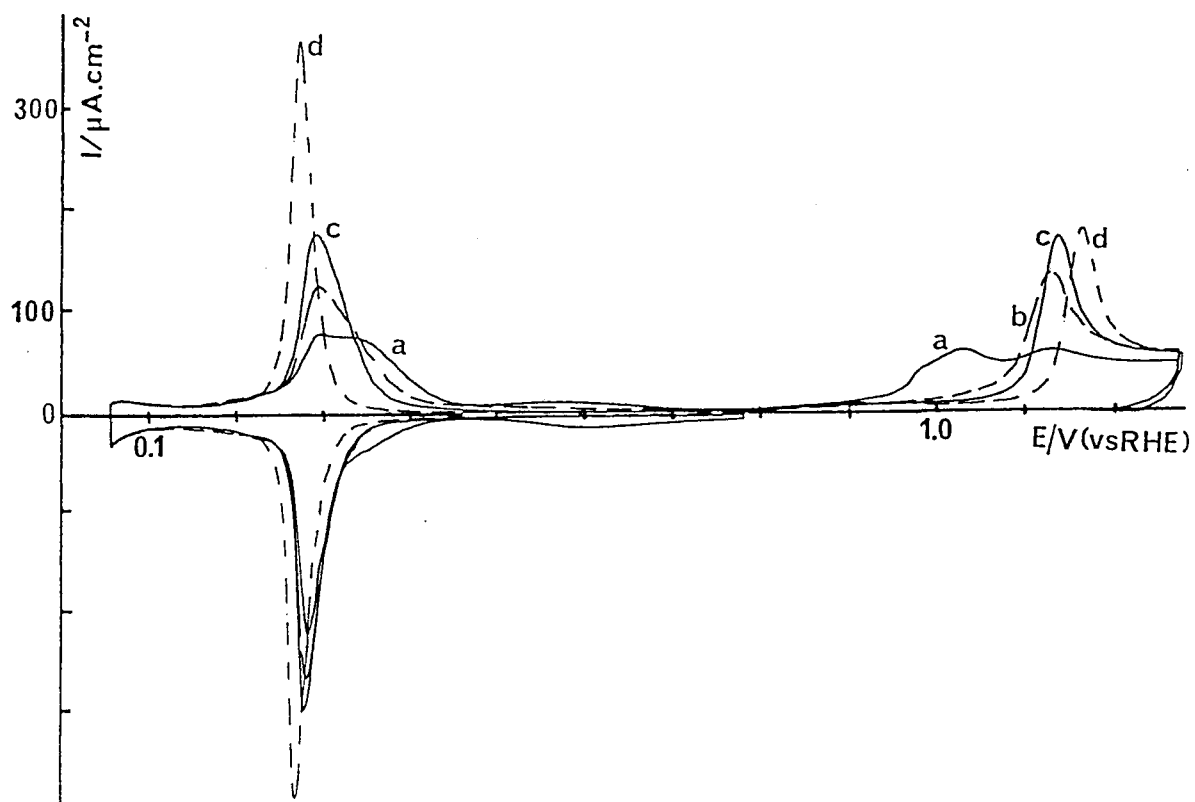
En la figura VI.35 puede observarse el efecto que la adición de K₂SO₄ sobre el voltamograma en HClO₄ 0.1 M de una superficie Pt(100) enfriada en H₂+Ar. Las curvas b y c corresponden a concentraciones 10⁻⁴ y 10⁻³ M, mientras que la curva a representa el voltamograma en la solución HClO₄ 0.1 M sin sulfatos. La adición de estos últimos modifica la forma del voltamograma en la zona de potenciales entre 0.37 y 0.7 V, desplazando parte de la carga a potenciales menos positivos y aislando un estado que aparece a 0.6 V cuando la concentración en K₂SO₄ es 10⁻³ M (curva c). El voltamograma obtenido en estas condiciones es muy similar al obtenido en una disolución de H₂SO₄ 10⁻² M (curvas a en las figuras VI.12-14).

Integrando entre 0.15 y 0.73 V los voltamogramas de las curvas b y c de la figura VI.16 se obtienen valores de carga que ascienden a 322 y 319 μC.cm⁻² respectivamente, sin corrección de doble capa. Estos valores son sólo ligeramente inferiores al valor medio obtenido en HClO₄ 0.1 M (325 μC.cm⁻²). Por otro lado, la integración de estos voltamogramas conduce a valores muy próximos a los obtenidos con Pt(100) en H₂SO₄ 0.01 M : 317 y 314 μC.cm⁻² para las curvas b y c (frente a 319 μC.cm⁻²) entre 0.19 y 0.74 V y 257 μC.cm⁻² para la curva c (frente a 267 μC.cm⁻²) si se mide la carga entre 0.19 y 0.51 V. La separación de los estados centrados a 0.4 V y 0.6 V en el voltamograma de la curva c permite estimar la carga asociada a este último. Esta carga asciende a 57 μC.cm⁻² si se mide el total entre 0.51 y 0.74 V, reduciéndose a 31 μC.cm⁻² si se admite que la contribución de la doble capa en esta zona de potenciales equivale a una corriente constante e igual a la corriente medida a 0.74 V. Este valor de carga es significativamente menor que los



VI.35. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + x K_2SO_4 de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

a (—) $x = 0$; b (— —) $x = 10^{-4}$ M; c (.....) $x = 10^{-3}$ M.



VI.36. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + x KCl de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

a) $x = 2 \times 10^{-5}$ M; b) $x = 5 \times 10^{-5}$ M; c) $x = 10^{-4}$ M; d) $x = 10^{-3}$ M.

$55 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ encontrados en la deconvolución del voltamograma de la figura VI.23.

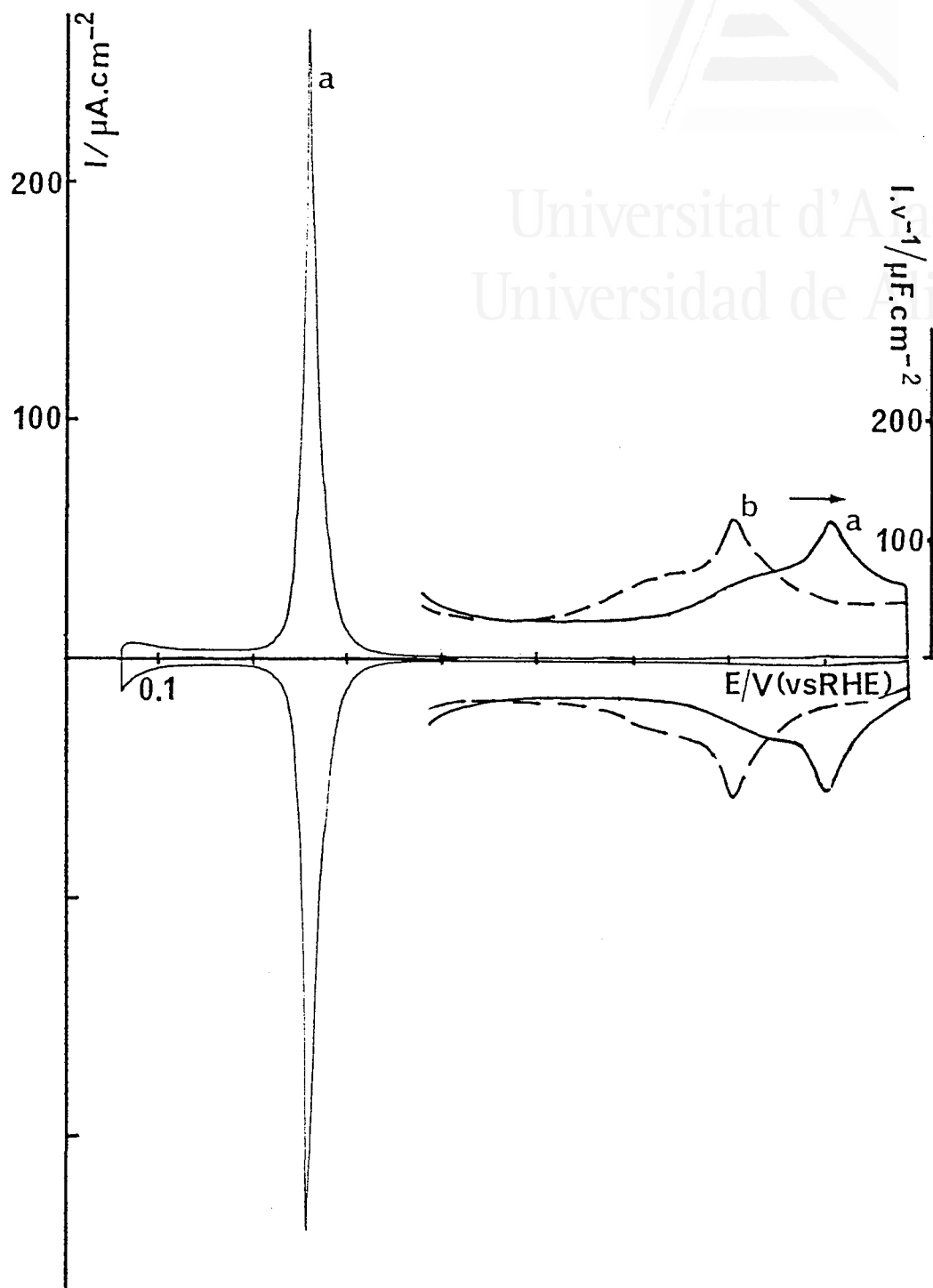
De la evolución de los voltamogramas de Pt(100) al aumentar la concentración de K_2SO_4 y de los valores de carga que acabamos de presentar parece deducirse que la adsorción específica de los iones bisulfato tiende a separar las especies adsorbidas entre 0.4 y 0.7 V en HClO_4 en dos estados que se desplazan en sentido opuesto. En concreto hay una parte que se desplaza ligeramente a potenciales cada vez más positivos cuando la concentración de iones sulfato aumenta y que va pareciéndose más al estado cuya población aumentaba al disminuir la concentración de H_2SO_4 en la figura VI.12. Este resultado sugiere que este estado esté originado por la adsorción-desorción de una especie aniónica cuya adsorción sobre Pt(100) entra en competición con la de los aniones bisulfato. Parece lógico asignar este proceso a la adsorción de una especie oxigenada pero no puede excluirse un efecto de la adsorción de aniones bisulfato sobre la estructura de Pt(100) en HClO_4 0.1 M.

VI.3.2.4.2. EFECTO DE LA ADICION DE KCl.

La figura VI.36 muestra el efecto de la concentración de KCl sobre el voltamograma en HClO_4 0.1 M de una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar . La curva a, que corresponde a una concentración 2×10^{-5} M en KCl presenta ya variaciones importantes con respecto a la obtenida en ausencia de iones cloruro. El aumento de la concentración de éstos últimos produce un desplazamiento progresivo a potenciales menos positivos de los estados de adsorción que aparecían entre 0.2 y 0.4 V en HClO_4 0.1 M, mientras que los estados existentes entre 0.4 y 0.7 V van desapareciendo progresivamente hasta obtenerse una corriente prácticamente constante en esta última zona de potenciales. La irreversibilidad de los estados de adsorción entre 0.2 y 0.4 V que aparece para las concentraciones en KCl inferiores a 10^{-3} M (curva d en la figura VI.36) se hace menos marcada a medida que la concentración en iones cloruro aumenta. Este efecto de la concentración y el aumento de la reversibilidad cuando se disminuye la velocidad de barrido indican que, para las concentraciones muy bajas en KCl y las velocidades de barrido utilizadas, la adsorción de los iones cloruro no alcanza su estado de equilibrio.

Los voltamogramas de la figura VI.36 permiten observar también el efecto de la concentración de los iones cloruro sobre el proceso de adsorción electroquímica de oxígeno sobre Pt(100). Este se ve desplazado a potenciales cada vez más positivos a medida que la concentración de KCl aumenta. Este efecto es similar al que se observa al añadir KCl a una disolución de H_2SO_4 0.5 M (figura VI.19). Las curvas que se obtienen tras la desorción del oxígeno adsorbido electroquímicamente (ver curva a de la figura VI.39) son parecidas a la que se muestra en la curva a de la figura VI.19.

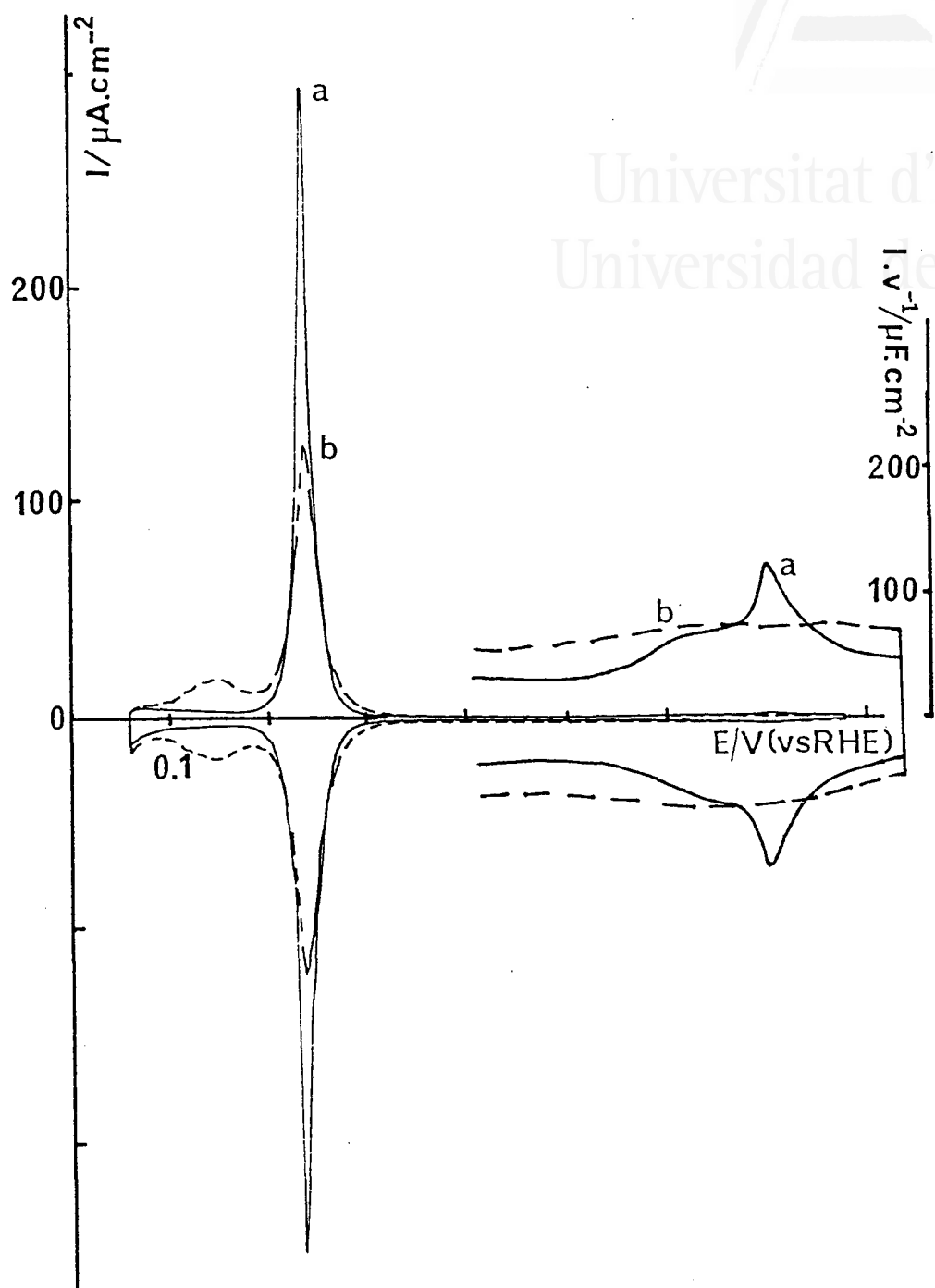
Las curvas a de la figuras VI.37 y VI.38 representan respectivamente los voltamogramas obtenidos en disoluciones de HClO_4 0.1 M con una concentración en KCl 0.01 M y 0.1 M. El principal estado de adsorción aparece ahora a 0.26 y 0.24 V respectivamente. Estos potenciales son



VI.37. Voltamogramas en HClO_4 0.1M + x KCl de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.
a) $x = 0.01$ M ; b) $x = 0.1$ M



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.38. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + KCl 0.1 M de una superficie $\text{Pt}(100)$: a) enfriada en H_2+Ar ; b) enfriada al aire

ligeramente más positivos que los de los estados que se observaban en H_2SO_4 0.5 M y las mismas concentraciones de KCl (ver figura VI.12). Esta diferencia puede explicarse por la diferencia en el pH de la disolución que hace que, para un mismo potencial RHE, nos encontremos en H_2SO_4 0.5 M a potenciales absolutos más altos y, por lo tanto, con una mayor concentración de aniones en la superficie.

Otras diferencias entre los voltamogramas obtenidos al añadir KCl en H_2SO_4 0.5 M y HClO_4 0.1 M respectivamente se observan al comparar las zonas de potencial que quedan a un lado y a otro del principal estado de adsorción. En la disolución HClO_4 0.1 M, la corriente que se observa a potenciales inferiores a 0.2 V apenas varía con la concentración de KCl mientras que en H_2SO_4 se observaba un aumento progresivo de la misma.

Por otro lado y mientras que en H_2SO_4 0.5 M la corriente entre 0.3 y 0.8 V es prácticamente constante para todas las concentraciones de KCl estudiadas, en HClO_4 0.1 M se observa un aumento de la corriente en el límite superior de este rango de potenciales cuando la disolución se hace 0.01 y 0.1 M en KCl. La forma del voltamograma en esta zona de potenciales se aprecia mejor aumentando la sensibilidad con la que éste se registra. Así en la figura VI.37 puede observarse la corriente pseudocapacitativa que aparece entre 0.65 y 0.9 V para la disolución 0.01 M en KCl (curva a) y que se desplaza a potenciales menos positivos cuando la concentración es 0.1 M (curva b). La zona entre 0.4 y 0.82 V del voltamograma obtenido en HClO_4 0.1 M + KCl 0.1 M se ha registrado en la figura VI.38 para una superficie enfriada en H_2+Ar (curva a) y para una superficie enfriada al aire (curva b). La desaparición de los picos reversibles a 0.7 V y la obtención de un voltamograma entre 0.055 y 0.3 V que es similar a los representados en las figuras VI.19 (curva 2) y VI.20, indica claramente la relación entre el orden de la superficie y la corriente que se observa entre 0.5 y 0.8 V para la superficie enfriada en H_2+Ar . Esta corriente debe estar relacionada con la adsorción de iones cloruro sobre la superficie Pt(100) bien ordenada. Su no existencia en las disoluciones H_2SO_4 0.5 M + x KCl puede deberse a un problema de adsorción competitiva entre los iones cloruro y bisulfato en esa zona de potenciales.

Los voltamogramas obtenidos en las disoluciones HClO_4 0.1 M + x KCl con la superficie Pt(100) se han integrado entre 0.15 y 0.73 V (Q_I en la tabla), 0.15-0.5 V (Q_{II}) y entre 0.05 y 0.5 V (Q_{III}). Los límites utilizados para determinar Q_I permiten comparar los valores obtenidos con los correspondientes a las disoluciones HClO_4 0.1 M (sin cloruros) mientras que Q_{II} y Q_{III} se han determinado en el mismo rango de potenciales utilizado al integrar los voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M + x KCl (sección VI.3.1.4.2). Todos los valores representados en la tabla son valores brutos, no corregidos de la contribución de la doble capa.

$[\text{Cl}^-]/\text{M}$	0	5×10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$Q_I / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	325	303	308	312	331	334
$Q_{II} / "$	—	287	297	302	320	318
$Q_{III} / "$	—	310	322	324	340	341

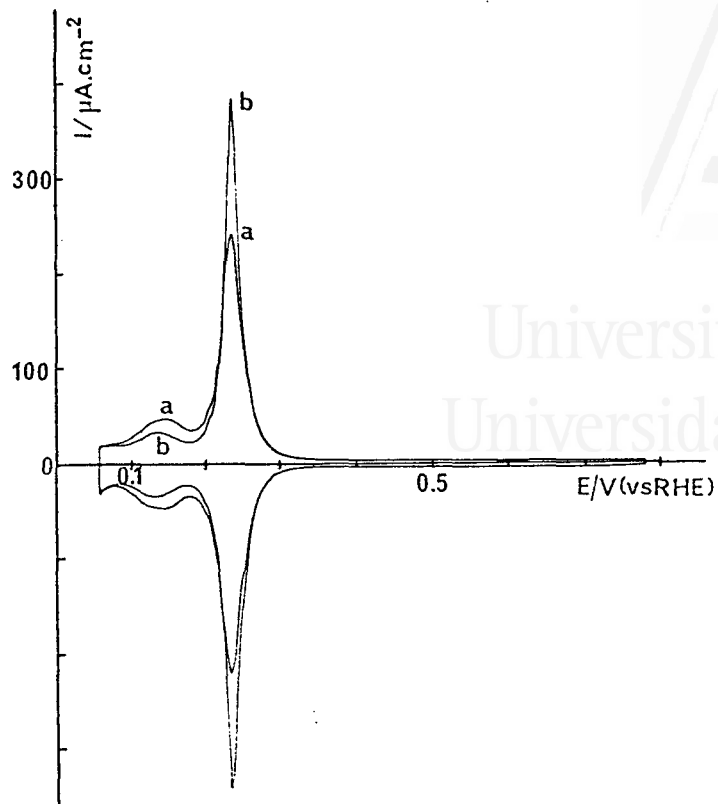
La evolución de los valores de Q_I muestra inicialmente una disminución de la carga experimental que puede relacionarse con la disminución de la población de los estados entre 0.4 y 0.7 V que se observa en la figura VI.27. Los valores de Q_{II} y Q_{III} que se obtienen para la disolución 5×10^{-5} M en KCl son significativamente mayores que los que se obtienen con una disolución H_2SO_4 0.5 M. Estos valores crecen al aumentar la concentración en KCl hasta 10^{-4} M, siendo prácticamente los mismos para la disolución 10^{-3} M y creciendo de nuevo para las disoluciones 0.01 y 0.01 M. Los valores de Q_{II} para estas dos últimas concentraciones son significativamente mayores que los obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con KCl 0.01 y 0.1 M y en el mismo rango de potenciales (Q_I en la tabla de la sección VI.3.1.4.2). La diferencia entre los valores correspondientes a la integración entre 0.05 y 0.5 V (Q_{III} en las dos tablas) es bastante menos importante.

Este hecho, junto a los valores prácticamente constantes de $(Q_{III}-Q_{II})$ para todas las concentraciones de KCl en HClO_4 0.1 M (entre 20 y 25 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, independientemente de la concentración), indica que el exceso de carga que se detecta para las disoluciones 0.01 y 0.1 M KCl en HClO_4 0.1 M entre 0.15 y 0.5 V, aparecen en medio sulfúrico entre 0.15 y 0.05 V. Este comportamiento puede explicarse si se asume que existe una contribución de los aniones cloruro a la carga de la doble capa y que ésta aparece a potenciales menos positivos cuando el pH de la disolución es menor (pH=0 para la disolución H_2SO_4 0.5 M y pH=1 para la disolución HClO_4 0.1 M). Esta contribución puede hacerse aparecer en las cargas obtenidas en ambos medios si los voltamogramas se integran en un rango de potenciales en el que se pase de tener la superficie libre de aniones a la saturación de la misma. En el caso de los iones cloruro el límite negativo de este dominio de potenciales debe situarse cerca del inicio de la descarga de hidrógeno. La obtención de cargas similares en ambos medios entre 0.05 y 0.5 V parece confirmar esta hipótesis. Puede concluirse entonces que en las dos series de voltamogramas obtenidos en H_2SO_4 0.5 M + x KCl y HClO_4 0.1 M + x KCl existe una parte mayoritaria del exceso de carga en este rango de potenciales que no proviene de la adsorción de iones cloruro y que corresponde a la existencia de una superficie más densa.

Por último discutiremos sobre la posibilidad de reordenar electroquímicamente una superficie Pt(100) perturbada por la adsorción-desorción de oxígeno. Esta posibilidad existe en las disoluciones de H_2SO_4 0.5 M si se cicla la superficie a $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ [51] en un rango de potenciales que incluya la saturación de la superficie en hidrógeno y el inicio de la adsorción de oxígeno. La imposibilidad de producir este efecto ciclando la superficie en HClO_4 0.1 M en las mismas condiciones indica que la adsorción específica de aniones juega un papel en este proceso [53]. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la adición de KCl a una disolución HClO_4 0.1 M lleva consigo la reaparición de la posibilidad de reordenar electroquímicamente una superficie Pt(100) perturbada.

La curva a de la figura VI.39 corresponde al voltamograma en HClO_4 0.1 M + KCl 0.1 M de una superficie $\text{Pt}(100)$ enfriada al aire y sometida a un ciclo de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.35 V. La existencia de estados de adsorción entre 0.05 y 0.2 V y de un estado a 0.24 V cuya amplitud es significativamente inferior al del correspondiente a la superficie enfriada en H_2+Ar (curva a de la figura VI.38) indica que la superficie obtenida en estas condiciones contiene una importante densidad de defectos superficiales. Si la superficie se cicla entonces entre 0.05 y 1.11 V a $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 1 minuto se obtiene el voltamograma representado en la curva b de la figura VI.30. La evolución del estado a 0.24 V y la de los estados situados a potenciales inferiores se produce en sentido contrario a la que se observa cuando se adsorbe oxígeno sobre la superficie (ver curvas a y b de la figura VI.38). Este comportamiento indica la restauración parcial del orden de la superficie bajo el efecto de este tratamiento electroquímico.

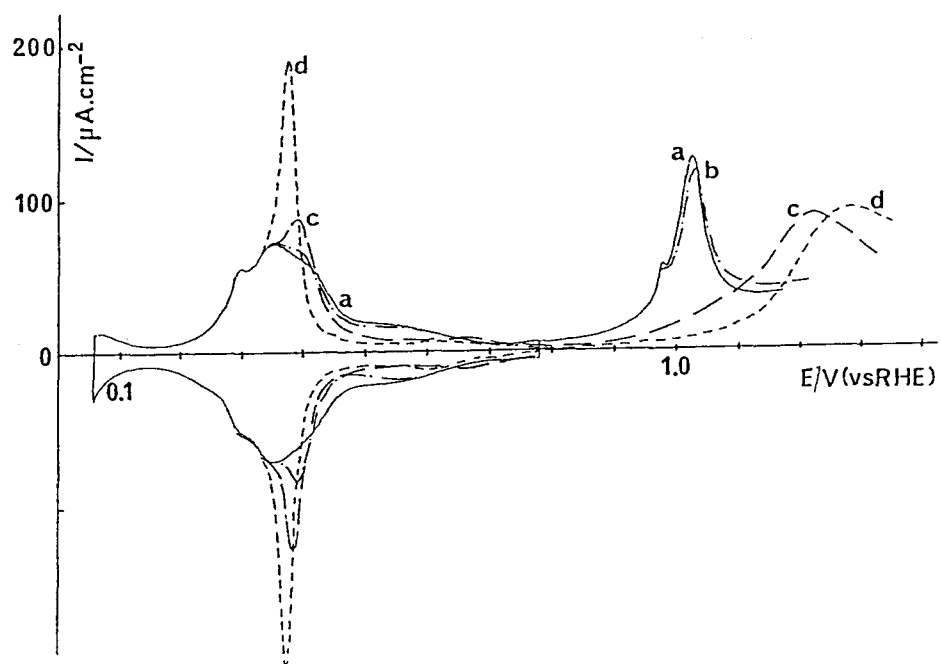
El límite positivo de 1.1 V utilizado durante el ciclado rápido en la experiencia de la figura VI.39 corresponde a aquel que produce un máximo desarrollo del estado a 0.24 V. La utilización de potenciales superiores reintroduce defectos en la superficie tal y como refleja un aumento de la población de los estados inferiores a 0.2 V. Este valor máximo del límite positivo durante el ciclado rápido es superior al valor de 1.0 V encontrado en una disolución H_2SO_4 0.5 M. Dado que la adsorción de oxígeno a bajo recubrimiento es necesaria para que la restauración del orden de la superficie tenga lugar, esta diferencia puede relacionarse con el efecto de la adsorción específica de aniones sobre el potencial al cual comienza la adsorción de oxígeno sobre la superficie. Para confirmar esta presunción se han realizado experiencias en las que la superficie $\text{Pt}(100)$ perturbada se ha ciclado en disoluciones conteniendo una concentración diferente de iones cloruro (entre 10^{-3} M y 0.1 M en HClO_4 0.1 M). La perturbación de la superficie se ha llevado a cabo tras aplicar dos ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.26-1.28 V en el mismo electrolito a una superficie enfriada en H_2+Ar . En estas condiciones el límite positivo para el ciclado rápido con el que se consigue una máxima restauración de la superficie (medida a partir del aumento del máximo de corriente del



VI.39. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + KCl 0.1 M de $\text{Pt}(100)$

a) tras enfriamiento al aire y un ciclo de adsorción de oxígeno hasta 1.35 V.

b) la misma superficie ciclada a 100 V/s hasta 1.11 V



VI.40. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + x CH_3COONa de una superficie $\text{Pt}(100)$ enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$.

a) $x = 0$; b) $x = 2 \times 10^{-3}$ M ; c) $x = 10^{-4}$ M ; d) $x = 10^{-3}$ M.

principal estado de adsorción de hidrógeno) pasa de situarse ente 1.04-1.07 V para la disolución que contiene KCl 10^{-3} M a 1.11 V para la disolución HClO_4 0.1 M + 0.1 M KCl. Esta evolución sigue el desplazamiento a potenciales más positivos de los estados de adsorción de oxígeno sobre Pt(100) a medida que la concentración en iones cloruro aumenta.

VI.3.2.4.3. EFECTO DE LA ADICION DE CH_3COONa .

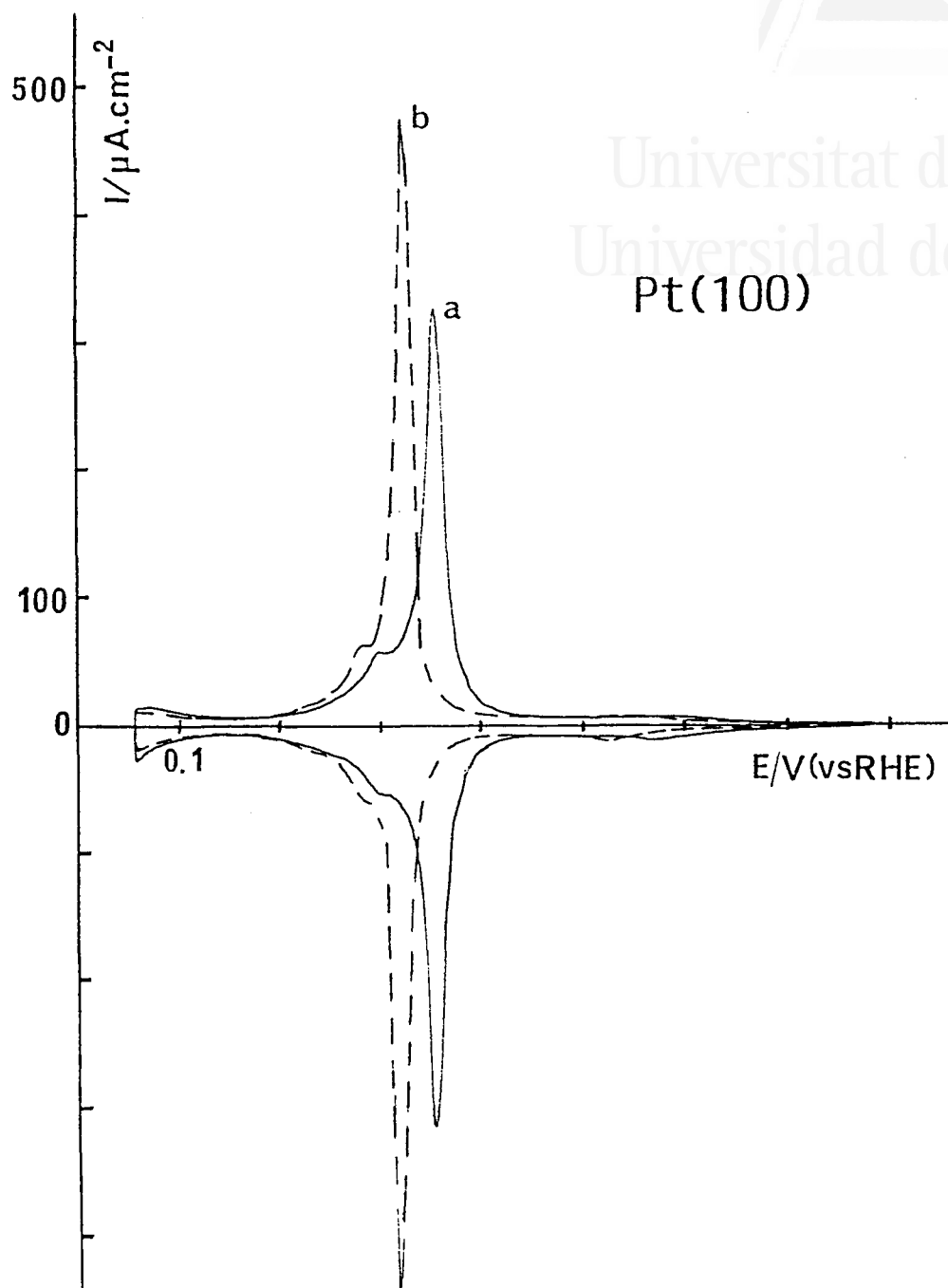
En las figuras VI.40 y 41 se recogen los voltamogramas obtenidos con una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar y puesta en contacto con disoluciones de HClO_4 0.1 M a las que se les ha añadido acetato de sodio. La concentración de este último va de 0 (curva a) hasta 10^{-3} M (curva d) en la figura VI.40. En la figura VI.41 la concentración es 0.01 M (curva a) y 0.1 M (curva b).

Debe tenerse en cuenta que las concentraciones a las que se hace mención corresponden a la cantidad de CH_3COONa añadida a la disolución. Dado el carácter de base débil de los iones acetato y el pH ácido impuesto por la presencia de HClO_4 0.1 M, estos valores de concentración representan el total de CH_3COO^- y CH_3COOH presentes en la disolución. Por otro lado, el acetato de sodio se ha añadido solamente a la disolución de trabajo, siendo la disolución del electrodo de referencia HClO_4 0.1 M en todos los casos. Esto hace que el pH de la referencia sea constante mientras que el de la disolución de trabajo varía al hacerlo la cantidad de acetato añadida a la disolución.

A partir del pK_a del ácido acético (4.75) y de las concentraciones iniciales (añadidas) de CH_3COONa pueden calcularse la concentración de iones acetatos y el pH de la disolución HClO_4 0.1 M. Para todas las concentraciones iniciales iguales o inferiores a 10^{-2} M, el pH de la disolución apenas varía con la concentración (1.05 para la disolución HClO_4 0.1 M + CH_3COONa 10^{-2} M). Sin embargo, para 10^{-1} M el pH aumenta bruscamente a 2.9. En cuanto a la concentración de iones acetato en la disolución, ésta es 1.8×10^{-7} M, 2×10^{-6} M y 1.3×10^{-3} M cuando el total de las concentraciones de iones acetato y ácido acético es 10^{-3} M, 10^{-2} M y 0.1 M, respectivamente. Por razones de comodidad nos referiremos siempre a estos últimos valores de concentración total para referirnos a cada una de las disoluciones estudiadas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante
Pt(100)



VI.41. Voltamogramas en HClO_4 0.1 M + CH_3COONa 0.01 M (a) y 0.01 M (b) de una superficie Pt(100) enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$. La solución del electrodo de referencia es HClO_4 0.1M

Considerando las concentraciones relativamente bajas de los aniones acetato en las disoluciones que hemos preparado resulta sorprendente el marcado efecto que éstos tienen sobre los estados de adsorción-desorción de Pt(100) en HClO_4 0.1 M. Basta decir que el voltamograma obtenido cuando la disolución es 10^{-3} M (concentración inicial) es prácticamente superponible con el que se obtiene en una disolución H_2SO_4 0.5 M. Si tomamos la posición de los estados de adsorción de hidrógeno como testigo de las condiciones de adsorción específica en la superficie podríamos decir que estas últimas son prácticamente las mismas en los dos casos. Por otro lado, los voltamogramas de las curvas a y b de la figura VI.41 son muy similares a los obtenidos en disoluciones HClO_4 0.1 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.01 y 0.1 M respectivamente [60].

Una característica importante de los voltamogramas representados en la figura VI.41 es la practica igualdad entre las corrientes a ambos lados de la base del estado de adsorción principal. Esta corriente es además prácticamente constante hasta 0.5 V para todas las concentraciones de CH_3COONa , estrechándose luego a partir de un potencial cuyo calor disminuye al hacerlo la concentración. Por su parte, la corriente del mínimo a 0.15 V es prácticamente la misma que se mide en disolución H_2SO_4 0.5 M y HClO_4 0.1 M, sugiriendo que la contribución de la corriente de carga de la doble capa pueda ser la misma, al menos entre 0.15 y 0.5 V. Este comportamiento se observa también en las disoluciones HClO_4 0.1 M + x $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [60] y diferencia a estos dos sistemas de las disoluciones HClO_4 0.1 M + x KCl o H_2SO_4 0.5 M + x KCl, en las que la evolución de los voltamogramas al aumentar la concentración de iones cloruro no permite obtener la misma conclusión (constancia de la contribución de doble capa) de forma tan directa.

La figura VI.41 refleja claramente que la adsorción de iones acetato sobre Pt(100) tiene el mismo efecto sobre los estados de esta superficie en HClO_4 0.1 M que la que se muestra en la figura VI.36 en el caso de la adsorción de iones cloruro. La onda de adsorción de oxígeno que se obtiene en los dos casos no tiene exactamente la misma forma pero es claro el desplazamiento a potenciales más positivos que la adsorción de estos aniones produce sobre éste proceso. También como en el caso de

los iones cloruro o bioxalato, la población de los estados de adsorción en presencia de iones acetato es mayor que la que se obtiene en H_2SO_4 0.5 M, por ejemplo.

Este resultado experimental se refleja en la siguiente tabla en la que Q_I y Q_{II} corresponden a las cargas experimentales (no corregidas de la contribución de la doble capa) medidas respectivamente entre 0.15 y 0.73 V y 0.15 y 0.5 V. Los valores de Q_{III} se han obtenido a partir de Q_{II} suponiendo que la corriente de carga de la doble capa entre 0.15 y 0.5 V coincide con la corriente que se mide en ambos límites de este dominio de potenciales. Esta suposición resulta en valores de carga que se sitúan entre 42 y 46 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ independientemente de la concentración.

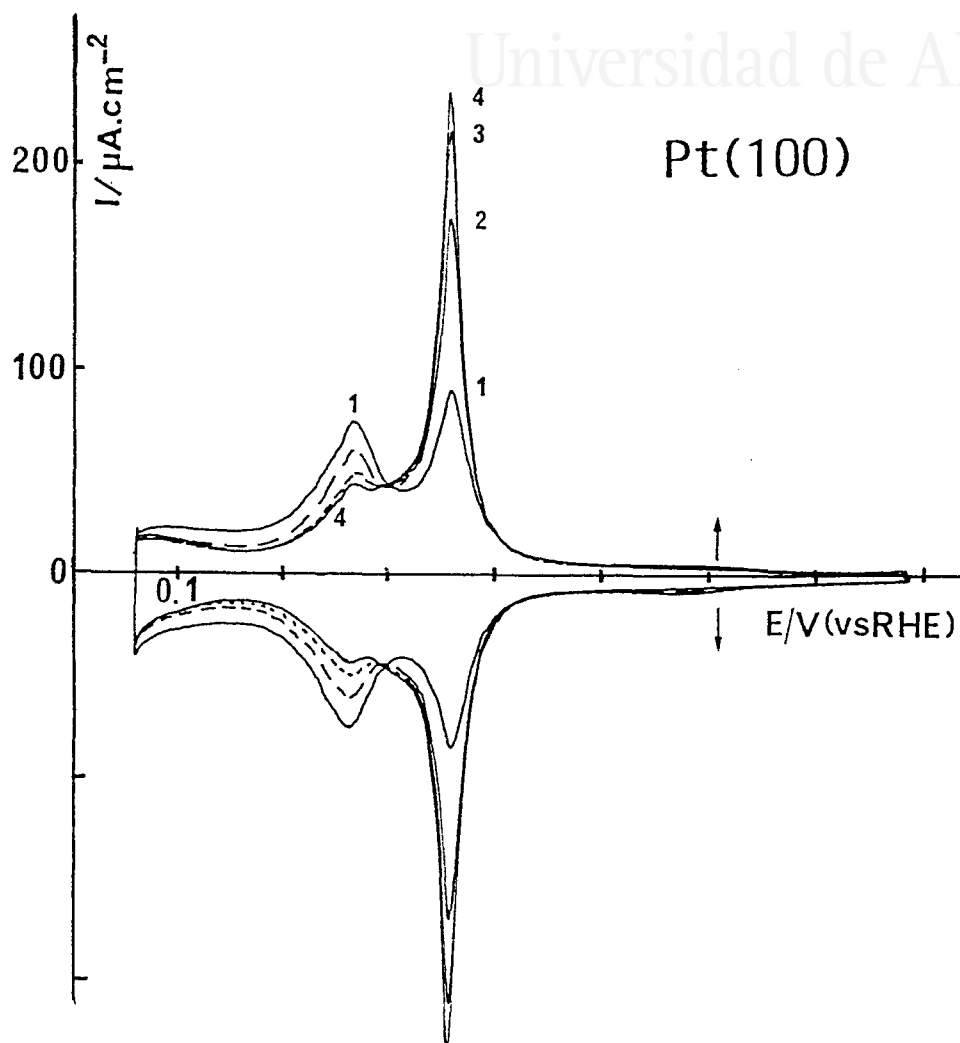
$[\text{CH}_3\text{COONa}] / \text{M}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$Q_I / \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	310	311	312	315
$Q_{II} / "$	269	287	296	293
$Q_{III} / "$	223	245	252	249

Los valores de Q_I son inferiores a los $325 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ que se miden en la disolución sin cloruros y no varían prácticamente con la concentración de acetato de sodio en la disolución. En cuanto a los valores medidos entre 0.15 y 0.5 V, éstos aumentan bruscamente al aumentar la concentración de 10^{-4} M a 10^{-3} M y luego permanecen prácticamente constantes hasta 0.1 M. Lo mismo ocurre con los valores corregidos de la doble capa. La ausencia de variaciones importantes en la zona entre 0.05 y 0.15 V en los voltamogramas de las figuras VI.41 y VI.41 indica que este comportamiento sería el mismo si los voltamogramas se integraran entre 0.05 y 0.5 V.

Finalmente puede destacarse el que los valores de Q_{III} para las disoluciones 10^{-3} - 10^{-2} M sea prácticamente constante y significativamente superior al que se obtiene en H_2SO_4 0.5 M. Este valor



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI.42. Voltamogramas de Pt(100) en HClO_4 0.1 M + CH_3COOH 0.01 M.

1) superficie enfriada en $\text{H}_2 + \text{Ar}$ y ciclada 3 veces hasta 1.37 V

2-4) la misma superficie tras ciclados consecutivos a 100 V/s y diferentes límites positivos :2) 1.02 V;3) 1.07 V;4) 1.12 V

sugiere la existencia de una estructura superficial más densa. El valor medio obtenido para las concentraciones entre 10^{-3} - 10^{-1} M ($249 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) excede en un 19 % a los $209 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ que corresponden la saturación en hidrógeno de la superficie Pt(100) (1x1). Este resultado parece confirmar, con otro anión diferente a los cloruros y bioxalatos, que la adsorción específica de aniones fuertemente adsorbidos puede estabilizar una estructura más densa que la (1x1) en contacto con la fase líquida.

La adsorción específica de los iones acetato sobre Pt(100) hace posible la restauración electroquímica en las disoluciones HClO_4 0.1 M + x CH_3COONa de una superficie perturbada por la adsorción-desorción de oxígeno a alto recubrimiento. La experiencia de la figura VI.42 se ha realizado tomando como punto de partida el voltamograma de una superficie Pt(100) enfriada en H_2+Ar y luego ciclada tres veces hasta 1.37 V en una disolución 10^{-2} M en CH_3COONa (curva 1). Este tipo de curva refleja una pérdida importante en el orden de los dominios (100) existentes en la superficie con respecto a los que posee la superficie después del tratamiento a la llama y enfriamiento en ausencia de oxígeno. Las curvas 2, 3 y 4 muestran el efecto del límite positivo durante el ciclado a $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ de la superficie en la misma disolución. Estas curvas se han obtenido aplicando ciclados consecutivos de 1 minuto hasta 1.02 V (curva 2), 1.07 (curva 3) y 1.12 V (curva 4). A esta última curva corresponde la máxima recuperación del estado a 0.355 V que puede conseguirse tras haberse perturbado la superficie. Un ciclado con un límite positivo mayor conduce de nuevo a la disminución de este estado y al aumento de la población de los estados situados a potenciales menos positivos.

VI.4. BIBLIOGRAFIA.

1. M.A.VAN HOVE, R.J.KOESTNER, P.C.STAIR, J.P.BIBERIAN, L.L.KESMODEL, I.BARTOS y G.A.SOMORJAI.
a)Surf.Sci. 103(1981)189 ; b)ibid.103(1981)218
2. S.HANGSTROM, H.B.LYON y G.A.SOMORJAI.
Phys.Rev.Lett.15(1965)491 ; citado en [1]
3. H.B.LYON y G.A.SOMORJAI. J.Chem.Phys.46(7)(1967)2539
4. D.G.FEDAK y N.A.GJOSTEIN. Surf.Sci.8(1967)77
5. G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.8(1967)98
6. J.T.GRAND y T.W.HAAS. Surf.Sci.18(1969)457
7. P.W.PALMBERG y T.N.RHODIN. J.Appl.Phys.39(5)(1968)2425
8. A.E.MORGAN y G.A.SOMORJAI. Surf.Sci.12(1968)405
9. M.MUNDSCHAU y R.VANSELOW. Phys.Rev.Lett.53(1984)1084
10. P.W.PALMBERG en "The structure and chemistry of solid surfaces". Editado por G.A.Somorjai. Wiley. New York, 1969 ; citado en [1].
11. L.J.CLARKE. "Surface Crystallography : an introduction to LEED". John Wiley & Sons. New York, 1985.
12. J.J.McCARROLL. Surf.Sci.53(1975)297
13. P.HEILMANN, K.HEINZ y K.MULLER. Surf.Sci.83(1979)487
14. K.HEINZ, E.LANG, K.STRAUSS y K.MULLER. Surf.Sci.120(1982)L401
15. H.B.NIELSEN y D.L.ADAMS. Surf.Sci.97(1980)L351
16. H.P.BONZEL, G.BRODEN y G.PIRUG. J.Catalysis.53(1978)96
17. H.P.BONZEL, C.R.HELMES y S.KELEMEN.
Phys.Rev.Lett. 35(1975)1237
18. K.GRIFFITHS, T.E.JACKMAN, J.A.DAVIES y P.R.NORTON
Surf.Sci.138(1984)113
19. T.A.CLARKE, R.MANSON y M.TESCARI. Surf.Sci.40(1973)1
20. J.P.BIBERIAN. Surf.Sci.97(1980)257
21. T.T.TSONG. Surf.Sci.Rep.8(1988)127
22. G.L.KELLOG. Surf.Sci.177(1986)L1021
23. Q.J.GAO y T.T.TSONG. Phys.Rev.B. 36(5)(1987)2547
24. W.HÖSLER, E.RITTER y R.J.BEHM.
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.90(1986)205
25. R.J.BEHM, W.HÖSLER, E.RITTER y G.BINNIG.
Phys.Rev.Lett.56(3)(1986)228
26. A.E.REYNOLDS, D.KALETTA, G,ERTL y R.J.BEHM.
Surf.Sci.218(1989)452
27. F.P.NETZER y G.KNERINGER. Surf.Sci.51(1975)526
28. M.A.BARTEAU, E.I.KO y R.J.MADIX. Surf.Sci.102(1981)99
29. P.R.NORTON, D.K.CREBER, y J.A.DAVIES.
J.Vac.Sci.Technol.17(1)(1980)149
30. P.R.NORTON, J.A.DAVIES, D.K.CREBER, C.W.SITTER y T.E.JACKMAN
Surf.Sci.108(1981)205
31. P.R.NORTON, J.A.DAVIES, D.P.JACKSON y N.MATSUNAMI
Surf.Sci.85(1979)269
32. G.KNERINGER y F.P.NETZER. Surf.Sci.49(1975)125
33. G.MAIRE, P.LÉGARÉ y G.LINDAUER. Surf.Sci.80(1979)238
34. P.R.NORTON, K.GRIFFITHS y P.E.BINDNER. Surf.Sci.138(1984)125
35. T.E.JACKMAN, K.GRIFFITHS, J.A.DAVIES y P.R.NORTON
J.Chem.Phys.79(7)(1983)3529

36. P.A. THIEL, R.J. BEHM, P.R. NORTON y G. ERTL.
a) Surf. Sci. 121(1982)L533 ;b) J. Chem. Phys. 78(12)(1983)7448
37. R.J. BEHM, P.A. THIEL, P.R. NORTON y G. ERTL.
J. Chem. Phys. 78(12)(1983)7437
38. P. GARDNER, M. TUSHAUS, R. MARTIN y A.M. BRADSHAW.
Surf. Sci. 240(1990)112
39. K. MASE y Y. MURATA. Surf. Sci. 242(1991)132
40. E. RITTER, R.J. BEHM, G. POTSCHEKE y J. WINKERLIN.
Surf. Sci. 181(1987)403
41. K. HEINZ, E. LANG, K. STRAUSS y K. MULLER.
Appl. Surf. Sci. 11/12(1982)611
42. C.R. HELMS, H.P. BONZEL y S. KELEMEN
J. Chem. Phys. 65(5)(1976)1773
43. G. ERTL, P.R. NORTON y J. RUSTIG. Phys. Rev. Lett. 49(2)(1982)177
44. M.P. COX, G. ERTL, R. IMBIHL y J. RUSTIG.
Surf. Sci. 134(1983)L517
45. R. IMBIHL, M.P. COX y G. ERTL. J. Chem. Phys. 84(6)(1986)3519
46. B. LANG, R.W. JOYNER y G.A. SOMORJAI. Surf. Sci. 30(1972)440
47. D.W. BLAKELY y G.A. SOMORJAI. Surf. Sci. 65(1977)419
48. G. MAIRE, P. LÉGARÉ y G. LINDAUER. Surf. Sci. 80(1979)238
49. B. LANG. Surf. Sci. 53(1975)317
50. J. CLAVILIER, D. ARMAND y B.L. WU.
J. Electroanal. Chem. 135(1982)159
51. J. CLAVILIER y D. ARMAND. J. Electroanal. Chem. 199(1986)187
52. J. CLAVILIER, J.M. FELIU, A. FERNANDEZ-VEGA y A. ALDAZ.
J. Electroanal. Chem. 269(1988)175
53. D. ARMAND y J. CLAVILIER. J. Electroanal. Chem. 270(1989)331
54. J.M. ORTS, J.M. FELIU, A. ALDAZ, J. CLAVILIER y A. RODES.
J. Electroanal. Chem. 281(1990)199
55. J. CLAVILIER, D. ARMAND, S.G. SUN y M. PETIT.
J. Electroanal. Chem. 205(1986)267
56. F.T. WAGNER y P.N. ROSS.
a) J. Electroanal. Chem. 150(1983)141 ;b) Surf. Sci. 160(1985)305
57. S. MOTOO y N. FURUYA. J. Electroanal. Chem. 167(1984)309
58. H. EBERT, R. PARSONS, G. RITZOULIS y T. VANDERNOOT.
J. Electroanal. Chem. 264(1989)181
59. N.M. MARKOVIC, N.S. MARINKOVIC y R.R. ADZIC.
J. Electroanal. Chem. 241(1988)309
60. J.M. ORTS. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 1991.
61. L. PALAIKIS, D. ZURAWSKI, M. HOURANI y A. WIECKOWSKI.
Surf. Sci. 199(1988)347
62. F. EL OMAR y R. DURAND. J. Electroanal. Chem. 178(1984)343
63. M.L. LYNCH, B.J. BARNER y R.M. CORN.
J. Electroanal. Chem. 300(1991)447
64. D.F. UNTEREKER y S. BRUCKENSTEIN. Anal. Chem. 44(1972)1009
65. J.M. ORTS. Comunicación personal.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. CONCLUSIONES.

Los resultados presentados en este trabajo han confirmado de forma general la sensibilidad de los procesos de adsorción electroquímica de hidrógeno y oxígeno a la estructura cristalina superficial de los electrodos de platino. Esta conclusión general emana del estudio sistemático de dos series de superficies vecinales de Pt(111) situadas respectivamente en las zonas $[1\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}1]$ y de una serie de superficies vecinales de Pt(100) en la zona $[0\bar{1}1]$. El estudio sistemático de estas series de superficies ha permitido relacionar la evolución gradual de los voltamogramas obtenidos en disoluciones de ácido sulfúrico o perclórico con la variación de las densidades de los sitios de adsorción con una simetría determinada y las dimensiones de los dominios mono o bidimensionales en los que estos sitios se encuentran distribuidos.

Las condiciones en las que se realiza el tratamiento térmico de las superficies han sido estudiadas, prestandose especial atención al posible efecto de la adsorción de oxígeno durante el enfriamiento de la muestra. La distribución de los estados de adsorción de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[1\bar{1}0]$ no varía de forma importante de unas condiciones a otras. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos en UHV que indican una especial estabilidad de estas superficies frente a la adsorción de oxígeno.

El efecto de las condiciones de enfriamiento del electrodo es más importante para las superficies que contienen sitios (100) dispuestos en dominios monodimensionales (caso de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$) o bidimensionales (superficies vecinales de Pt(100)). En todos estos casos, la sensibilidad del voltamograma de estas superficies vis a vis de la cantidad de oxígeno adsorbido durante el tratamiento a la llama refleja el efecto de este último sobre el orden de los dominios (100). Una modificación adecuada de las condiciones en las que se realiza el tratamiento térmico permite evitar este efecto obteniéndose así superficies cuyas estructuras presentan un mínimo de defectos superficiales.

La contribución más original de este trabajo ha sido la del desarrollo de una aproximación cuantitativa al análisis de los estados de adsorción del voltamograma con vistas a la determinación de la densidad superficial de cada tipo de sitio. Este análisis ha sido realizado de forma sistemática con las dos series de superficies vecinales de Pt(111). El modelo de esferas duras de la estructura estable en vacío para cada tipo de superficie ha sido tomado como guía a la hora de abordar este estudio.

El primer paso en el análisis de los voltamogramas ha sido la determinación de las poblaciones de los estados relacionados con la adsorción sobre los sitios de escalón. Estos estados aparecen en H_2SO_4 0.5 M a 0.110 V y 0.255-0.265 V para las superficies vecinales de Pt(111) en las zonas $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}1]$ respectivamente. Los valores experimentales de las densidades de carga asociada a estos estados coinciden, para cada serie de superficies e independientemente de la densidad de sitios de escalón, con las que se deducen del modelo de esferas duras correspondiente. Este resultado es válido independientemente de la naturaleza y de la concentración de los aniones presentes en la disolución, demostrando que la existencia de estos estados y su población son propiedades intrínsecas a la superficie.

El análisis de los estados asociados a las terrazas de las superficies vecinales de Pt(111) se ha realizado tomando en su conjunto los estados denominados inhabituales y habituales. Las densidades de carga correspondientes se han analizado, en primer lugar sin corrección alguna de doble capa, en función de las densidades de sitios de escalón que se deducen del modelo o, directamente, en función de las densidades de carga experimental asociadas a los sitios de escalón. Este tipo de análisis ha permitido establecer una forma alternativa de considerar y, finalmente, corregir la contribución de la doble capa.

El análisis de los datos experimentales de densidad de carga asociadas a los sitios de terraza y escalón ha proporcionado una información directa sobre la geometría de los sitios de escalón existentes en cada tipo de superficie vecinal. Esta última determina el

valor de la pendiente de la representación de las densidades de carga de los sitios de terraza en función de la de los sitios de escalón. Un valor de la pendiente próximo a $(-4/3)$ en el caso de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ confirma la simetría (110) de los sitios de escalón. Estos ocupan, según el modelo de esferas duras, una superficie que es $(4/3)$ veces la de un sitios de terraza (111). La validez de este tipo de análisis se ha confirmado al obtener una pendiente próxima de $(-2/3)$ en el caso de las superficies de la zona $[0\bar{1}1]$. Este valor que, como en el caso anterior es independiente de la concentración de ácido sulfúrico, coincide con la relación que existe entre el area de un sitio (100) de escalón y la de un sitios (111) de terraza. Estos resultados permiten confirmar in-situ la existencia, en contacto con el electrolito, del mismo tipo de estructuras $Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]$ y $Pt(S)[n(111)x(100)]$ estables en condiciones de alto vacío.

Es la primera vez que este tipo de conclusiones, relacionadas con la estructura a nivel atómico de una superficie de platino, pueden deducirse a partir de resultados electroquímicos. Por otro lado, el análisis de las poblaciones del conjunto de los estados relacionados con la adsorción sobre las terrazas (111) permite concluir que, al igual que ocurre con los sitios de escalón (100) o (110), es posible determinar la densidad de sitios distribuidos en este tipo de dominios si se acepta que la saturación de los mismos se produce con el intercambio de un electrón por átomo de platino superficial. Este resultado señala a la adsorción-desorción de hidrógeno como el proceso responsable de los estados de adsorción que se extienden hasta 0.5-0.8 V en los voltamogramas obtenidos en disoluciones de ácido sulfúrico de diferente concentración con superficies que contienen dominios bidimensionales (111).

La distribución de los estados de adsorción de las terrazas en habituales e inhabituales, así como la estructura fina de éstos últimos, han sido analizados en detalle en H_2SO_4 . Este estudio ha permitido demostrar que la población de los estados inhabituales equivale a $1/3$ del total de la carga del hidrógeno adsorbido sobre las terrazas de las

superficies con $n \geq 7-8$. Para las superficies con terrazas más estrechas, esta proporción disminuye gradualmente hasta hacerse cero en el caso de las superficies cuyos dominios (111) carecen de orden bidimensional. Por otro lado, el pico que caracteriza los estados inhabituales en H_2SO_4 aparece siempre para anchuras de terraza entre 12-14 filas de átomos. Ambas características de los estados inhabituales de Pt(111), su población y la aparición de su estructura fina en disoluciones de ácido sulfúrico, dependen exclusivamente de la anchura de las terrazas y pueden utilizarse para calibrar las dimensiones de los dominios bidimensionales (111) existentes en una superficie de platino cualquiera.

En medio perclórico, el análisis de las poblaciones de los estados asociados a la adsorción sobre las terrazas de las superficies vecinales de Pt(111) indica la existencia en la zona de potenciales inhabituales de un proceso de adsorción distinto al de adsorción de hidrógeno. El efecto de la adición de iones cloruro sobre el voltamograma de Pt(111) en $HClO_4$ 0.1 M ha demostrado que se trata de la adsorción de una especie oxigenada asociada a los picos reversibles que aparecen a 0.78 V en $HClO_4$ 0.1 M. Este proceso corresponde a una primera etapa de adsorción de oxígeno sobre los dominios bidimensionales (111).

El estudio de la adsorción de oxígeno sobre estas superficies vecinales se ha hecho, cualitativamente, analizando el primer barrido hasta potenciales que suponen la adsorción de esta especie. Para ambas series, la presencia de escalones favorece la adsorción de oxígeno sobre la superficie a potenciales inferiores que en el caso de Pt(111). En el caso de las superficies Pt(S)[n(111)x(100)] se observa la aparición de estados de adsorción bien definidos cuya amplitud aumenta a medida que lo hace la densidad de sitios de escalón.

Todo este conjunto de resultados obtenidos con superficies escalonadas regulares se ha aplicado al estudio de distintos procesos de reorganización y reconstrucción de superficies de platino conteniendo terrazas (111). Por otro lado se han podido definir criterios muy sensibles sobre la presencia de defectos (considerados como sitios de escalones) en una superficie Pt(111). Este último punto entra dentro

del marco del control de la calidad cristalina de una superficie de platino. Esta puede determinarse fácilmente a partir del efecto que la presencia de defectos superficiales tiene sobre cada uno de los procesos de adsorción electroquímica.

El efecto de las dimensiones de los dominios ordenados y de la presencia de sitios de escalón sobre la distribución de los estados de adsorción de hidrógeno, nos ha permitido seguir el proceso de reorganización térmica de la capa superficial perturbada en una superficie recién pulida. Un nuevo procedimiento experimental permite descontaminar térmicamente superficies de platino perturbadas, sin alterar la estructura de las mismas, posibilitando así el seguimiento de su reorganización hasta alcanzar la estructura de equilibrio correspondiente. La aparición de los estados correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre los dominios bidimensionales y el estrechamiento del rango de energías de adsorción sobre los sitios de escalón son fenómenos observados a medida que aumenta el orden de la superficie.

Otro caso estudiado es el de la perturbación de las superficies vecinales de Pt(111) en la zona $[0\bar{1}1]$ bajo el efecto de la adsorción térmica o electroquímica de oxígeno sobre los escalones (100). A partir del comportamiento electroquímico de estas superficies hemos propuesto un modelo para la superficie perturbada. Este modelo ha sido confirmado por el análisis de las poblaciones de los sitios (100) y (110). La relación que existe entre las densidades de cada tipo de sitio se mantiene cercana a $(-1/2)$ para superficies de distinta orientación y diferente grado de perturbación. De nuevo este dato está de acuerdo con la posición relativa de los átomos que definen los sitios de escalón y de kink en el modelo de esferas duras.

Un tercer caso de reconstrucción superficial que puede seguirse electroquímicamente es el del microfacetado que puede producirse bajo diferentes condiciones para cada tipo de superficie. Este fenómeno se manifiesta por el desarrollo de estados de adsorción característicos de la existencia de dominios (111) o (100) más anchos que los que existen

en las configuraciones con escalones monoatómicos y que sirven a su vez para calibrar las dimensiones de éstos últimos. En el caso de las superficies Pt(211) y Pt(311), pertenecientes a la zona $[0\bar{1}1]$, este tipo de fenómeno se produce bajo el efecto de la adsorción de oxígeno y llega hasta la formación de escalones bi o triatómicos. Un fenómeno similar aparece en el caso de las superficies Pt(S)[n(111)x(111)] con $n \leq 6$ inducido por el templado a alta temperatura del electrodo. En este último caso, la variación de la densidad de sitios (110), definidos en la intersección de la terraza y del escalón, permite determinar cuantitativamente el porcentaje de escalones monoatómicos desaparecidos.

Una segunda parte de los resultados presentados en este trabajo concierne el estudio electroquímico de las superficies que contienen dominios bidimensionales (100). La posibilidad de obtener superficies con un máximo desarrollo de este tipo de dominios nos ha inducido a reexaminar el comportamiento de Pt(100) en diferentes electrolitos. En todos los casos estudiados se ha comprobado que la adsorción de oxígeno, sea térmico o electroquímico, conduce a la desaparición de estados, tanto en la zona de adsorción de hidrógeno como en la de oxígeno, que pueden relacionarse finalmente con la existencia de orden en los dominios bidimensionales (100). Otros estados a bajo potencial permiten por su parte la detección de defectos en la superficie.

El estudio preliminar en HClO_4 0.1 M y en disoluciones de H_2SO_4 de una serie de superficies vecinales de Pt(100) ha confirmado la relación entre la dimensión de los dominios (100) y el desarrollo de estados a alto potencial. El análisis cuantitativo de estos estados aparece dificultado por la determinación de la contribución de la doble capa en el rango de potenciales integrado. Por otra parte, los resultados obtenidos tanto en disoluciones de HClO_4 como en las de H_2SO_4 parecen indicar que, a potenciales superiores a los de la descarga de hidrógeno, sólo se saturan la mitad de los sitios de escalón presentes en este tipo de superficie. Este hecho complicaría la determinación de la densidad de defectos superficiales existentes sobre dominios (100).

El análisis de la población de los estados de adsorción de hidrógeno sobre Pt(100) ha proporcionado indicaciones interesantes sobre la estructura de los dominios bidimensionales (100). Mientras que en disoluciones de H_2SO_4 los datos cuantitativos indican la existencia de una estructura no reconstruida (1x1), la presencia de aniones fuertemente adsorbidos (cloruro, acetato, bioxalato) parece inducir la aparición de una estructura superficial más densa. La obtención de resultados similares con diferentes aniones y en un amplio rango de concentraciones de éstos últimos indica que los resultados obtenidos reflejan una propiedad intrínseca de la superficie Pt(100). Por otro lado, los datos experimentales apuntan a la existencia de una estructura con una densidad atómica superficial consistente con la de la estructura hexagonal que caracteriza a la superficie Pt(100) en condiciones de alto vacío y en ausencia de adsorbatos.

El control de las condiciones de preparación de la superficie Pt(100) ha permitido la obtención de un nuevo tipo de voltamograma para la misma en disoluciones de $HClO_4$. Su interpretación necesita sin embargo de datos adicionales para asignar los estados de adsorción a alto potencial bien con la adsorción de una especie oxigenada fuertemente ligada a la superficie y sensible a la dimensión de los dominios (100) o bien a la existencia de una estructura superficial más densa que la (1x1) y estable en ausencia de adsorción específica.