

EFEITO DO Cu NA LIGA  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) 1X3  
 SOBRE A QUIMISSORÇÃO DE CO

Mauri J.B. Cardoso, Richard Landers e  
 V.S. Sundaram.  
 INSTITUTO DE FÍSICA UNICAMP CAMPINAS SP

Foram estudadas as superfícies monocristalinas da face orientada (110) da Pt 'pura' e da liga  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) através da espectroscopia de elétrons Auger, difração de elétrons de baixa energia e dessorção térmica programada. A Pt(110) 'pura' foi obtida após bombardeamento com íons de argônio (sputtering) da face (110) da liga  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110), removendo-se preferencialmente o cobre. Encontramos que a composição de equilíbrio da  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) foi de 8% at. de Cu enquanto que a superfície da  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) após sputtering mostrou-se livre de Cu. A superfície da Pt(110) 'pura' apresentou um diagrama de difração 1X2, como esperado para esta orientação cristalográfica da platina. A superfície da liga monocristalina  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) apresentou um diagrama de difração 1X3, o que indica ocorrência de reconstrução nesta superfície. A exposição a CO destas superfícies mostrou a existência de dois estados de quimissorção para CO em ambas as amostras estudadas. Encontramos que a temperatura dos máximos de dessorção, para cobertura de saturação de CO, foi de  $T_{\alpha}^1 = 107$  °C e  $T_{\beta}^1 = 260$  °C para  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  (110) e  $T_{\alpha}^2 = 131$  °C e  $T_{\beta}^2 = 248$  °C para a Pt(110) 'pura'. Determinamos o fator pré-exponencial e a energia de

ativação de dessorção para pequenas coberturas de CO ( $\theta \sim 0.1$  L) adsorvido à temperatura ambiente. Para CO/Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) encontramos  $\nu = 2 \times 10^{19} \text{seg}^{-1}$  e  $E_d = 55 \text{ kcal/mol}$  e para CO/Pt(110) 'pura' achamos  $\nu = 1.6 \times 10^{17} \text{seg}^{-1}$  e  $E_d = 41 \text{ kcal/mol}$ .

Quimissorção, CO, Pt-Cu

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas ligas binárias cataliticamente ativas possuem atividade em estase estacionário superior àquela encontrada para catalisadores monometálicos, além de serem mais resistentes ao envenenamento de sua superfície (1). A oxidação de CO é uma das reações catalíticas heterogêneas de maior importância (2) e a Pt é um dos melhores catalisadores monometálicos para esta reação (3). Entretanto, poucos trabalhos já foram efetuados para se determinar o comportamento da Pt quando em liga com outros metais. Neste artigo discutimos a quimissorção de CO sobre faces orientadas na direção (110) da platina e da liga bimetálica Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>, em condições experimentais similares. O estudo da quimissorção de CO sobre superfícies metálicas bem caracterizadas, possui importância tecnológica considerável, eminentemente em catálise. A quimissorção de CO nestas superfícies é um modelo através do qual podemos chegar ao entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de quimissorção.

Metais nobres, como o cobre, quando em liga com outro metal base, não necessariamente cataliticamente ativo, apresentam propriedades catalíticas da liga significativamente diferentes das dos constituintes da liga em separado. Isto ocorre, por exemplo, para a reação de oxidação de CO (3-5). A quimissorção de CO sobre a superfície da amostra é uma etapa determinante neste processo, que estudamos através da dessorção térmica programada (TDS), após ter caracterizado a superfície da liga Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) através da espectroscopia de elétrons Auger (AES) e da difração de elétrons de baixa energia (LEED). A escolha da liga Pt-Cu foi determinada por

seu comportamento catalítico de grande interesse, por existirem poucos estudos acerca desta liga e por se encaixar no programa de estudos de nosso laboratório, que tem pesquisado esta liga tem investigado as propriedades de superfície de várias outras ligas binárias bem caracterizadas.

Após adsorção de CO sobre Pt e Pt-Cu até a cobertura de saturação e à temperatura ambiente, observamos a existência de dois picos no espectro de dessorção térmica os quais foram interpretados como dois sítios de adsorção, envolvendo somente átomos de Pt, com energias de quimissorção diferentes (6,8,9). Este sistema também é interessante para se testar as teorias de segregação envolvendo mecanismos termodinâmicos, devido à diferença grande entre as energias de superfície da Pt e do Cu ( $\gamma_{Pt} - \gamma_{Cu} = 670 \text{ ergs/cm}^2$ ) (3).

## 2. EXPERIMENTAL

Todos os experimentos deste trabalho foram efetuados em ultra-alto vácuo, dentro de um câmara de inos com 65.3 litros de volume e dotada de janelas para a montagem dos diversos dispositivos. O bombeamento deste sistema é efetuado através da combinação de uma bomba iônica (400 litros/seg.) e de outra de sublimação de titânio (10). Após o 'baking' do sistema, sua pressão base é de  $1.5 \times 10^{-10}$  Torr. O sistema possui um analisador de elétrons tipo espelho cilíndrico com canhão de elétrons coaxial, canhão de íons, espectrômetro de massa quadripolar e analisador de elétrons semi-esférico com quatro grades. Uma descrição mais detalhada deste sistema pode ser obtida na referência (9).

A liga monocristalina Pt<sub>98</sub>Cu<sub>02</sub>(110) foi obtida da Material Research Corporation e preparada segundo técnicas metalúrgicas correntes. Sua dimensão é 5mm de diâmetro e 0.5mm de espessura. A orientação cristalográfica de sua superfície foi determinada através de técnicas de raios-X e a composição de volume da liga através de micro-sonda eletrônica. Encontrou-se que a composição de volume da liga é 98% at. de Pt e 2% at. de Cu. Após limpeza da amostra, ela foi montada na câmara de UHV em um porta amostras com manipulador de precisão. A amostra pode ser aquecida por radiação

proveniente de um filamento de tungstênio posicionado por detrás da face estudada. A temperatura do cristal foi medida através de um termopar cromel-alumel soldado na sua borda. Uma vez dentro da câmara de UHV, a amostra foi limpa 'in situ' por bombardeamento com íons de argônio ( $2 \times 10^{-5}$  Torr pressão parcial de Ar, 3 keV) e por ciclos de aquecimento em  $O_2$  e  $H_2$  ( $1 \times 10^{-7}$  Torr) a 900 °C. Após os ciclos de limpeza, a superfície da amostra foi reconstruída (recristalizada) mantendo-a à temperatura de 700 °C por períodos em torno de 1 hora.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. COMPOSIÇÃO DE SUPERFÍCIE

A composição de equilíbrio da superfície da face (110) da  $Pt_{,98}Cu_{,02}$ , bem como sua limpeza, foram determinados através da espectroscopia de elétrons Auger, sendo o espectro característico desta liga apresentado na Figura 1-a. É importante determinarmos a composição de equilíbrio da superfície da liga pois ela pode se apresentar bastante diferente daquela de volume (6). Para calcular a concentração dos componentes na liga sobre sua superfície utilizamos as intensidades pico a pico das linhas Auger em 235 eV para a Pt e 920 eV para o Cu. Não utilizamos a linha em 60 eV do Cu, mais sensível à superfície, por ela estar superposta a outra linha Auger da Pt. Encontramos uma composição atômica de cobre na superfície da liga de  $(3 \pm 2)\%$  at. de Cu, indicando que houve uma pequena segregação de cobre para a superfície. Este resultado está em acordo com outros obtidos recentemente para cristais similares (6,8).

O bombardeamento com íons de argônio causa uma remoção preferencial do Cu da superfície da amostra, possibilitando-nos a obtenção de uma amostra Pt(110), pura dentro dos limites de detecção AES. O efeito causado pelo bombardeamento com íons de Ar está apresentado na Figura 1-b, onde podemos observar a inexistência das linhas Auger do Cu. O estudo desta liga, Pt-98%, Cu-2%, orientada na direção (111), através da espectroscopia Auger, não apresentou segregação de Cu para a superfície, indicando uma dependência da segre

gação na orientação cristalográfica (11).

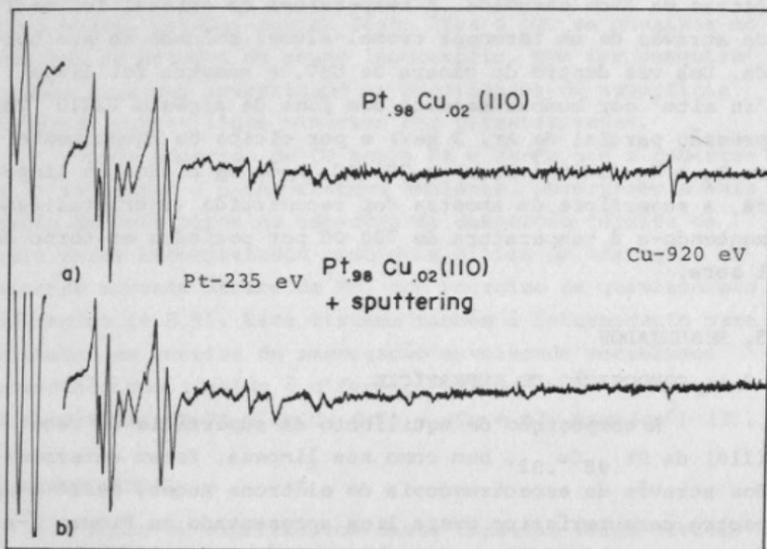


FIGURA 1 . Espectro Auger da superfície  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$   
 a) com sua composição de equilíbrio e  
 b) após ter sua superfície 'sputterada'. Os espectros foram feitos com um feixe de excitação de 5 keV e uma modulação de 5 Vpp, entre 30 e 1030 eV.

### 3.2. DIAGRAMA DE DIFRAÇÃO

Assim como outras superfícies orientadas na direção (110), Pt, Au e Ir, a superfície (110) da liga monocristalina  $Pt_{.98}Cu_{.02}$  apresentou sua superfície reconstruída, com célula unitária diferente daquela de volume. A superfície (110) da Pt tem uma estrutura cristalina de superfície, à temperatura ambiente, limpa e após recristalização, caracterizada por um diagrama de difração  $1 \times 2$  (12). Como esperado, obtivemos este diagrama de difração, cujo esquema apresentamos na Figura 2-a. Entretanto, a liga Pt-Cu com composição atômica de superfície de 8% de Cu, mostrou uma alteração drástica no arranjo cristalino dos átomos na sua superfície. Esta superfície exibiu uma reconstrução caracterizada por um

diagrama de difração 1X3, cujo esquema esta apresentado na Figura 2-b. Este resultado indica que a presença de uma subcamada de Cu sobre a superfície (110) da Pt induz um novo estado de reconstrução, estável enquanto esta superfície é mantida limpa e à temperatura ambiente. Após exposição da  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$  a CO, à temperatura ambiente, não pudemos observar nenhum diagrama LEED ordenado. Este resultado se contrapõe ao obtido para a Pt(110) 'pura' que quando exposta à adsorção de CO à temperatura ambiente apresenta um diagrama de difração 1X1 com fundo intenso.

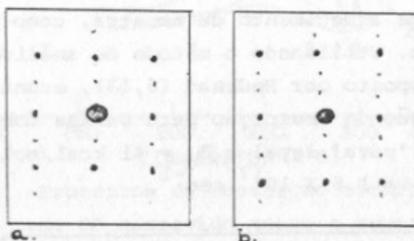


FIGURA 2 . Esquema dos diagramas de difração LEED vistos na tela fluorescente: a)  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$  1X2 - após 'sputtering' e b)  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$  1X3.

### 3.3. DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA

A quimissorção de CO foi estudada através da espectroscopia de dessorção térmica programada (TDS), técnica cu ja descrição detalhada apresentamos previamente (9,13).

A exposição a CO destas superfícies mostrou a existência de dois estados de quimissorção para CO adsorvido à temperatura ambiente em ambas as amostras estudadas. Observamos também que, assim como na Pt(110) 'pura', CO adsorve molecularmente sobre a  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$ .

#### 3.3.1. CO/Pt(110) 'PURA'

Um conjunto representativo de nossos espectros de dessorção térmica de CO/Pt(110) 1X2 'pura' esta apresentado na Figura 3-a. Obtivemos estes espectros mantendo constante a taxa de aquecimento da amostra em  $\beta = 26.7$  °C/seg e varia-

mos a exposição a CO, desde 0.45 L até a cobertura de saturação igual a 9.0 L. Constatamos a existência de dois estados de adsorção. O primeiro estado de adsorção ( $\beta$ ) aparece desde pequenas coberturas de CO adsorvido sobre a superfície, apresentando um máximo de dessorção para a cobertura de saturação em 248 °C. O segundo estado ( $\alpha$ ), começa a ser populado quando a cobertura relativa de CO atinge cerca de 50% da cobertura de saturação e, seu máximo de dessorção para esta cobertura ocorre à temperatura de 131 °C. Estudamos a quimisorção de CO em Pt(110) 'pura' em baixas coberturas de CO (0.1 L) obtendo um conjunto de espectros de dessorção em função da taxa de aquecimento da amostra, como pode ser visto na Figura 3-b. Utilizando o método de análise das curvas de dessorção proposto por Redhead (6,13), encontramos uma energia de ativação de dessorção para baixas coberturas de CO sobre Pt(110) 'pura' igual a  $E_d = 41$  kcal/mol com um fator pré-exponencial  $\nu = 1.6 \times 10^{17}$  seg<sup>-1</sup>.

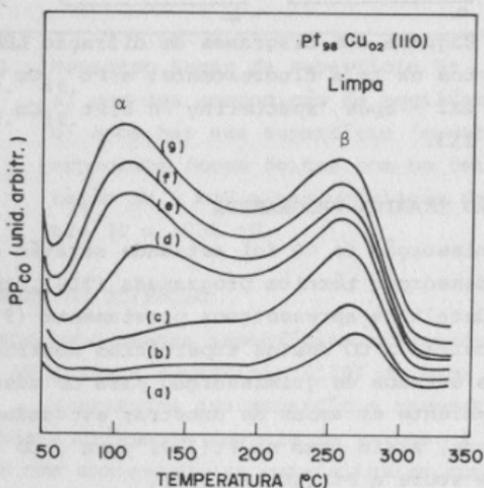


FIGURA 3-a . Espectros de dessorção térmica programada de CO adsorvido sobre a superfície Pt<sub>98</sub>Cu<sub>02</sub>(110) 1X3. As exposições (em Langmuir) são: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.4, d) 0.9, e) 1.8, f) 4.5, g) 9.1 . A taxa de aquecimento foi  $\beta = 22.3$  °C/seg.

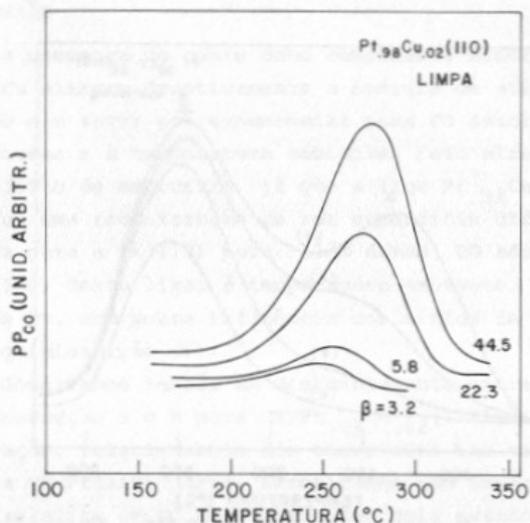


FIGURA 3-b . Espectros de dessorção térmica programada de CO adsorvido sobre a superfície  $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$   $1 \times 3$ . A exposição foi de 0.1 L (Figura 3-a (a) ) e taxas de aquecimento variável entre 3.2 até 44.5  $^{\circ}C/seg$ .

### 3.3.2. CO/ $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$

Na Figura 4-a mostramos um conjunto de espectros de dessorção térmica de CO/ $Pt_{.98}Cu_{.02}(110)$  obtidos para uma taxa de aquecimento da amostra  $\beta = 22.3$   $^{\circ}C/seg$  em função da exposição a CO, que variou entre 0.1 L até a cobertura de saturação igual a 9.1 L. A forma geral dos espectros de dessorção da liga é igual à do metal puro. O máximo de dessorção do estado  $\beta$  ocorreu a 262  $^{\circ}C$  e do estado  $\alpha$  a 109  $^{\circ}C$ . Determinamos a energia de ativação de dessorção e o fator pré-exponencial estudando a superfície da liga exposta a 0.1 L de CO adsorvido à temperatura ambiente em função da taxa de aquecimento da amostra. Este conjunto de espectros de dessorção está apresentado na Figura 4-b. Encontramos para esta superfície uma energia de ativação de dessorção  $E_d = 55$  kcal/mol com um fator pré-exponencial  $\nu = 2 \times 10^{19}$   $seg^{-1}$ .

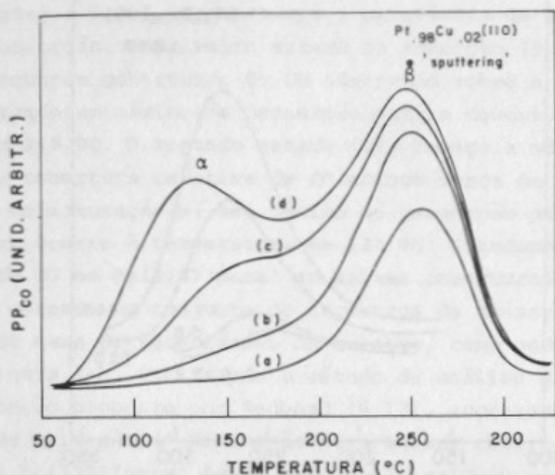


FIGURA 4-a . Espectros de TDS de CO/Pt<sub>.98</sub>Cu<sub>.02</sub>(110) logo após 'sputtering'. As exposições foram (em L): a) 0.45, b) 0.9, c) 1.8, d) 9.0 e taxa de

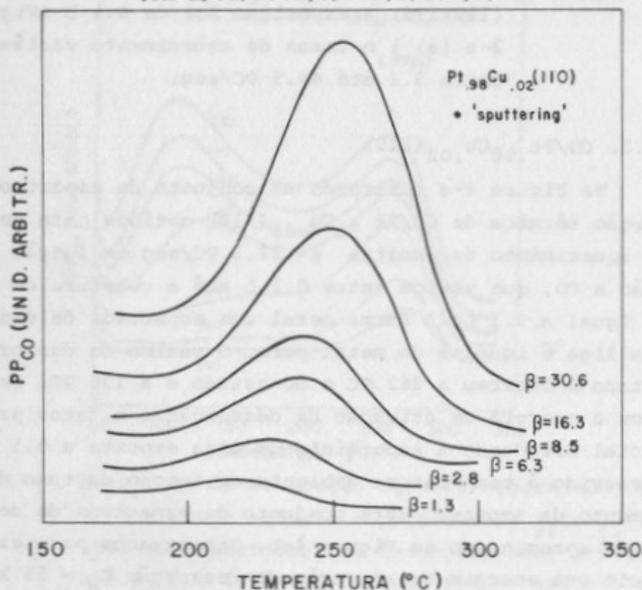


FIGURA 4-b . Espectros de TDS de CO/Pt<sub>.98</sub>Cu<sub>.02</sub>(110)+sputtering. A exposição foi de 0.1 L e taxas de aquecimento variável de 1.3 até 30.6°C/s.

## 4. DISCUSSÃO

A presença do cobre como componente minoritário na liga Pt-Cu alterou drasticamente a energia de ativação de dessorção e o fator pré-exponencial para CO adsorvido em baixa coberturas e à temperatura ambiente. Esta alteração parece ser efeito de estrutura, já que a liga Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) apresentou uma reconstrução de sua superfície diferente da observada para a Pt(110) pura. Além disso, CO adsorve sobre a face (110) desta liga, à temperatura ambiente, somente nos sítios de Pt, com pouca influência dos sítios de Cu e Pt-Cu sobre a quimissorção (6).

Observamos também um distanciamento entre os máximos de dessorção  $\alpha$  e  $\beta$  para CO/Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) à cobertura de saturação, relativamente aos observados nas mesmas condições para CO/Pt(110) 'pura'. Encontramos uma inversão da população relativa de CO dessorvido dos dois estados de adsorção quando comparamos os resultados que obtivemos para a liga com os obtidos para a platina pura. Para a cobertura de saturação, a população relativa nos dois estados de quimissorção, dado por  $\beta/\alpha$ , é de 0.9 para Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) e de 3.0 para a Pt(110) 'pura'. Esta inversão de população dos estados de quimissorção também pode ser atribuída à presença de cobre sobre a superfície da platina.

## 5. CONCLUSÃO

Encontramos que a superfície (110) da Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub> apresentou segregação moderada de cobre para a superfície. Esta superfície exposta a bombardeamento com íons de argônio sofreu remoção preferencial de Cu, resultando uma amostra Pt(110) 'pura'. Verificamos que a superfície da liga Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) reconstruiu-se, apresentando um diagrama de difração 1X3. Encontramos que a energia de ativação de dessorção para CO adsorvido a baixa cobertura e à temperatura ambiente é  $E_d = 55$  kcal/mol com fator pré-exponencial  $\nu = 2 \times 10^{19} \text{ seg}^{-1}$  para CO/Pt<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>(110) e  $E_d = 41$  kcal/mol com  $\nu = 1.6 \times 10^{17} \text{ seg}^{-1}$  para CO/Pt(110) 'pura'.

## REFERÊNCIAS

1. JH Sinfelt  
Adv.Catal.,23,91(1973)
2. M Akhtar and FC Tompkins  
Trans.Faraday Soc.,67,2461(1971)
3. VS Sundaram  
Proc.1st Brasil.Congr. on Catal.,IBP,RJ(1981)
4. PG van der Plank and WMH Sachtler  
J.Catalysis,12,35(1968)
5. JT Kummer  
J.Catalysis,38,166(1975)
6. VS Sundaram and PH Dawson  
Surf.Sci.,145,223(1984)
7. JD Rogers et al.  
Proc 1st Amer.Colloq. on Surf. Phys.,Niteroi,Brasil,(80)
8. ML Shek  
Ph D. Thesis, Stanford University(1982)
9. MJB Cardoso  
Tese de Mestrado,Unicamp,Campinas(1985)
10. R Landers  
a ser publicado
11. MJB Cardoso,R Landers e VS Sundaram  
em preparação
12. HP Bonzel et al.  
Surf.Sci.,118,L263(1982)
13. PA Redjead  
Vacuum,121,203(1962)

## AGRADECIMENTOS

Um de nós (MJBC) agradece à FAPESP pelo suporte parcial deste trabalho. Agradecemos à Prof. Sandra C. Castro pela leitura cuidadosa deste trabalho.