Dissertação de Mestrado

Título: Estudo da eletrooxidação de monóxido de carbono em $\text{RuO}_2(110)$, e visualização morfológica e atômica de fases ricas em oxigênio na oxidação de $\text{Ru}(0001)$ através da Microscopia de Varredura por Tunelamento

Aluno: Otávio Brandão Alves

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

2007

Resumo

Nos últimos 30 anos o crescimento paralelo das Ciências de Superfície tradicionais, em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV), com a Eletroquímica levou ao nascimento de um novo campo interdisciplinar: “Física de Superfície e Eletroquímica”. Técnicas de ambas as áreas dão informações complementares e assim, quando realizadas em conjunto podem fornecer muitas respostas em nível atômico, estrutural e eletrônico quando o eletrodo está em contato com a solução eletrolítica.

A intenção primordial dessa Dissertação foi o estudo fundamental das fases ricas em oxigênio presentes na superfície de Ru(0001) através de caracterizações eletroquímicas e morfológicas utilizando um sistema que permitiu o acoplamento de uma célula eletroquímica miniatura de fluxo a câmaras de UHV. Inicialmente exibiu-se a modificação e a construção de equipamentos necessários para a preparação do sistema binário Au-Pt(111) e do óxido monocristalino Ru₂O(110).

Imagens de STM em escala morfológica mostraram o crescimento anisotrópico do filme de RuO₂(110) sobre um substrato monocristalino de Ru(0001). Resultados obtidos através da técnica de Voltametria Cíclica na eletrooxidação de CO em RuO₂(110) corroboraram cálculos teóricos sobre a estrutura da superfície quando esta em ambiente úmido.

Superfícies modelos baseadas em ouro, crescido epitaxialmente sobre um substrato de Pt(111), foram preparadas no sistema de UHV. Dados eletroquímicos foram correlacionados às composições superficiais destas, mostrando o efeito do substrato prevalecendo sobre o efeito eletrônico.

Abstract

In the last 30 years the parallel growth of the traditional Surface Science, under UHV environment, and Electrochemistry gave rise to a new interdisciplinary field: “Surface Science and Electrochemistry”. Techniques from both sciences give complementary information. Thus, in tandem, they are able to elucidate many atomic, structural and electronic phenomena, of an electrode in contact with a solution.

The main goal of this Dissertation was the fundamental study of the Oxygen-rich Ru(0001) surface through electrochemical and morphologic characterizations using a coupled system which allowed the attachment of a miniature flow cell to UHV-chambers. Initially it is shown the construction and modifications of required equipments for the preparation of the binary system Au-Pt(111) and single crystal RuO₂(110) oxide.

Attainable morphological STM images demonstrated the anisotropic growth of the RuO₂(110) over a Ru(0001) substrate. Results of the electrooxidation of CO on RuO₂(110), obtained by means of Cyclic Voltammetry, corroborated theoretical calculations concerning the oxide superficial structure in a humid environment.

Model surfaces based on Au, epitaxially grown on a Pt(111) substrate, were prepared under UHV conditions. Electrochemical data and superficial composition were correlated, confirming that the substrate effect overcomes electronic strain effects.

Sumário

	página
1 Introdução & fundamentos	1
1.1 - Princípios Fundamentais sobre o Dióxido de Rutênio	2
1.1.1 - O Material Dióxido de Rutênio	2
1.1.2 - A adsorção de oxigênio em Ru(0001)	3
1.1.3 - As fases superficiais e subsuperficiais das estruturas ricas de oxigênio em Ru(0001) e a reação de oxidação de CO sobre o catalisador	4
1.2 - Eletrocatalise e o Desenvolvimento de uma Célula de Fluxo	10
1.3 - Princípios Fundamentais do Sistema Binário Baseado em Au-Pt	11
1.3.1 - Deposição de Au sobre Pt	12
2 Objetivos	15
3 Parte Experimental	16
3.1 - O Sistema de UHV	16
3.1.1 - Transferência de amostras e o eletrodo de trabalho	17
3.1.2 - A Antecâmara e manutenção do vácuo	18
3.1.2 - Equipamentos auxiliares	19
3.1.3 - Limpeza das câmaras de UHV	19
3.2 - A Amostra	21
3.3 - O Manipulador	23
3.4 - O Evaporador de Ouro	25
3.5 - AES	27

3.6 - STM	31
3.6.1 - Teoria	31
3.6.1.1 - Tunelamento elástico	33
3.6.1.2 - Tunelamento elástico no vácuo	36
3.6.2 - Aspectos sobre a Microscopia de Varredura por Tunelamento	37
3.6.3 - Preparação da ponta do STM	40
3.6.4 - Construção	41
3.7 - Experimentos Eletroquímicos	44
4 Resultados e Discussão	47
4.1 - A Superfície de Pt(111)	47
4.2.1 - Reações limitadas por transporte de massa	51
4.3 - O sistema Au-Pt(111)	53
4.3.1 - Alguns aspectos eletroquímicos	60
4.2 - A Superfície de Ru(0001)	64
4.2.1 - Eletrooxidação de CO sobre a superfície de Ru(0001)	67
4.3 - A Superfície de RuO ₂ (110)	69
4.3.1 - Preparação de uma superfície limpa de RuO ₂ sobre um substrato de Ru(0001)	69
4.3.2 - Imagens morfológicas do crescimento de um filme de RuO ₂ (110) sobre Ru(0001)	72
4.3.3 - Resolução atômica	77
4.3.4 - Caracterização eletroquímica da superfície de RuO ₂ (110)/Ru(0001)	79
4.3.4.1 - Eletrooxidação de CO	83
4.3.4.2 - Redução de O ₂ - Análise comparativa de superfícies modelos	85
5 Conclusões	87
6 Referências Bibliográficas	89
7 Agradecimentos & Considerações Finais	99

1 Introdução & Fundamentos

Informações sobre processos elementares envolvidos em catálise heterogênea podem ser obtidas a partir de estudos em superfícies bem definidas como monocristais e utilizando técnicas de Física de Superfície. Apesar da enorme significância dos óxidos de metais de transição como catalisadores, pouco se sabe sobre as propriedades microscópicas de suas superfícies. Combinações de técnicas experimentais com cálculos teóricos como DFT (Density Functional Theory) podem nos oferecer informações estruturais sobre tais sistemas. Exemplos destas técnicas são LEED (Low Energy Electron Diffraction), que é a técnica padrão para cristalografia superficial⁰¹; espectroscopia eletrônica Auger, uma poderosa técnica analítica para a verificação da limpeza de amostras e identificação de espécies atômicas através de seus espectros característicos, que mostram as energias correspondentes e resultantes das interconversões dos elétrons entre as camadas K, L e M⁰²; HREELS (High-Resolution Electron Loss Spectroscopy), a qual é ideal para identificar espécies adsorvidas em superfícies monocristalinas e planas; e STM (Scanning Tunneling Microscopy), que pode fornecer alguma informação estrutural, mas que na verdade investiga a estrutura eletrônica perto do nível de Fermi em vez da densidade de carga total, sendo esta relacionada às posições atuais dos centros iônicos⁰³.

1.1 - Princípios Fundamentais sobre o Dióxido de Rutênio

1.1.1 - O material Dióxido de Rutênio

Embora o Ru seja um ótimo catalisador para muitas reações industriais, seu uso comercial é limitado devido às perdas metálicas de Ru durante processos oxidativos formando óxidos deste metal, sendo inclusive alguns destes voláteis⁰⁴. Portanto, é de suma importância o estudo da interação do oxigênio com o Ru, tanto em aspectos tecnológicos quanto fundamentais. O dióxido de rutênio, RuO_2 , é conhecido por ser um óxido altamente condutor que mostra propriedades metálicas em uma ampla escala de temperatura⁰⁵. Deste modo, filmes finos de RuO_2 foram utilizados no início da década de 90 como materiais resistivos em circuitos híbridos, além de serem estudados para a determinação de TCR (Temperature Coefficient of Resistance)⁰⁶.

A condutividade eletrônica do RuO_2 é de $35 \mu\Omega \text{ cm}$ à temperatura ambiente e decai com o aumento da temperatura⁰⁷. Juntamente, apresenta alta estabilidade térmica e alta resistência química à corrosão, e estas propriedades são de grande interesse em aplicações de circuitos integrados, especialmente em revestimentos ultrafinos para o bloqueio da difusão entre Al e Si em contato metálico⁰⁸. Em eletroquímica, RuO_2 é utilizado como um material eletródico para capacitores eletroquímicos armazenando altas densidades de energia^{09,10} (carga), e como um eficiente eletrodo para o desprendimento de cloro e oxigênio, mostrando-se resistente à corrosão¹¹.

Em catálise heterogênea o RuO_2 é um material promissor para a oxidação seletiva do metano a gás de síntese¹², e foi relatado por Zang e Kisch¹³, que utilizado hidratado é um catalisador robusto para oxidação de CO a temperatura ambiente e em ambiente úmido, lembrando que os óxidos de metais típicos não toleram umidade. Também RuO_2 hidratado foi utilizado recentemente como nanofios eletronicamente condutores em plataformas isolantes mesoporosas¹⁴.

1.1.2 - A adsorção de oxigênio em Ru(0001)

É conhecido que o oxigênio adsorve-se dissociativamente sobre a estrutura de empacotamento denso do Ru(0001) formando estruturas superficiais ordenadas com recobrimentos de $\theta = 0.25$ a 0.5 em condições de UHV (Ultra High Vacuum)^{15,16}. Resultados de Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS) indicam que a difusão de átomos adsorvidos de O em direção ao seio do Ru é o canal competitivo para a remoção de oxigênio da superfície. Também se mostrara que a taxa de difusão ao seio do Ru parecia ser significativa somente a temperaturas acima de aproximadamente 1150K ¹⁵⁻¹⁹.

Também é possível a formação de estruturas $(2 \times 2)\text{-}3\text{O}$ e $(1 \times 1)\text{-O}$ nas condições de UHV desde que haja um mecanismo mediado por um precursor, pois a barreira de ativação de dessorção do estado do precursor O_2^* , quando $\theta \geq 0.5$, é menor que a barreira de ativação para sua dissociação; ou seja, a dissociação neste ponto é cineticamente desfavorável com respeito a dessorção, o que provoca uma pequena probabilidade de adsorção química dissociativa em pressões muito baixas. Esta é uma manifestação do hiato de pressão (“pressure gap”) que dificulta a aplicação dos estudos de UHV-Física de Superfície em fenômenos fisicamente importantes de larga escala. Para superar esta limitação cinética da saturação de oxigênio, NO_2 molecular a temperaturas acima de 600K foi um dos primeiros oxidantes eficientes a serem utilizados, já que este mantém a alta probabilidade de adsorção química dissociativa (gerando moléculas adsorvidas de NO, que imediatamente são dessorvidas a fase gasosa, e átomos de O) mesmo em altos recobrimentos de oxigênio em Ru(0001)^{20,21}. Deste modo pode-se enriquecer a superfície de Ru(0001) facilmente com várias monocamadas de fases $(1 \times 1)\text{-O}$, que se localizam na subsuperfície.

Mais recentemente fora descoberto, em ambiente de UHV, que além da formação desta fase rica em oxigênio $(1 \times 1)\text{-O}$ subsuperficial em Ru(0001), há a existência de uma

fase de RuO_2 , que cresce epitaxialmente com seu plano (110) paralelo à superfície $\text{Ru}(0001)$. E junto a este fato foi estudado um novo método para a preparação de superfícies de $\text{Ru}(0001)$ ricas em oxigênio, que utiliza altas dosagens de O_2 (aproximadamente 10^7 L a pressões de 10^{-2} mBar) em temperaturas acima de 700K. Resultados provenientes de LEED e STM mostraram que estas estruturas coexistem, sendo que a estrutura $\text{RuO}_2(110)$ é a responsável pela alta atividade catalítica na reação de oxidação de CO ²².

1.1.3 - As fases superficiais e subsuperficiais das estruturas ricas de oxigênio em $\text{Ru}(0001)$ e a reação de oxidação de CO sobre o catalisador

Em todas as fases ordenadas (2x2)-O, (2x1)-O, (2x2)-3O e (1x1)-O, os átomos de oxigênio ocupam sítios hcp com o comprimento da ligação Ru-O decrescendo de 2.03 a 2.00 Å com o aumento do recobrimento²³. Aumentando o recobrimento de O além de 2-3 monocamadas, direciona-se para um crescimento epitaxial de $\text{RuO}_2(110)$ em $\text{Ru}(0001)$, coexistente com a fase (1x1)-O. A superfície $\text{RuO}_2(110)$ é terminada por um átomo de oxigênio ligado em ponte (O_{br}). No seio da estrutura os átomos de Ru são coordenados a seis átomos de O, enquanto que os átomos de O são coordenados a três átomos de Ru em uma hibridização sp^2 planar. Na superfície, dois tipos de átomos superficiais são não totalmente coordenados, sendo um deles o O_{br} , o qual é coordenado somente a dois átomos de Ru abaixo (comprimento de ligação: 1,94 Å), e os chamados átomos de Ru_{cus} , que são coordenados somente a átomos de O. Os parâmetros e características superficiais supracitadas foram obtidas através de resultados de DFT, LEED e STM, havendo uma concordância substancial entre os resultados de DFT e LEED²². Desta forma o modelo estrutural proposto para a superestrutura inicialmente encontrada é mostrado na Figura 01(a).

Na Figura 01(a) podem ser identificados os átomos de O_{br} , os átomos de oxigênio triplamente coordenados (O_{3f}) e também os átomos de Ru_{cus} , não totalmente coordenados devido à falta de uma ligação em relação aos átomos de Ru no seio do óxido, que são nomeados de 1f-cus-Ru. A Figura 01(b) mostra a superfície de $RuO_2(110)$ exposta a oxigênio molecular à temperatura ambiente, formando então espécies O_{top} , que são átomos de oxigênio fracamente ligados à superfície. Estas espécies são ligadas terminalmente aos átomos de 1f-cus-Ru²⁴. A Figura 01(c) mostra o que é comumente chamado de superfície brandamente reduzida $RuO_2^-(110)$, a qual pode ser obtida através de redução por CO ou H_2 . Dessa forma, há também a exposição de outra forma de Ru_{cus} , um átomo de Ru duplamente não coordenado em relação a um átomo de Ru do seio do óxido. Esta espécie é denotada como 2f-cus-Ru. A estrutura $RuO_2^-(110)$ é mais reativa a adsorção química de moléculas gasosas que a estrutura estequiométrica porque ela apresenta uma energia superficial substancialmente mais alta em relação à superfície não reduzida²⁵.

Figura 01: Modelo estrutural para a superfície de $\text{RuO}_2(110)$. Nomenclaturas e explicações encontram-se no texto. Retirado de Wendt *et. al.*²⁸.

Nos últimos anos, $\text{RuO}_2(110)$ tem-se desenvolvido como um dos mais bem caracterizados óxidos de metais de transição em Física de Superfície, revelando propriedades redox únicas e promissoras. Em condições de UHV, elementos do grupo VIIIB como Rh, Pd e Pt, apresentam normalmente a propriedade que seus metais são mais ativos na conversão $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ de que seus óxidos correspondentes²⁶. O mais interessante é o comportamento do rutênio, para o qual sua forma metálica é quase inativa perante a oxidação de CO devido a forte ligação Ru-O²⁷, enquanto que o óxido correspondente é tão ativo quanto Pt metálica, alcançando probabilidade de conversão $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ inicial de 80%²⁸. Somente um óxido de rutênio forma-se em fase sólida estável, o RuO_2 , sendo os outros óxidos, RuO_3 e RuO_4 formados em temperaturas acima de 900K, tóxicos e voláteis. Isso limita a temperatura de operação do catalisador RuO_2 a valores abaixo de 700 K.

A reação de oxidação de CO sobre $\text{RuO}_2(110)$ tem sido intensivamente investigada pelas técnicas de Física de Superfície descritas no acima, além de ter sido estudada através de cálculos de DFT. Desse modo tem sido possível a correlação de propriedades químicas, estruturais e eletrônicas.

A oxidação catalítica de CO em superfícies de metais do grupo da platina é provavelmente a reação mais extensivamente estudada em UHV, assim como em sistemas reais. Há um acordo geral que a reação ocorre via um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, o qual requiere a adsorção química de ambos os reagentes antes da recombinação²⁹. Muitos destes estudos, como os que envolvem a taxa de reação, indicavam que os resultados obtidos sob um ambiente de UHV poderiam ser transferidos para um regime de alta pressão. Portanto, passos elementares do mecanismo de uma reação identificada sob condições de UHV poderiam ser considerados igualmente importantes sobre condições de reações reais.

Um exemplo proeminente para o qual esta simples correlação aparentemente falha é para a reação de oxidação de CO exatamente sobre a superfície do Ru(0001). Como citado antes, é bem documentado que o Ru é o metal menos ativo do grupo da platina para a oxidação de CO em ambiente de UHV^{15,30,31}, ao passo que a taxa de reação sob alta pressão e condições oxidantes torna-se excepcionalmente alta²⁶. Desde que em ambos os estudos foram utilizados monocristais de Ru(0001), a aparente discrepância foi considerada para enfatizar o já descrito hiato de pressão. Em contraste com o rutênio, outros metais do grupo da platina anteriormente citados, como Pt, Rh e Pd, são mais ativos sobre condições em que o recobrimento de CO é tão alto quanto o de O. Desde que altas taxas de reação em Ru(0001) foram atingidas sobre condições em que os recobrimentos de CO eram negligenciavelmente pequenos e de O altos, duas conclusões puderam ser desenhadas³²:

1- o alto recobrimento de O (aproximadamente uma monocamada) poderia ser responsável por este hiato de pressão, pois se sabe que este recobrimento em condições de UHV não é fácil de reproduzir devido a razões cinéticas.

2- a reação de oxidação de CO pode proceder pela chamada via de mecanismo Eley-Rideal, isto é, somente um dos reagentes (O) está quimicamente adsorvido, enquanto a outra espécie (CO) provinda da fase gasosa reage por colisão direta.

Defeitos estruturais na superfície do óxido não mostram um papel significativo para a atividade do RuO₂(110). Uma pós-exposição de oxigênio a temperatura ambiente, como descrito anteriormente, a já preparada fase rica em oxigênio, sobre Ru(0001), leva a criação de uma espécie de oxigênio fracamente ligada a esta fase com uma probabilidade de adesão dissociativa de 0.7. Esta espécie de oxigênio fracamente adsorvida ao 1f-cus-Ru é chamada de O_{top} e desorve a temperaturas de 450-500 K, sendo que experimentos mostraram que esta catalisa eficientemente a oxidação de CO mesmo a temperatura

ambiente²⁴. Adicionalmente, com cálculos de estrutura eletrônica, Over *et al.*²² puderam mostrar por argumentos convincentes que a espécie 1f-cus-Ru_s é a entidade superficial quimicamente ativa, ao passo que ela exibe a carga de acumulação normal à superfície.

Através de DFT e espectros de HREEL, podem-se discriminar estas duas espécies diferentes de O que interagem com o CO na superfície e foi sugerido que a reação procederia via dois canais nos quais os átomos de CO reagem primeiramente com a espécie O_{top} e depois com a espécie O_{br}, sendo as vias independentes uma da outra. Além do mais, o oxigênio consumido na oxidação do CO pode ser totalmente restaurado a temperatura ambiente. Portanto, fora derivado o seguinte modelo para a oxidação de CO³³:

1- Se há O_{top} na superfície, CO reage de acordo com $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{top}} = \text{CO}_2$. Este é o canal principal enquanto O_{top} estiver presente. Para reagir com O_{top}, CO deve estar adsorvido em Ru_{cus}. Isto pode ser concluído devido às baixas taxas de reação iniciais quando praticamente todos os sítios Ru_{cus} estão ocupados por O_{top}. À medida que o número de átomos O_{top} decresce, a taxa de reação aumenta.

2- Se a maior parte de O_{top} foi consumido, abre-se o segundo canal de oxidação, o qual é $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{br}} = \text{CO}_2$. Também nesta reação o CO está adsorvido em 1f-cus-Ru, o que pode ser concluído já que a reação não opera se os sítios de 1f-cus-Ru estiverem bloqueados por N₂ ou O_{top}.

Todos estes estudos feitos em condições de UHV e utilizando suas correspondentes técnicas podem ajudar a esclarecer alguns tópicos elementares quando o processo for desenvolvido em ambiente eletroquímico. Ademais, é interessante estudar a transição entre dois ambientes diferentes e estudar como os dois juntos podem levar a uma maior compreensão da reação de oxidação de CO.

1.2 - Eletrocatalise e o Desenvolvimento de uma Célula de Fluxo

O estudo da Eletrocatalise de diferentes reações em materiais policristalinos e outras superfícies bimetálicas tem sido estendido, a fim de um melhor entendimento, também, a superfícies bem caracterizadas. Nesse contexto, superfícies com planos de baixo índice Pt(111) e Ru(0001) têm sido extensivamente investigadas. Há cerca de três décadas as já inicialmente citadas técnicas de UHV têm sido aplicadas conjuntamente a ferramentas do campo da Eletrocatalise para uma maior aproximação entre sistemas modelos e aplicáveis. Ishikawa *et al.*³⁴, Yeager *et al.*³⁵, Hubbard *et al.*³⁶, e Aberdam *et al.*³⁷ demonstraram o desenvolvimento de diferentes sistemas que possibilitam a transferência de um ambiente de UHV para um ambiente eletroquímico. No trabalho de Ishikawa *et al.*³⁴, experimentos iniciais são descritos combinando uma célula eletroquímica de camada fina e experimentos de LEED-UHV. Correlacionados, experimentos com as técnicas Auger e LEED tanto antes quanto após a transferência eletroquímica promovem um controle da limpeza e da caracterização estrutural das superfícies monocristalinas.

Com relação ao desenvolvimento de sistemas voltamétricos hidrodinâmicos de modo a superar limitações difusionais em estudo cinéticos, transportes de massa forçados e bem definidos são desejáveis. Yamada *et al.*³⁸ mostrou pela primeira vez o ajuste de resultados experimentais às predições teóricas em uma configuração de eletrodo “wall jet”, sendo este termo introduzido primordialmente por Glauert³⁹ para denotar um regime de fluxo laminar. Neste trabalho foi derivada uma equação para a corrente limite difusional. Nos experimentos, utilizaram-se distâncias da ordem de poucos milímetros entre o eletrodo e o bocal da saída do eletrólito. Embora em uma configuração “wall jet” esta distância não seja considerada na equação teórica derivada para a corrente limite difusional, a mesma tem um importante papel na dependência desta corrente. O método “jet flow cell” também fora usado para estudos de materiais sensíveis a estrutura, como

em Bergelin *et al.*⁴⁰, para o deslocamento de ânions e oxidação de CO em um eletrodo de Pt(111) tipo gota. Investigações feitas por DEMS (differential electrochemical mass spectrometry) também requerem um fluxo e troca contínua de eletrólito. Hartung *et al.*⁴¹ mostraram pela primeira vez a construção de uma célula de DEMS de camada fina para estudos em um eletrodo liso, ao invés de eletrodos de difusão a gás porosos como interface. Mais recentemente, em Jusys *et al.*⁴² apresentava-se o desenvolvimento de um aparato interessante, uma célula de fluxo de camada fina dual, a qual concede a oportunidade de acoplar dois sistemas: DEMS e EQCM (electrochemical quartz crystal microbalance). Normalmente uma configuração de camada fina corresponde a um filme fino de eletrólito da ordem de unidades a poucas dezenas de micrômetros.

1.3 - Princípios Fundamentais do Sistema Binário Baseado em Au-Pt

Visto a possibilidade do sucesso da manipulação do sistema UHV(STM)-Eletroquímica, talvez com algumas modificações, houve o interesse do estudo de outras superfícies monocristalinas. Com a facilidade de evaporadores acoplados à câmara de UHV e diferentes monocristais disponíveis, torna-se possível a caracterização de superfícies (bi)metálicas. Ademais, normalmente para a verificação do funcionamento do sistema eletroquímico (a célula de fluxo) é desejável a utilização de monocristais que propiciem voltamogramas bases e estudos de reações bem conhecidas. Dessa forma os primeiros estudos eletroquímicos (também envolvendo medidas prévias de STM) foram feitos com um sistema modelo baseado em monocristal de Pt(111).

1.3.1 - Deposição de Au sobre Pt

Uma opção interessante para a demonstração de sistemas modelos mostrou-se a evaporação de ouro na câmara de UHV sobre a Pt(111). Sabe-se que o crescimento epitaxial de filmes metálicos pode seguir três mecanismos básicos: Frank-Van der Merwe, Stranski-Krastanov e Volmer-Weber⁴³ (Figura 02). No primeiro caso, o crescimento ordenado se dá camada por camada, no segundo caso, apenas o crescimento das primeiras (uma ou duas) camadas ocorre como no caso anterior, sendo que camadas subseqüentes começam a se formar antes de se completar a camada subjacente, resultando no crescimento de ilhas. No modo de crescimento de Volmer-Weber, a formação de ilhas ocorre mesmo antes que a primeira monocamada se forme, deixando regiões do substrato expostas. O modo de crescimento de um filme em particular depende do balanço das energias superficiais dos metais em questão e da energia da interface formada por eles.

Figura 02: Os três modelos clássicos de crescimento epitaxial de filmes metálicos.

No caso do crescimento eletroquímico de ouro sobre Pt(111), Sibert *et al.*⁴⁴ verificaram que o ouro forma filmes pseudomórficos em situações de sub-monocamadas até 2 monocamadas. A partir de duas monocamadas, o registro com o substrato é rompido e o filme cresce na forma de ilhas com a constante de retículo própria do ouro metálico, num modo de crescimento de Stranski-Krastanov. Este fato torna o sistema Au/Pt(111) muito apropriado para ser utilizado como sistema modelo devido a sua uniformidade

estrutural, *i.e.*, os filmes de ouro sobre Pt(111) apresentam uma baixa concentração de defeitos morfológicos. Este é um fator importante no que toca sistemas modelo, pois a presença de defeitos interfere na atividade catalítica de superfícies. Dessa forma, os dados experimentais obtidos deste sistema podem ser diretamente relacionados com as propriedades eletrônicas deste, sem maiores interferências.

Com o filme epitaxial de Au sobre Pt(111) observado por STM, posteriores estudos eletroquímicos podem ser realizados. A atividade catalítica de filmes pseudomórficos de ouro sobre Pt(111) deve ser bastante diferente daquela de uma superfície de Au(111) por dois fatores principais: as interações do filme de ouro com o substrato de platina deve resultar em grandes alterações das características da banda d do filme por efeito de ligante (“ligand effects”) do substrato; e o registro do filme com o substrato deve levar a distâncias interatômicas Au-Au mais próximas daquelas Pt-Pt (mais apropriadas para a clivagem da ligação O-O.) Este último fator possui um efeito colateral interessante dentro dos conceitos sobre a posição e espessura da banda d: a compressão/expansão do retículo do depósito causa estresse nestes filmes, o que também leva a efeitos eletrônicos. No caso da platina, monocamadas expandidas levam a um fortalecimento da energia de adsorção de CO e OH, fazendo com que a oxidação de CO seja prejudicada em relação à platina pura, e vice-versa. Trabalho experimental e teórico de Schlapka *et al.*⁴⁵ em camadas de platina depositadas em Ru(0001) mostraram que efeitos eletrônicos na ligação Pt-CO são causados tanto por interações com o substrato (alteração da ocupação da banda d) como por maior acoplamento dos orbitais d devido à compressão da constante de retículo das camadas de Pt, já que um maior acoplamento de orbitais leva ao alargamento da banda d. Estes autores concluíram ainda que os efeitos eletrônicos do substrato são de curto alcance, desaparecendo para espessuras superiores a 3 monocamadas de Pt. Por outro lado, efeitos eletrônicos devido à compressão da constante de retículo se estendem por

filmes consideravelmente mais espessos já que a relaxação da distância Pt-Pt em direção àquela observada no seio do cristal só começa a ser percebida para filmes mais espessos que 8 monocamadas. Assim, o estudo da atividade eletrocatalítica de filmes pseudomórficos de ouro sobre Pt(111) com distintas espessuras pode levar a uma maior compreensão dos fatores subjacentes determinantes da atividade catalítica.

2 Objetivos

O primeiro objetivo do projeto pede a necessidade da construção de equipamentos que dêem a possibilidade da transferência do material de um ambiente de UHV para um ambiente eletroquímico, onde o material será caracterizado eletroquimicamente, e depois o retorno deste para as condições de UHV.

O segundo objetivo consiste em possibilitar a limpeza e preparação de superfícies monocristalinas e sistemas binários em ambiente de UHV, os quais possam ser examinados inicialmente por espectrometria eletrônica Auger; e posteriormente caracterizadas tanto por STM quanto em um ambiente eletroquímico com uma célula de fluxo.

O terceiro objetivo é desenvolver um método alternativo para a preparação do óxido de rutênio monocristalino, $\text{RuO}_2(110)$, sobre um substrato de $\text{Ru}(0001)$ através da modificação mecânica de um sistema de UHV; e caracterizá-lo de forma descrita no parágrafo superior.

3 Parte Experimental

Dar-se-á uma importância relevante a este tópico porque grande parte do projeto condiz com a construção e alteração de equipamentos do sistema de UHV e do sistema eletroquímico de modo que possam ser usados conjuntamente.

3.1 - O Sistema de UHV

A Figura 03 mostra uma foto do sistema de UHV, o qual foi utilizado em todas as preparações dos eletrodos monocristalinos (amostras), além de ser utilizado diretamente em todas as medidas de STM. O corpo base (Câmara principal) consiste em uma câmara de UHV feita de um cilindro de aço inoxidável com diversos flanges, e é sustentada por uma mesa apoiada em quatro amortecedores. Conectada a esta câmara existe uma Antecâmara de menor volume, mas consistindo no mesmo material. Esta pode ser parcialmente vista no fundo do lado esquerdo na Figura 03. Embora a Câmara principal e Antecâmara sejam conectadas, há um portão entre elas que possibilita a vedação entre ambas ou mesmo entre uma das duas e o ambiente atmosférico se elas estiverem desconectadas.

Inserido no flange do STM encontra-se o microscópio de tunelamento, o qual será discutido posteriormente. Ainda na Câmara principal é possível distinguir horizontalmente janelas de vidro conhecidas como “Viewports” e um Manipulador, o qual também será mostrado em detalhes mais adiante no texto. As janelas de vidro servem para o possível acompanhamento de qualquer procedimento aplicado às amostras dentro das câmaras de UHV.

3.1.1 - Transferência de amostras e o eletrodo de trabalho

A transferência de uma amostra entre o Manipulador (onde as amostras são limpas e podem também ser preparadas) e o STM é possível através do chamado Wobblestick horizontal. Ainda faz-se necessário um Wobblestick vertical para a permuta de amostras que ficam resguardadas em um carrossel logo acima do microscópio de tunelamento, e para situá-las em relação ao STM. Os Wobblesticks são controlados por mecanismos manuais exteriores à câmara de UHV. É importante ressaltar que a amostra não fica conectada a nenhum Wobblestick durante as medidas e as preparações. Ademais, também se faz presente um bastão de transferência horizontal, com rotação livre, para a translação de amostras ou pequenos equipamentos entre as câmaras no equipamento de UHV. A região deste bastão de transferência (não pode ser visto na foto) que fica em contato com as amostras normalmente é feito de tungstênio, aço inoxidável ou tântalo.

As amostras monocristalinas inicialmente limpas e preparadas que posteriormente servem como eletrodos caracterizados eletroquimicamente dentro da Antecâmara ficam suspensas exatamente pelo contato com este bastão de transferência. Desta forma este não poderia ser um condutor (se assim fosse o bastão também serviria como eletrodo de trabalho) e a região exata que fica em contato com o eletrodo durante os experimentos eletroquímicos deste bastão de transferência deve então ser revestida por cerâmica. O contato elétrico referente ao eletrodo de trabalho é feito através de um bastão de ouro que tem uma extremidade dentro da Antecâmara (que toca a parte posterior da amostra) e uma extremidade fora da Antecâmara.

Figura 03: O sistema de UHV

3.1.2 - A Antecâmara e manutenção do vácuo

Normalmente a Antecâmara serve simplesmente para a remoção de amostras do sistema de UHV evitando que a Câmara principal entre em contato com o ambiente atmosférico. A Antecâmara por ter um volume menor pode ser aberta mais freqüentemente e tem sua pressão base restabelecida mais facilmente. A Câmara principal tem como pressão base aproximadamente $1,0 \times 10^{-10}$ mBar. Esta pressão é atingida através de uma bomba turbomolecular (Balzers TPU-240, 280 L s^{-1}), precedida de uma bomba rotatória mecânica (Balzers DUO-16), e uma bomba de difusão, se necessário, indispensáveis para a manufatura do pré-vácuo. No auxílio ao alcance e manutenção do vácuo há também uma bomba iônica (Leybold IZ-270) e uma bomba de sublimação de

titânio (Variant Ti-ball), instaladas ainda na Câmara principal. A medida do vácuo dá-se por meio de um manômetro Pirani em frente à bomba turbomolecular e por um manômetro ionizável perto do Manipulador. A Antecâmara é evacuada separadamente através de uma bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 071P, 60 L s^{-1}), precedida de uma bomba de membrana (Vaccubrand MD 4TC).

3.1.2 - Equipamentos auxiliares

Com relação à Câmara Principal, na limpeza das amostras são utilizados um canhão de bombardeamento de íons Ar^+ (*sputtering*) e um espectrômetro de elétrons Auger (AES); além de variados evaporadores de metal em fase gasosa para a preparação das mesmas. Na Figura 03 podem ser vistos dois destes evaporadores, um de Ni e outro de Au. Além destes também há evaporadores de Pt, Ru, Co e Pd. Também há um espectrômetro de massas quadrupolar (QMS) para controle de vazamento e acompanhamento do nível de gases como nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e argônio. Finalmente há também entradas de gás, em ambas as câmaras, através das chamadas válvulas de vazamento. Os gases utilizados são argônio (para o *sputtering*), oxigênio (para a preparação e limpeza de amostras) e gás carbônico (para proteção química superficial das amostras).

3.1.3 - Limpeza das câmaras de UHV

A limpeza primária de qualquer câmara de UHV em nosso sistema foi feita através do banho de três substâncias em seqüência. A primeira é acetona (Merck) com a intenção de solubilizar qualquer material orgânico impregnado nos corpos da câmara. Logo em seguida estas são banhadas em álcool isopropílico (Merck) e água purificada em sistema

Millipore. Uma vez feito este procedimento, ele não precisa ser feito toda a vez que as câmaras forem reabertas.

A segunda parte é o chamado cozimento, “backing out”, das câmaras e de todo o sistema (exceto das pré-bombas). Isto é feito já com as câmaras fechadas e sendo evacuadas. É preciso um aparato de recobrimento que aqueça todo o sistema. Isso é atingido através de paredes de aço inoxidável que formam um perímetro de cubo em volta de todo o sistema. As partes inacessíveis por este sistema são recobertas por papel alumínio. Acoplados internamente a estas paredes existem aquecedores elétricos e a temperatura dentro do sistema pode ser controlada por um termômetro fixo (200 °C). Finalmente, no auxílio do aquecimento dos corpos das duas câmaras, cinturões elétricos de aquecimento são envoltos nestes. Todo este processo viabiliza a dessorção de espécies adsorvidas nas paredes internas dos corpos das duas câmaras e de todos os equipamentos conectados.

Após um mínimo de 12 horas de cozimento o sistema sofre a última etapa da limpeza. Todo o aquecimento é desligado e ainda com as câmaras quentes (acima de 80 °C) todos os equipamentos passam pelo processo de “degas”. Este processo tem como princípio promover a dessorção de espécies restantes as quais ficaram adsorvidas nos equipamentos do sistema de UHV, que não as câmaras. O fim é atingido através da promoção de temperaturas mais altas nos equipamentos conectados, em relação à temperatura base do corpo principal da câmara. Os evaporadores sofrem este processo de “degas” através da passagem de corrente elétrica em filamentos de tântalo envoltos no metal de evaporação, contudo antes que este atinja a pressão de vapor necessária para evaporar. Equipamentos como o canhão de bombardeamento de Ar^+ e o espectrômetro Auger sofrem o processo de “degas” quando uma corrente passa sobre seus filamentos emissores de elétrons, mas não ligando a alta voltagem que causa a aceleração destes.

Seguindo esta linha, a maioria dos equipamentos é limpa através da dessorção de contaminadores. Após este processo deve-se esperar todo o sistema atingir a temperatura ambiente, a qual é 25°C , sendo esta controlada por um sistema de acondicionamento em todo o laboratório.

3.2 - A Amostra

Tanto o monocristal de Pt(111) quanto o de Ru(0001) utilizados nos experimentos, são em formato cilíndrico, possuindo as mesmas dimensões, as quais perfazem 8 mm em diâmetro e 3 mm em espessura. Lateralmente existem quatro reentrâncias onde duas pequenas folhas foram pressionadas a fim de através de soldas (ponto), ajustar o cristal à parte posterior de um porta-amostra composto de Pt e cerâmica. A Figura 04 clarifica a geometria descrita.

Figura 04: Amostra monocristalina, Pt(111), e ajuste ao porta-amostra .

Contudo, deve-se apontar que algumas alterações são comumente aplicadas ao conjunto. A primeira e talvez mais importante é a presença de um escudo de platina em volta da amostra (como um colar), minimizando a difusão de contaminadores para a superfície durante a preparação. Outra alteração possível é a retirada da folha posterior de Pt em contato com o conjunto.

O porta-amostra apresenta várias funcionalidades, além de certas condições. Primordialmente, ele deve ser compatível com todos os equipamentos nas câmaras (STM, Wobblesticks, Manipulador e bastão de transferência). Com relação a esta condição, ele mostrou-se inicialmente inapropriado, pois era feito de molibdênio. Este fato terá suas causas explicadas no decorrer da preparação dos eletrodos. Desta maneira, o porta-amostra final teve que ser construído de Pt e cerâmica, como supracitado. A seleção e construção de um porta-amostra não é algo tão trivial, visto que este deve ser estável mecanicamente e propício a limpeza e preparação das amostras, suportando altas temperaturas (ex: Mo e W) e inerte a atmosferas de oxigênio (ex: W, Ta). Quando se cita estabilidade mecânica do porta-amostra deve-se levar em conta tanto efeitos de vibração no STM (dessa forma evitando metais duros como o tungstênio) quanto manuseio do material para a manufatura deste. Considerando este último parâmetro praticamente limitante, inviabiliza-se o uso de tungstênio e dificulta-se ainda a utilização de tântalo. Tentando equilibrar estas condições, optou-se-se em um primeiro passo o uso de Mo.

As considerações realizadas sobre o porta-amostra são de suma relevância, uma vez que a sua adequação ao sistema é o que normalmente consome mais tempo. Se o porta-amostra não tiver suas medidas corretas, ele não poderá ser transferido pelos Wobblesticks, nem pelo bastão de transferência. A consequência deste fato é uma abertura inevitável das câmaras de UHV, perdendo-se quase uma semana de trabalho. Ademais, se o cristal não se situar perfeitamente sobre o prato do STM (devido à solda

do cristal em relação ao porta-amostra), problemas como vibrações, destruição da ponta do microscópio, não contato com o terra, e falta de feedback do microscópio podem ser acarretados nos experimentos. Assim, tanto um novo ajuste do conjunto cristal/porta-amostra deve ser feito, quanto à preparação de uma nova ponta. Neste caso, o pior aspecto é a remoção do STM da Câmara principal.

3.3 - O Manipulador

O Manipulador desempenha um papel central durante a limpeza dos monocristais de Pt(111) e Ru(0001), e na preparação dos sistemas binários Au-Pt(111). Durante estes processos, as amostras situam-se no Manipulador. Ele pode ser visto na Figura 05. O Manipulador tem como propriedade principal o ajuste radial da amostra com relação aos evaporadores, AES, canhão de “sputtering” e janelas de vidro. Para tal, o Manipulador tem um sistema manual externo que possibilita a translação deste em x, y e z, além de rotação em 360°.

Figura 05: Visão lateral do Manipulador;

Onde a amostra é situada.

A amostra, inserida no Manipulador situa-se 0,5 cm acima de um filamento espiralado de W (visto na Figura 05). A fixação do porta-amostra no Manipulador é feita superiormente através da pressão de folhas de Ta; e inferiormente encaixando este em uma mesa circular feita de molibdênio. O filamento de W, através de da passagem de uma corrente elétrica (máxima de 2 A, devido a espessura do fio não ser maior que 0,5 mm) serve para o aquecimento da amostra pela sua parte posterior. Ainda existem dois pares de termoelementos soldados às folhas de Ta para o controle da temperatura da amostra. Um termoelemento é constituído de Ni-Al e o outro de Ni-Cr, portanto tendo-se um termopar tipo K. As mesmas conexões elétricas dos termopares servem também para a aplicação de uma alta voltagem, com o intuito de acelerar elétrons vindo do filamento de W ou mesmo acelerar íons provindos do canhão de íons Ar^+ . Esta alta voltagem é atingida pelo uso de um canhão eletrônico (fonte de alta voltagem, confeccionada pela Oficina Elétrica do Departamento de Química de Superfície e Catálise, Universidade de Ulm) funcionando entre 0,5 e 1,5 kV. Torna-se perigoso ligar o termopar ao mesmo tempo em que se usa o canhão eletrônico, a menos que fios que suportem tal voltagem sejam concebidos.

A Figura 05 mostra o Manipulador sem amostra. A rotação do Manipulador é importante também para que a amostra inserida neste possa ser ajustada frontalmente à uma janela de vidro, quando necessário a utilização de um pirômetro de infra-vermelho para a medida da temperatura de uma amostra durante a preparação. Neste caso não é dispensável o uso de termopares. O Manipulador mostrado na Figura 05 a verdade é uma adaptação do Manipulador originalmente acoplado à Câmara principal. Para o presente projeto ele teve que ser totalmente reconstruído, com severas adaptações. As mais importantes foram as substituições das folhas de Mo por Ta; a mudança de toda a parte elétrica, como conexões de cobre, conexões dos termopares, e o isolamento destas com

pequenos anéis de cerâmica; e também o isolamento da mesa do Manipulador através da manufatura de uma mesa de oxido de alumínio.

3.4 - O Evaporador de Ouro

Para os experimentos relacionados à deposição de Au sobre Pt(111) necessitava-se de um evaporador confiável que pudesse não só reproduzir a taxa de vapor/deposição de Au sobre qualquer amostra, mas que também evitasse a contaminação de toda a Câmara principal dessorvendo impurezas como carbono. Com esta intenção fora construído para o presente projeto o evaporador mostrado na Figura 06.

Para uma demonstração do modo de funcionamento do evaporador, um desenho esquemático é adicionalmente ilustrado pela Figura 07.

Figura 06: Foto do evaporador de Au.

A parte principal do evaporador consiste em um filamento de tungstênio que se torna espiralado de forma concêntrica e tem seu diâmetro aumentado a medida que este segue em direção ascendente. As duas extremidades do filamento são fixadas a dois bastões (apoios) de cobre que, recobertos por cerâmicas isolantes, terminam do lado de fora do flange do evaporador. Dessa forma é possível o contato elétrico.

Figura 07: Desenho esquemático do evaporador de Au.

Na cavidade criada pelo filamento de W espiralado, é então posto uma “gota” de ouro. Conectado ao ouro há também um termopar tipo K, para controle da temperatura da “gota” de ouro. Em volta do filamento de W há placas de cobre formando um perímetro cilíndrico envolvendo toda a parte principal do evaporador. A finalidade deste escudo é que, sendo aquecido eletricamente de forma separada do filamento de W, possa dessorver

impurezas presentes em todo o evaporador antes que este seja propriamente usado. Logo acima da “gota” de ouro há um orifício no escudo de cobre, permitindo a evaporação deste metal. As mesmas cerâmicas isolantes que contornam os bastões de cobre para o isolamento das conexões elétricas destes, em relação à Câmara principal, também servem como isolante entre os bastões e o escudo de cobre. A temperatura do escudo de cobre durante o processo de “degas” é diminuída de forma grosseira através de um reservatório de água deionizada banhando os contatos elétricos.

As deposições de ouro sobre as amostras de Pt(111) sempre foram realizadas quando esta estava situada no Manipulador.

3.5 - AES

A espectroscopia eletrônica Auger (AES) foi utilizada neste trabalho a fim de realizar uma rápida investigação da composição superficial. Em especial, este método também se mostrara extremamente viável na análise da limpeza superficial. Como esta técnica pode ser utilizada com amostras mesmo a temperaturas relativamente altas e em um curto período de tempo (poucos minutos), a composição superficial pode ser relacionada diretamente com o método de preparação previamente utilizado para a limpeza do cristal.

Os princípios da espectroscopia Auger são brevemente discutidos^{02,46} (Figura 08). A amostra é atingida por elétrons com energia cinética entre 1 e 10 keV, os quais são emitidos por um filamento de tungstênio (canhão de elétrons) de 0,1 mm de diâmetro e é dobrado na forma de grampo, com uma ponta em forma de V. Infelizmente a resolução

espacial não era da mesma magnitude das microssondas Auger, mas ainda assim o feixe de elétrons era estreito o suficiente para focalizar menos de 30% da área do cristal.

Figura 08: Princípios do Efeito Auger.

A energia dos elétrons emitidos pelo filamento de W tem energia o suficiente para acarretar uma colisão deste com elétrons das camadas internas da amostra. Ademais, há um cilindro de *Wehnelt* para a realização do efeito de campo elétrico no canhão de elétrons, assim convergindo os elétrons a um ponto de cruzamento. Outras formas de fontes de elétrons são através de catodos de hexaboreto de lantânio (para uma fonte de meia intensidade), ou por emissão de campo (resolução espacial menor que 5 μ m). O transdutor utilizado é baseado em multiplicadores de elétrons de canal de estado sólido, que consistem em tubos de vidro dopados com chumbo ou vanádio, onde se aplica um potencial de 2,5 kV.

Atentando-se a um átomo da amostra, o que ocorre quando um elétron incide (e^-_i) sobre este pode ser descrito pela equação abaixo,

$$A + e^-_i = A^{+*} + e^-_i + e^-_A \quad (3.1)$$

onde A representa o átomo atingido, A^{+*} o íon excitado, e^-_i o elétron incidente após interagir com o átomo A, e e^-_A o elétron ejetado de um dos orbitais internos do átomo.

A relaxação do íon excitado pode ocorrer de duas formas. Uma delas é reconhecida por fluorescência de raios X, em que um elétron de uma camada superior àquela do qual o elétron foi ejetado decai em energia restituindo o buraco deixado na camada mais inferior. Essa relaxação leva à emissão de uma radiação fluorescente independente de energia de excitação. Outra forma de relaxação ocorre através do Efeito Auger (que é mostrado na Figura 08), no qual há a emissão de um elétron Auger, mostrado pela equação que se segue:

$$A^{+*} = A^{++} + e^-_A \quad (3.2)$$

A emissão Auger acontece de maneira um pouco diferente daquela descrita para a fluorescência de raios X. O mesmo tipo de relaxação ocorre, contudo a energia liberada nesta resulta na ejeção de um elétron com energia E_c . Assim como na espectroscopia de fluorescência de raios X, a energia do elétron Auger não depende da energia do fóton ou elétron que criou inicialmente uma vacância E_b . As emissões Auger são descritas em termos de transição orbital envolvida na produção do elétron. Por exemplo, a transição Auger mostrada na Figura 08 é descrita como KLL, envolvendo uma remoção inicial de um elétron K seguida por uma transição de um elétron L ao orbital K com a ejeção simultânea de um segundo elétron L.

A energia cinética do elétron Auger é a diferença entre a energia liberada na relaxação do íon excitado e a energia necessária para remover o segundo elétron de seu orbital. Os espectros Auger consistem de uns poucos picos característicos na região de 20

a 1.000 eV. Nos espectros a ordenada geralmente é denotada por uma derivada da velocidade de contagem em função da energia cinética do elétron, $dN(E)/dE$. Os espectros de derivada são o padrão para enfatizar os pequenos picos e reprimir o efeito da radiação de fundo dos elétrons espalhados, que é grande e varia lentamente. Dessa forma, a identificação qualitativa dos picos torna-se usualmente fácil. Uma potencialidade interessante da técnica AES em relação ao XPS, por exemplo, é a alta resolução espacial porque o feixe primário é constituído de elétrons, os quais são mais fáceis de focalizar que os raios X.

A utilidade da técnica AES nos experimentos realizados permitira uma análise quantitativa prévia da concentração superficial de Au na superfície de Pt(111); e uma análise qualitativa da presença de C e O nos cristais de Pt(111) e Ru(0001), para a verificação da limpeza superficial destes, logo após a limpeza dos cristais. A espectroscopia Auger é caracterizada por ter uma sensibilidade próxima a 1% de uma monocamada. Os espectros de Auger obtidos imediatamente após a limpeza e preparação das amostras eram gerados em curto período de tempo, pois átomos de C provenientes da dissociação de CO remanescente no canhão de elétrons do equipamento Auger poderiam deturpar resultados, aumentando a magnitude do pico presente em 272 eV (contaminação comum nos monocristais novos). Todas as medidas relacionadas a esta técnica foram realizadas com as amostras situadas no Manipulador.

As Figuras 09 e 10 mostram espectros Auger gravados através de um computador interligado ao equipamento Auger. A Figura 09 mostra o espectro do cristal de Pt(111) puro. A figura 10 mostra o espectro de 1,1 monocamadas (MC) de Au depositadas em Pt(111). Como pode ser identificado, os principais picos de Au (69 eV) e Pt (64 eV) estão parcialmente sobrepostos. Neste caso, mesmo com uma cobertura de ouro acima de uma monocamada a quantificação através da espectroscopia Auger torna-se improvável (mas

não inviável). Por causa deste fato, a utilização do STM para quantificação do recobrimento superficial torna-se mais fácil e acessível. Contudo, a espectroscopia Auger mostrou-se extremamente útil na identificação de impurezas nas amostras, previamente aos experimentos de STM.

Figura 09: Espectro Auger de Pt(111) pura.

Figura 10: 1,1 MC de Au sobre Pt(111).

3.6 - STM

Todas as imagens superficiais oriundas do microscópio de tunelamento neste projeto foram obtidas imediatamente após a preparação das amostras e verificação da limpeza destas (pela espectroscopia Auger). A razão deste processo é verificar a menor concentração superficial possível de contaminadores nas amostras.

3.6.1 - Teoria

Após Young *et al.*⁴⁷ serem bem sucedidos na construção de um microscópio de emissão de campo com resolução microtopográfica para superfície metálicas, Binnig e Rohrer em 1981, pela primeira vez, projetaram um microscópio de tunelamento com

resolução atômica. O princípio da Microscopia de Varredura por Tunelamento (sigla em inglês, STM) há um longo tempo já era bem conhecido; contudo, somente através da resolução de problemas atrelados a vibrações, em 1981, por Binning e Rohrer⁴⁸⁻⁵⁰, a aplicação técnica pôde ser concretizada. Este progresso constitui-se em um passo essencial para o entendimento de estruturas atômicas, e, portanto, Binning e Rohrer foram agraciados com o Prêmio Nobel em 1982.

De forma concisa, o assunto Tunelamento de uma Barreira (de forma unidimensional) será discorrido⁵¹⁻⁵⁵. A Figura 11 mostra um interessante fato quântico. Nesta pode ser vista uma barreira de energia potencial de altura V_0 e espessura L . Supõe-se que um elétron aproxima-se da esquerda com energia total E . Tem-se pela Mecânica Clássica, que este elétron é refletido pela barreira, em virtude de $E < V_0$. Contudo, a Mecânica Quântica diz haver uma probabilidade finita com relação ao aparecimento do elétron no lado direito da barreira, continuando seu movimento. Este fato é denotado de *tunelamento de barreira*. O tunelamento só pode ser encarado como um problema ondulatório, onde uma onda de matéria (na verdade, um *grupo de ondas* ou *pacote de onda*) relaciona-se a um elétron em um sentido probabilístico. Assim, se a densidade de probabilidade desta onda do outro lado da barreira não for nula, há uma certa probabilidade de o elétron nesta se encontrar. A densidade de probabilidade pode não ser nula porque, fundamentalmente, a amplitude de uma onda de matéria deve ser modulada de forma tal que seu valor seja diferente de zero em uma região finita do espaço (apenas) nas vizinhanças da partícula⁵⁶. O tunelamento é um mecanismo de transporte assim como a difusão, deslocamento e outros; contudo, não pode ser explicado pelos princípios da Física Clássica.

3.6.1.1 - Tunelamento elástico

A Figura 11 considera uma barreira unidimensional retangular mostrada e um elétron, de massa m e energia E , impingindo nesta. Como fora citado anteriormente, uma partícula pode ser considerada um *grupo de ondas*; contudo, para facilitar o desenvolvimento matemático, este grupo será resumido em somente uma função de onda. O termo *grupo de ondas* leva a uma idéia de que temos várias funções de onda (podendo cada uma ter uma amplitude diferente) adicionadas para representar o movimento de uma partícula, e este raciocínio é correto. Mas como aqui se tratará de partículas que se situam em regiões com potenciais nulos ou constantes, então o *grupo de ondas* relacionado a uma partícula em cada região pode ser representado por uma função de onda de amplitude constante. Esta consideração facilita um entendimento físico do processo, pois o *grupo de ondas* de uma partícula se move na mesma velocidade que esta. As soluções gerais das equações de Schrödinger independentes do tempo para as três regiões (I, II e III) no desenho, são:

- Região (I): $x \leq 0$ com $V = 0$ (3.3)

- Região (II): $0 \leq x \leq L$ com $V = V_0$ (3.4)

- Região (III): $L \leq x$ com $V = 0$ (3.5)

- $\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ onde $k = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$ (3.6)

- $\psi_{II}(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ onde $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$ (3.7)

- $\psi_{III}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} = Fe^{ikx}$ (3.8)

Na região (I) a solução geral para a equação de Schrödinger é simplesmente análoga àquela para uma *partícula livre*, ou seja, uma partícula que não sofre a ação de um potencial. Este caso é conhecido de forma famigerada na Física Quântica como “O Potencial Nulo”. A solução geral é composta por uma combinação linear de duas autofunções, uma com o expoente x positivo (onda se propagando no sentido positivo) e outra com expoente x negativo (onda se propagando no sentido negativo). Para a região em análise, esse raciocínio significa que a onda de matéria (partícula) propagando-se, representada por uma função de onda, pode sofrer reflexão, devido a uma barreira de potencial iminente. Gerando a função de onda $\psi_I(x)$, e multiplicando-a pelo termo que a confere dependência com tempo ($e^{-iEt/\hbar}$), vê-se que a onda é estacionária, pois as localizações dos nós não mudam com o tempo.

Com relação à região (III), o mesmo discurso escrito no parágrafo anterior pode ser aceito, com uma diferença que a onda de matéria só se propaga no sentido de x crescente (não há a possibilidade de reflexão), por isso $G = 0$. Na região (II), a solução da equação de Schrödinger é a adição de duas autofunções: uma que se aproxima gradualmente do eixo x considerando o caso de uma partícula incidindo sobre a barreira vinda da esquerda e outra que se aproxima gradualmente do eixo x considerando o caso de uma partícula incidindo sobre a barreira vinda da direita. Como na região (III) não pode existir somente uma onda transmitida, e não refletida, faz-se $D = 0$. Juntando estas observações com as do parágrafo anterior, pode-se desenhar um esquema mostrando a densidade de probabilidade correspondente a função de onda $\psi_I(x)$ nas três regiões (Figura 12).

Figura 11: Diagrama de energia que mostra uma barreira de potencial U e espessura L .

Figura 12: Uma função densidade de probabilidade $\psi^* \psi$ para uma situação típica de penetração de barreira, a qualquer tempo t .

Com as considerações feitas este momento pode-se finalmente definir o *coeficiente de reflexão* R ., o qual simplesmente especifica a probabilidade que a partícula seja refletida pelo degrau de potencial. Assim como existe um *coeficiente de reflexão*, também existe um *coeficiente de transmissão* T , o qual especifica a probabilidade que a partícula seja transmitida através da barreira de potencial. Ambos os coeficientes são definidos em termos de razões entre fluxos de probabilidade. Um *fluxo de probabilidade* é a probabilidade por segundo de que uma partícula seja encontrada ao cruzar um ponto de referência, se movendo em um sentido particular. O resultado a que se chega para o coeficiente de transmissão para uma partícula com a possibilidade de tunelamento elástico através de uma barreira de potencial unidimensional é:

$$T = \frac{|\psi_{III,direita}|^2}{|\psi_{I,direita}|^2} = \frac{|Fe^{ikx}|^2}{|Ae^{ikx}|^2} = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-2\kappa L)$$

Esta equação mostra que a partícula tem uma certa probabilidade de penetrar a barreira de potencial (*efeito túnel*). Evidentemente, T é praticamente nulo no limite clássico, porque neste limite a grandeza κ , que é uma medida da opacidade da barreira, é extremamente grande. A probabilidade de transmissão, então, decai exponencialmente com a espessura da barreira.

3.6.1.2 - Tunelamento elástico no vácuo

A Figura 13 mostra o esquema de uma barreira de potencial (vácuo) entre dois metais. No caso, o metal a esquerda pode ser considerado uma amostra situada em um microscópio de tunelamento, e o metal a direita pode ser considerado a ponta do microscópio. No desenho também podem ser representadas as respectivas funções trabalho eletrônicas de cada metal. Aplicando-se uma voltagem (*bias*), U , entre o metal e a ponta do microscópio, somente elétrons pertencentes aos estados relacionados à energia

eU podem contribuir no efeito de tunelamento (Figura 14). Tipicamente as funções trabalho eletrônicas variam entre 4 e 5 eV. Da equação (3.7) obtém-se, normalmente, que o valor de 2κ é aproximadamente $2 \text{ \AA}^{-1}$. Portanto, uma corrente de tunelamento decresce por aproximadamente uma ordem de magnitude para cada 1 $\text{\AA}$ de vácuo entre os eletrodos. Portanto, tais correntes só podem ser detectadas a separações extremamente pequenas, e manter a corrente estável requer um controle preciso das posições da amostra e da ponta do microscópio, limitando as vibrações a valores muito menores que 1 $\text{\AA}$.

3.6.2 - Aspectos sobre a Microscopia de Varredura por Tunelamento

A partir deste ponto é importante levar em conta que não somente a distância entre a ponta e a amostra é suficiente para que o fenômeno de tunelamento ocorra. Além desta, uma condição essencial é o requerimento de que elétrons sempre fluam de estados ocupados para estados não ocupados. Esta imperativa acarreta em que imagens obtidas pelo STM sempre representem uma convolução da densidade de estados dos estados eletrônicos ocupados e não ocupados entre a amostra e a ponta. Dessa forma, a Microscopia de Varredura por Tunelamento é uma técnica que não resulta em imagens de átomos, e sim de estados eletrônicos. Contudo, como a densidade de estados é correlacionada às posições dos núcleos, as imagens de STM sempre se correlacionam com as posições dos átomos. A separação das duas contribuições não é simples em sistemas não metálicos.

Para superfícies metálicas, as imagens obtidas pelo microscópio de tunelamento correspondem particularmente a topografia da superfície, mesmo em escala atômica. Isso ocorre porque as correntes de tunelamento para metais são obtidas a baixas voltagens. Esta característica de medição a baixas voltagens, leva a um comportamento ideal do STM: a corrente de tunelamento medindo simplesmente a densidade de estados local no

nível de Fermi, *i.e.*, a densidade de carga dos estados no nível de Fermi para superfícies a uma distância característica da ponta. Este fato leva a interpretações substancialmente mais simples destas imagens.

Figura 13: Os níveis de Fermi da amostra e da ponta do STM sem a aplicação de uma voltagem externa. No caso, as funções trabalho eletrônicas são iguais⁵⁷.

Figura 14: Os níveis de Fermi da amostra e da ponta do STM aplicando-se uma voltagem externa⁵⁷.

No caso de semicondutores a situação revela-se mais complexa. Uma origem da dificuldade da interpretação das imagens é o fato de que a densidade de estados local no nível de Fermi varia substancialmente com o *bias* aplicado entre o semicondutor e a amostra, diferentemente dos metais. Com uma amostra semicondutora carregada negativamente, elétrons de tunelamento deslocam-se a partir da banda de valência, e quando a amostra é carregada positivamente, elétrons de tunelamento deslocam-se em direção a banda de condução. As imagens, refletindo a distribuição espacial das funções de onda das duas bandas, podem ser qualitativamente diferentes.

Com relação ao modo de funcionamento do STM, o que ocorre é uma varredura em duas dimensões laterais da ponta do microscópio enquanto um circuito de retroalimentação (feedback) ajusta a altura da ponta (em relação a superfície), mantendo a corrente de tunelamento constante. Uma corrente de tunelamento constante corresponde a uma altura da ponta constante, o que permite a reprodução da topografia da superfície pelo movimento da ponta. Também há uma possibilidade alternativa, onde é utilizado um circuito de feedback mais lento para a altura da ponta. Dessa maneira, a altura da ponta mantém-se constante sobre a superfície e pequenas reportagens se refletem em flutuações de corrente⁵⁸. No presente trabalho todas as medidas foram realizadas no modo de corrente constante.

Interpretações quantitativas das imagens de STM não são o objetivo deste trabalho, portanto, não necessitando explicitamente do cálculo das correntes de tunelamento. Se este fosse o caso, seria indispensável o conhecimento das funções de onda do metal e de uma modelagem das funções de onda da ponta (o que por si só já é muito complicado devido ao não conhecimento exato da configuração atômica desta).

3.6.3 - Preparação da ponta do STM

Um fio de tungstênio de 0,65 mm de diâmetro e 6,2 mm de comprimento foi utilizado como ponta de tunelamento no STM. A ponta foi preparada por corrosão eletroquímica. O fio de tungstênio foi colocado no centro de um anel de ouro, ambos molhados momentaneamente por uma solução 2 M de hidróxido de sódio. O fino filme de eletrólito formado entre os dois metais serviu como contato iônico. Uma diferença de potencial entre 5 e 10 V então era aplicada entre o fio de tungstênio (pólo positivo) e o anel de ouro (pólo negativo). Ao partir o fio de tungstênio, a região do fio que estava em contato com a solução, torna-se uma ponta com um raio médio de 50 nm (Figura 15a). Contudo, se a ponta tocasse repetidas vezes na superfície da amostra para limpeza desta ou da região local da amostra sendo medida (melhoria da resolução), então esta poderia atingir um raio tão grande quanto 5 μm (figura 15b).

A instalação da ponta no escaneador do STM requer muito trabalho e evita-se a troca desta (que se dá somente abrindo a câmara de UHV), a menos que não seja mais possível uma resolução morfológica ou atômica.

Figura 15: Imagens SEM (Scanning Electron Microscopy) de uma ponta de STM. (a) Depois da preparação eletroquímica. (b) Depois de batidas na superfície da amostra.

3.6.4 - Construção

Uma foto do microscópio de varredura por tunelamento, dentro da Câmara principal, utilizado para as medidas neste trabalho é mostrada na Figura 16. Uma ilustração esquemática é apresentada na Figura 17.

Ele é acoplado a uma pilha de cinco pratos triangulares de cobre, os quais são separados entre si por anéis de compostos de Viton. A estrutura exata do STM utilizado pode ser encontrada na referência⁵⁹.

Figura 16: O Microscópio de Varredura por Tunelamento dentro da Câmara principal.

O modo de função dos cristais piezelétricos é baseado no Efeito Piezelétrico descoberto por Pierre e Jacques Curie em 1880. Fundamentalmente, esta funcionalidade vem do fato de que quando uma fatia de um cristal dito piezelétrico sofre uma deformação, em suas faces opostas surgem cargas de sinal contrário (Figura 18); inversamente, aplicando-se uma d.d.p. entre as faces opostas da fatia, as dimensões da fatia mudam.

Figura 17: Desenho esquemático do Microscópio de Varredura por Tunelamento dentro da Câmara principal.

No STM utilizado, a ponta de W situa-se sobre um tubo de cerâmica piezelétrica segmentado em cinco eletrodos (recobrimentos finos de metal sobre a cerâmica), isolados eletricamente. Através de uma d.d.p. aplicada entre estes, a varredura da superfície da amostra é possível (Figura 19), e a aproximação da ponta em relação a amostra é realizada com uma precisão de 10 pm.

Figura 18: Princípio do Efeito Piezelétrico.

Após a colocação da amostra no STM através do Wobblestick vertical, a primeira aproximação da amostra, o chamado ajuste grosseiro, em relação a ponta é feita através da rotação de um parafuso que translada verticalmente o suporte do tubo piezelétrico. O sistema de feedback é então acionado e uma corrente de tunelamento é fixada. Deste modo, quando se tem a primeira reportagem de uma deformação do material piezelétrico, a qual é acompanhada pela mudança de tensão aplicada neste (com o uso de osciloscópio), o ajuste grosseiro é interrompido. A partir deste momento, o ajuste fino da separação da ponta e da amostra é feito somente através do controle da corrente de tunelamento.

Figura 19: Modo de funcionamento de um escaneador⁵⁷.

O microscópio de tunelamento é mecanicamente muito bem isolado através de seu suporte de pratos e dos amortecedores em que o sistema de UHV é situado. Contudo, ainda assim, é necessário que todas as pré-bombas e todos os sistemas de refrigeração destas sejam desligados também. O vácuo no sistema é mantido somente através das bombas turbomoleculares durante as medidas com o microscópio. Quando a pressão

interna do sistema começa a aumentar, as medidas eram pausadas e a pressão base restabelecida através do recondicionamento do pré-vácuo.

3.7 - Experimentos Eletroquímicos

A caracterização eletroquímica de todas as amostras preparadas foi feita através de curvas potenciodinâmicas cíclicas. A velocidade de varredura do potencial utilizada fora de 50 mV s^{-1} . Os eletrólitos utilizados eram soluções de ácido sulfúrico 0,05 M ou ácido perclórico 0,1 M, ambos reagentes Merck Suprapur. Os eletrodos de trabalho consistiram de amostras monocristalinas Pt(111), Ru(0001); e amostras preparadas de $\text{RuO}_2(110)$, além de sistemas binários Au-Pt(111) e Au/Pt(111). Todas as amostras eram inicialmente limpas e preparadas no sistema de UHV, sendo em seguida caracterizadas no STM, e finalmente eram transferidas para o ambiente eletroquímico. O procedimento de transferência dá-se da seguinte maneira: a amostra é removida do STM com o Wobblestick vertical e então conectada ao bastão de transferência que finalmente leva a amostra até a Antecâmara. O portão entre as câmaras é fechado e através de uma válvula a Antecâmara é ventilada por gás nitrogênio. Quando uma pressão positiva deste é atingida, então uma segunda válvula é aberta, liberando esta pressão positiva através de uma conexão de PTFE que termina em uma célula com água Milli-Q e vidro poroso. Quando bolhas de gás nitrogênio cessam após a passagem pelo vidro poroso, então a pressão interna da Antecâmara está infimamente acima da pressão atmosférica. Esta pressão positiva é sempre favorável no sentido de evitar ao máximo que traços de contaminadores, gases ou vapores provenientes da atmosfera penetrem na Antecâmara. Em sumo, ao final, tem-se um ambiente limpo e ventilado por gás nitrogênio na Antecâmara, sempre evitando que a amostra entre em contato com o ambiente

atmosférico. Seguidamente, um portão localizado abaixo da Antecâmara era aberto para a inserção de uma célula de fluxo eletroquímica, especialmente desenvolvida e construída para este projeto, na Antecâmara. A acoplagem da amostra a célula de fluxo é mostrada na Figura 20.

Figura 20: Região da célula de fluxo eletroquímica que se acopla a Antecâmara e pressiona frontalmente a amostra.

A célula de fluxo construída possui dois reservatórios de vidro acima do nível da amostra, onde fica o eletrólito sendo borbulhado constantemente por N_2 . O fluxo de eletrólito dá-se por pressão hidrostática e é controlado por válvulas de PTFE. As conexões dos reservatórios de vidro com a região da célula que adentra a Antecâmara é feita por tubos de PTFE. A região da célula que se acopla a Antecâmara é externada por

um cilindro de vidro circundando o sistema mostrado na Figura 20, protegendo este de qualquer choque mecânico. Através da utilização de um O-anel Kalrez, pressionado frontalmente a superfície, pode-se controlar a área da amostra limpa e preparada em contato com a solução. Aliado a este fato empreendeu-se também um domínio grosseiro da hidrodinâmica do sistema, em um regime de alto fluxo laminar do eletrólito, sem o uso de técnicas como eletrodo disco rotatório e eletrodo disco rotatório em configuração de menisco pendente. Com a nova célula de fluxo a espessura do filme do eletrólito era aproximadamente 1 mm, e um fluxo de aproximadamente 1 a 1,5 mL s⁻¹ pudera ser atingido.

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos eletroquímicos fora um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução. O contra-eletrodo consistia de alguns centímetros de um fio de platina platinizado logo abaixo do anel de Kalrez que pressionava o eletrodo.

4 Resultados e Discussão

Tentando tornar mais objetiva a apresentação dos resultados, decidiu-se ordená-los por superfície. Dessa forma, cada amostra terá inicialmente apresentada sua receita desenvolvida de preparação, em seguida as possíveis imagens de STM e finalmente os resultados eletroquímicos.

4.1 - A Superfície de Pt(111)

Como especificado na Introdução da presente dissertação, a verificação do funcionamento do sistema de transferência UHV - célula de fluxo fora feita com sistemas modelos baseados em um monocristal de Pt(111). Não é objetivo no presente projeto discutir detalhadamente os resultados destes sistemas, que tiveram como serventia simplesmente o teste de toda a aparelhagem usada e desenvolvida para o estudo do sistema $\text{RuO}_2(110)$. Ou seja, tratam-se de sistemas mais fáceis de serem observados e atualmente melhor conhecidos.

Sabe-se que a limpeza e a preparação de monocristais relacionados às superfícies Pt(hkl) é de suma importância e reflete nos perfis voltamétricos destas superfícies. Infelizmente, a limpeza e preparação padrão das amostras neste caso em UHV não se mostrou adequada aos experimentos eletroquímicos. Este fato ocorreu porque o passo final da limpeza tradicional de uma superfície de Pt(111) em UHV, faz uso do chamado cozimento em atmosfera de O_2 . O intuito deste último passo é a remoção de carbono e outras impurezas da superfície. Como tal procedimento acontece usualmente a temperaturas acima de 800 K, e inicialmente o porta-amostra era constituído de Mo, como a maior parte das peças que constituem o Manipulador, havia o problema

indesejável de formação de óxido de molibdênio (MoO_3) e sua adsorção na superfície do cristal recém limpo. A presença deste óxido volátil adsorvido pode ser observada através de voltamogramas cíclicos mostrados na referência⁶⁰.

Desejando evitar tal problema, um novo método de preparação da superfície fora desenvolvido, adicionalmente à substituição do porta-amostra de Mo por um misto de Pt e cerâmica. Inicialmente o cristal era bombardeado a quente, durante 10 a 15 minutos, por íons Ar^+ (*sputtering*) acelerados por uma voltagem de 0,5 KV e incidido por uma corrente iônica de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$. A pressão de argônio dentro da câmara durante o *sputtering* era de 10^{-5} mBar. Após, como é impossível eliminar todos os traços de O_2 no sistema de UHV empregado, fora sempre evitado utilizar mais de um ciclo de aquecimento da amostra depois do *sputtering*. Este último ciclo deveria ser o mais rápido possível, evitando-se ao máximo a segregação de átomos de carbono à superfície e a formação de MoO_3 . Na verdade, o *sputtering* com a amostra quente foi empregado no intuito de obter uma superfície o mais lisa possível antes do último ciclo de aquecimento.

A temperatura de aquecimento e resfriamento do monocristal era controlada via um pirômetro externo (Keller Typ PB50 AF513), sendo este regulado por um computador que controlava a rampa da temperatura. A limpeza era confirmada por espectros Auger com o cristal resfriado a 35 °C.

Todavia, somente um único ciclo para a reestruturação superficial do monocristal pode não ser o suficiente para a remoção de pequenos defeitos, os quais podem ser relacionados principalmente ao surgimento de outros planos de baixo índice da Pt(hkl) . Como exemplo, mostra-se a Figura 21, que é uma imagem de STM de uma superfície de Pt(111) que foi aquecida e resfriada muito rapidamente (com um taxa de variação da temperatura próxima a 10 K s^{-1}). Normalmente a rampa de temperatura era desenvolvida para um aquecimento a 4 K s^{-1} e um resfriamento a 2 K s^{-1} .

As Figuras 22 e 23 mostram exatamente dois voltamogramas cíclicos de eletrodos de Pt(111), limpos e recém preparados no sistema de UHV, em solução deaerada de HClO_4 0,1 M. As duas curvas potenciodinâmicas foram alcançadas em uma configuração de eletrólito estacionário na célula de fluxo.

Figura 21: Pt(111) com defeitos.

É perceptível que na curva corrente-potencial da Figura 22, com um largo pico de dessorção/adsorção de hidrogênio entre 50 e 400mV, dois pequenos e finos picos protuberantes rompem a continuidade da região característica de H_{upd} na Pt(111). O primeiro pico pode ser correlacionado com o aumento na densidade de degraus nos terraços com orientação (111). Mais precisamente, os degraus possuem orientação (111), mas a combinação terraço-degrau (111)-(111) confere sítios de simetria (110). Este pico, até certo ponto posiciona-se no mesmo valor de potencial que o pico característico visto em um voltamograma de uma superfície de Pt(110). O segundo pico é causado por uma mudança na orientação dos terraços (111), com a introdução de degraus (100)^{61,62}.

Pode ser idealizado que estes picos surjam então de um certo grau de tensão durante o pressionamento do anel elástico de Kalrez contra o perímetro que limita a área ativa do

eletrodo. Contudo, a Figura 23 mostra outro voltamograma de uma superfície (111), a qual foi preparada e acoplada a célula de fluxo da mesma forma que a superfície que dá origem ao voltamograma da Figura 22. A curva voltamétrica nesta figura mostra uma região de H_{upd} contínua e, portanto, a tensão causada pelo anel de Kalrez não pode ser diretamente correlacionado a aparição de defeitos nos cristais de Pt(111).

Figura 22: Voltamograma cíclico de uma superfície de Pt(111) em eletrólito de HClO_4 0,1 M. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Figura 23: Voltamograma cíclico de uma superfície de Pt(111) em eletrólito de HClO_4 0,1 M. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Como discutido anteriormente, a causa principal do surgimento destes defeitos deve ser provavelmente a necessidade de um único ciclo de aquecimento singular antes das medidas eletroquímicas. Acredita-se que a região entre 600 e 850 mV, mostrada nas Figuras 22 e 23 indica a adsorção pseudocapacitiva proveniente de espécies OH; como mostrado primeiramente por Al Jaaf-Golze *et al.*⁶³.

4.2.1 - Reações limitadas por transporte de massa

Com o intuito de verificar o controle hidrodinâmico da célula de fluxo construída, experimentos com reações que são limitadas por transporte de massa após um certo sobrepotencial foram realizados. As Figuras 24, 25 e 26 mostram voltamogramas de superfícies de Pt(111) recém preparadas em UHV. Todos os voltamogramas foram obtidos em solução de HClO₄ 0,1 M, e mantendo um fluxo de eletrólito constante entre 1,0 e 1,5 mL s⁻¹. A velocidade de varredura utilizada fora de 50 mV s⁻¹.

Todas as soluções estavam saturadas com seus respectivos gases (vide legendas). As densidades de corrente encontradas nos resultados voltamétricos, na região de controle de massa de cada reação, demonstra que o fluxo atingido pela célula eletroquímica é comparável a valores de pelo menos 900 rpm em uma configuração de eletrodo de disco rotatório.

Figura 24: Voltamograma cíclico de uma superfície de Pt(111) em eletrólito de HClO_4 0,1 M saturado com H_2 . Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Figura 25: Voltamograma cíclico de uma superfície de Pt(111) em eletrólito de HClO_4 0,1 M saturado com O_2 . Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Figura 26: Voltamograma cíclico de uma superfície de Pt(111) em eletrólito de HClO_4 0,1 M saturado com CO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

4.3 - O sistema Au-Pt(111)

Após a limpeza e preparação da superfície de Pt(111), Au era evaporado sobre esta superfície através do evaporador descrito na Parte Experimental. A taxa de evaporação era constante e periodicamente calibrada. As imagens morfológicas de STM da Figura 27 mostram superfícies de Pt(111) decoradas com Au evaporado a uma taxa de 1,0 monocamada por minuto. É possível notar a formação de ilhas de ouro, no formato dendrítico ainda no regime de submonocamada, sobre o substrato. As imagens associadas a recobrimentos de Au acima de uma monocamada consistem com o modelo de crescimento camada a camada, apesar de algumas vacâncias nos terraços de Pt(111) poderem ser vistas na imagem relacionada ao recobrimento de 1 monocamada de Au (Figura 27d). Na mesma imagem pode também ser distinguida a formação de uma segunda camada de Au antes de a primeira ser completada. Todas as imagens estão em uma escala de $100 \times 100 \text{ nm}$.

Recobrimento: 0,21 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,9$ V $I_T = 0,089$ nA

Figura 27a: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,32 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,65$ V $I_T = 0,282$ nA

Figura 27b: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,33 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,8$ V $I_T = 0,179$ nA

Figura 27c: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,34 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,7$ V $I_T = 0,282$ nA

Figura 27d: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,48 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 2,3$ V $I_T = 0,179$ nA

Figura 27e: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,51 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 2,3$ V $I_T = 0,282$ nA

Figura 27f: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,66 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,7$ V $I_T = 0,089$ nA

Figura 27g: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 0,77 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 2,0$ V $I_T = 0,089$ nA

Figura 27h: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 1,0 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,9$ V $I_T = 0,089$ nA

Figura 27i: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 1,1 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,1$ V $I_T = 0,089$ nA

Figura 27j: Au sobre Pt(111)

Recobrimento: 1,4 ML
Temp. de evaporação: 35 °C
 $U_T = 1,8$ V $I_T = 0,282$ nA

Figura 27k: Au sobre Pt(111)

Através das imagens nas quais o recobrimento é abaixo de uma monocamada podem-se inferir que os átomos de ouro aglomeram-se formando ilhas, o que corrobora resultados experimentais de Sachtler *et al.*⁶⁴; onde é demonstrado que mesmo crescendo um filme de Au epitaxialmente sobre Pt(111), moléculas de CO adsorvidas na superfície são dessorvidas na mesma faixa de temperatura que em Pt(111).

A Figura 28 mostra imagens de STM, com resolução atômica, de ligas superficiais Au-Pt/Pt(111). As ligas superficiais foram preparadas através do aquecimento da amostra a 1.000 K por 10 s, quando esta situada novamente no Manipulador. A designação da proporção de átomos de platina e de ouro em cada liga fora feita através da contagem dos pontos mais e menos brilhantes, respectivamente. As imagens atômicas também mostraram que o padrão hexagonal é mantido nas ligas. Todas as imagens estão em escalas de 10 x 10 nm.

$U_T = 1 \text{ mV}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28a:** $\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$ $U_T = 3 \text{ mV}$ $I_T = 100 \text{ nA}$ **Figura 28b:** $\text{Au}_{0.4}\text{Pt}_{0.6}$ $U_T = 1 \text{ mV}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28c:** $\text{Au}_{0.44}\text{Pt}_{0.56}$

$U_T = 2 \text{ mV}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28d:** $\text{Au}_{0,48}\text{Pt}_{0,52}$ $U_T = 1 \text{ mV}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28e:** $\text{Au}_{0,79}\text{Pt}_{0,21}$ $U_T = 1 \text{ mV}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28f:** $\text{Au}_{0,87}\text{Pt}_{0,13}$ $U_T = \text{“0 V”}$ $I_T = 28 \text{ nA}$ **Figura 28g:** $\text{Au}_{0,92}\text{Pt}_{0,08}$

4.3.1 - Alguns aspectos eletroquímicos

a) *Estabilidade de um filme de Au:* Assim como nos experimentos de transferência da amostra de Pt(111), alguns resultados eletroquímicos foram obtidos com os sistemas Au/Pt(111) e AuPt/Pt(111). A Figura 29 mostra dois voltamogramas (sem fluxo de eletrólito) obtidos de uma superfície de Au_(ML)/Pt(111), recém preparada em UHV, em HClO₄ 0,1 M deaerado. No caso, fora evaporado e crescido epitaxialmente 1,8 monocamadas de Au sobre o substrato de Pt(111).

Figura 29: Voltamogramas cíclicos de uma superfície de Au_(ML)/Pt(111) em eletrólito de HClO₄ 0,1 M. Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. Recobrimento de Au sobre Pt(111) igual a 1,8 ML. (a) Janela de potencial reduzida: 50 - 900 mV; (b) Janela de potencial estendida: 50 - 1.600 mV

A Figura 29(a) mostra o primeiro ciclo voltamétrico da superfície com uma janela de potencial de 50 - 900 mV. Inicialmente, o perfil voltamétrico característico da superfície de Pt(111) é suprimido. Um alargamento da janela de potencial (50 - 1600 mV) é realizado em um segundo ciclo e pode-se identificar o perfil voltamétrico da superfície de Au(111) em ácido perclórico. Contudo, a visita à região de formação de óxidos

superficiais em Au, levou a uma exposição de átomos de Pt na superfície, fato que pode ser explicado devido ao aparecimento de um segundo pico de redução de espécies oxigenadas durante a varredura catódica, sendo o valor em potencial próximo daquele encontrado em Pt(111). Provavelmente, isso ocorreu devido a deslocamentos de átomos de O superficiais para a fase subsuperficial enquanto átomos de Pt deslocaram-se para a superfície. Esse fenômeno é comum em sistemas policristalinos e conferem um certo grau de irreversibilidade a processos como a formação de óxidos superficiais e sua conseguinte redução. Repetidos ciclos posteriores poderiam levar ao aumento do pico supracitado, pois acima de 1,2 V sabe-se que o substrato de Pt(111) começa a sofrer oxidação irreversível em eletrólito de ácido perclórico.

b) Ordem a longo alcance: A Figura 30 mostra voltamogramas de ligas superficiais de AuPt/Pt(111) obtidos sem fluxo de eletrólito (HClO_4 0,1 M deaerado). O segundo e terceiro voltamogramas são associados às imagens de STM das Figuras 28d e 28e, respectivamente. As informações mais explícitas, com o aumento da concentração de Au na liga superficial, são a diminuição das cargas relacionadas aos processos pseudocapacitivos nas regiões de H_{upd} e de OH_{ad} , e a manutenção da reversibilidade dos picos.

A perda da característica dos chamados “picos anômalos” é devido a quebra ou rompimento da ordem a longo alcance (espaçamentos atômicos superiores a 5-7 átomos) em uma superfície de Pt(111)⁶⁵. A adição de átomos de Au na liga superficial não parece causar o mesmo efeito que o surgimento de degraus (quando se visita a região de formação de óxidos irreversíveis) na estrutura de Pt(111), pois esta última causa a perda dos “picos anômalos”, enquanto a primeira simplesmente diminui a área dos picos.

Figura 30: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e ligas superficiais de Au_xPt_{x-1}/Pt(111) em eletrólito de HClO₄ 0,1 M. Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹.

c) *Efeito do substrato*: A Figura 31 mostra um voltamograma cíclico da mesma superfície caracterizada pela curva potenciodinâmica da Figura 29(a). Contudo, a solução de HClO_4 0,1 M no experimento da Figura 31 está saturada com CO e há um fluxo do eletrólito.

Figura 31: Voltamograma cíclico de uma superfície de $\text{Au}_{(\text{ML})}/\text{Pt}(111)$ em eletrólito de HClO_4 0,1 M saturado com CO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Recobrimento de Au sobre Pt(111) igual a 1,8 ML

Blizanac et al.⁶⁶ mostraram, suportados por resultados de IRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), que a eletrooxidação de CO dissolvido em solução sobre uma superfície de Au(111) ocorre a potenciais próximos de 600 mV. Como o parâmetro de rede no retículo de Au é maior que o no retículo de Pt (0.40785 e 0.39239 nm, respectivamente)⁶⁷ esperaria que filmes pseudomórficos não espessos de Au(111) sobre Pt(111) sofressem um estresse no sentido de causar uma tensão em relação a uma fase volume de Au(111)). O efeito eletrônico acarretado por esta tensão, teoricamente⁶⁸, direcionaria para uma diminuição na força de adsorção de CO sobre Au(111), acelerando a reação de eletrooxidação. Entretanto, o resultado retirado da Figura 31 demonstra exatamente o contrário, uma aumento no sobrepotencial da reação de eletrooxidação em

uma superfície de Au(1,8 ML)/Pt(111). A explicação para este paradoxo vem do efeito do substrato, que para filmes finos pode se sobrepor ao efeito de estresse causado pela tensão na superfície.

4.2 - A Superfície de Ru(0001)

Todos os experimentos relacionados ao cristal de Ru(0001) foram realizados com este situado em um porta-amostra de Mo, ao invés do porta-amostra de cerâmica e Pt. A fim de se obter uma superfície limpa de Ru(0001) e com a menor concentração de defeitos possível, o procedimento utilizado para a preparação da superfície fora: inicialmente o monocrystal era bombardeado por íons Ar^+ como no caso de Pt(111), com a exceção que era realizado a temperatura ambiente. O segundo passo consistia em repetidos ciclos de aquecimento a temperaturas próximas de 1.700 K para remoção de traços de O presentes na subsuperfície do cristal. O último passo da limpeza do monocrystal fazia-se através da dosagem de 10 L de O_2 na câmara de UHV e aquecimento do cristal a 1.700 K. Este último passo acarretava na remoção de traços de C, na forma de CO, na camada mais superficial do cristal. A limpeza era confirmada por espectros Auger com o cristal resfriado a 35 °C. Finalmente a amostra era transferida ao STM.

A Figura 32 mostra a única imagem de STM desta superfície obtida. Quando a superfície de dióxido de Rutênio monocrystalina for discutida, imagens parciais da superfície de Ru(0001) serão mostradas.

Figura 32: Imagem de STM de uma área extensa (150 x 150 nm) de uma superfície limpa de Ru(0001); $U_t = 0,67$ V e $I_t = 0,50$ nA. Em detalhe, a esquerda, resolução atômica (5 x 5 nm) de um terraço; $U_t = 1$ mV e $I_t = 49$ nA.

A superfície recém preparada exhibe terraços com largura variando entre 50 e 200 nm, separados por degraus de altura monoatômica. As impurezas, que se mostraram abaixo do limite de detecção da espectroscopia Auger, são confirmadas pela imagem de STM.

Faz-se importante discutir dados eletroquímicos relacionados a superfície limpa. A Figura 33 mostra um voltamograma cíclico da superfície de Ru(0001), em eletrólito de HClO_4 0,1 M e deareado, obtido em nosso laboratório⁶⁹, logo após a obtenção da caracterização da superfície por STM. O voltamograma mostrado na Figura 33, obtido através de uma célula eletroquímica de fluxo precursora desta construída para o presente projeto, assemelha-se com os voltamogramas obtidos em superfícies preparadas através de aquecimento indutivo em fluxo de argônio⁷⁰.

Figura 33: Voltamograma de uma superfície limpa de Ru(0001), em HClO_4 0,1 M⁶⁹.

A linha sólida refere-se a uma janela de potencial de 110-1050 mV, e a linha tracejada a uma janela de -150-1.050 mV. Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹.

A linha sólida (I) mostra uma varredura entre 110 e 1.050 mV. O par de picos simétricos em potenciais abaixo de 300 mV foi inicialmente atribuído a uma região de H_{upd} (underpotential deposited)⁷¹⁻⁷⁴. Contudo, experimentos de deslocamento de CO_{ad} realizados por El-Aziz *et al.*⁷⁰ mostraram que o par de picos pode ser atribuído a adsorção e redução de 0,4 ML de OH_{ad} . Acima de 300 mV, a superfície é recoberta então por uma monocamada de OH_{ad} . A região entre 450 e 700 mV é associada a formação de óxidos superficiais. Após 700 mV considera-se que a superfície está recoberta por uma monocamada de óxido superficial. A redução do óxido superficial dá-se a potenciais abaixo de 550 mV.

A linha tracejada (II) diz respeito ao voltamograma com uma janela de potencial que atinge potenciais mais catódicos, no caso, -150 mV. As mudanças em relação ao voltamograma (I) dão-se abaixo do potencial de 550 mV. Na região de desprendimento de H_2 , um pico catódico aparece a um potencial de -20 mV. A carga associada a este pico

fora grosseiramente calculada e perfaz cerca de $280 \mu\text{C cm}^{-2}$. O pico fora atribuído a redução de $0,6 \text{ ML}$ de OH_{ad} e adsorção concomitante de cerca de $0,5 \text{ ML}$ de hidrogênio. Na varredura anódica acontece o processo reverso, mas a potenciais significativamente mais altos. Pode observar-se um pico a 240 mV , seguido de uma corrente praticamente constante até 450 mV . A diferença das cargas obtidas entre 110 e 450 mV nos voltamogramas (I) e (II) é exatamente igual a carga calculada referente ao pico catódico em -20 mV .

4.2.1 - Eletrooxidação de CO sobre a superfície de Ru(0001)

A Figura 34 mostra dois resultados de estudos potenciodinâmicos em solução de ácido perclórico $0,1 \text{ M}$. Os resultados foram obtidos a partir de um monocristal de Ru(0001) recém preparado em UHV e caracterizado via STM.

Figura 34: A linha tracejada mostra um voltamograma de uma superfície limpa de Ru(0001), em HClO_4 $0,1 \text{ M}$. A linha sólida refere-se à eletrooxidação de CO, no mesmo eletrólito. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

A curva tracejada representa o previamente discutido perfil voltamétrico da superfície de Ru(0001), em HClO₄ 0,1 M deaerado. O voltamograma fora obtido sem fluxo de eletrólito. A curva sólida representa a eletrooxidação de CO em Ru(0001) no mesmo eletrólito, mas este em fluxo e saturado com monóxido de carbono (MTI IndustrieGase AG, 5,0). Ressalta-se que a curva sólida é estacionária. A velocidade do fluxo não é bem definida, mas é próxima de 1 mL s⁻¹. Estudos de adsorção de CO e *stripping* em soluções de HClO₄ 0,1 M foram conduzidos por Wang *et al.*⁷¹ e Lee *et al.*⁷⁵, contudo sem resultados a partir de uma solução saturada de CO em um regime de transporte de massa forçado. Fora mostrado, por resultados de *stripping*, que a oxidação de CO previamente adsorvido sobre o eletrodo de Ru(0001) é mais complexa que em superfícies como Pt(111)^{76,77} e Pd(111)⁷⁸, porque a remoção completa da camada de CO adsorvida em Ru(0001) requer 3 ciclos voltamétricos⁷¹.

A partir do resultado experimental revelado na Figura 34, podemos inferir que a partir de 550 mV há uma corrente de eletrooxidação de CO, ou seja, a partir deste potencial, espécies oxigenadas conseguem deslocar moléculas de CO adsorvidas. Todavia, a densidade de corrente para a eletrooxidação de CO não é nem de perto da mesma magnitude daquela encontrada para superfícies como as de Pt(hkl). A hipótese mais interessante que se pode afirmar deste fato e das informações supracitadas no parágrafo anterior, é que durante o processo de eletrooxidação de CO, não há formação de uma adcamada mista reativa (como em superfícies monocristalinas de Pt e Pd) de espécies oxigenadas e CO_{ad}. Assume-se que as espécies envolvidas na reação de oxidação de CO são CO_{ad} e óxidos superficiais. A explicação sugerida vem de uma observação importante, mesmo com o transporte de massa de CO à superfície do eletrodo e consumo deste a potenciais acima de 550 mV, na varredura catódica ainda há uma corrente negativa. Esta corrente provavelmente é associada à redução de óxidos superficiais. Por

consequente, na varredura anódica, ainda há CO_{ad} , pois os picos de adsorção e dessorção de OH_{ad} são suprimidos. Contudo, a oxidação de CO_{ad} dá-se somente a potenciais acima de 550 mV, o mesmo onde há a transição de uma monocamada de OH_{ad} para óxidos superficiais em um voltamograma base de Ru(0001). Infelizmente, não há uma explicação concreta para a supressão do pico de OH_{ad} dessorvido na varredura anódica, considerando-se que a corrente negativa vista na varredura catódica é realmente associada a redução de óxidos superficiais.

A partir da hipótese feita, esperar-se-ia que uma superfície de Ru com espécies oxigenadas disponíveis em sua estrutura superficial pudesse diminuir o sobrepotencial para a eletrooxidação de CO.

4.3 - A Superfície de $\text{RuO}_2(110)$

O material $\text{RuO}_2(110)$ fora crescido, sempre a partir de uma superfície limpa de Ru(0001), com a intenção de que se formasse um filme recobrindo totalmente o substrato monocristalino. Contudo, antes de discorrer mais profundamente é necessário mostrar como o óxido fora crescido, pois este era um dos objetivos do projeto.

4.3.1 - Preparação de uma superfície limpa de RuO_2 sobre um substrato de Ru(0001)

Fora construído um reator acoplado a Antecâmara capaz de controlar tanto o fluxo de gás oxigênio, quanto a temperatura do substrato monocristalino. Um desenho esquemático deste reator é mostrado na Figura 35.

Figura 35: Reator construído, e situado parcialmente na Antecâmara, para o crescimento do filme de $\text{RuO}_2(110)$.

A preparação do filme de $\text{RuO}_2(110)$ iniciava-se com a transferência de cristal de $\text{Ru}(0001)$ previamente limpo para a Antecâmara com o bastão de transferência. Então o porta-amostra era deitado sobre um escudo de alumínio. O cristal não toca o escudo de alumínio e sua parte frontal fica direcionada a um tubo de aço inoxidável, por onde se controla a entrada de oxigênio (Figura 35). Esta configuração permite que se tenha uma pressão local de O_2 , na superfície do metal, cerca de 10 vezes maior, em relação a pressão na Antecâmara. Durante a preparação dos filmes, uma pressão de gás oxigênio próxima a 10^{-3} mBar, na Antecâmara, era sempre controlada por um manômetro do tipo “spinning rotator”, modelo caseiro. Na parte posterior da amostra podia aproximar-se uma lâmpada de halogênio que servia como aquecedor para o cristal. Em volta da lâmpada há um escudo de Ta para a reflexão das ondas eletromagnéticas. A temperatura do cristal era controlada através de um pirômetro. Quando se atingia a temperatura desejada e constante, a dosagem de gás oxigênio era iniciada, e durava pelo menos 1.000 segundos.

Finalmente, permitia-se o resfriamento natural da amostra até 35 °C. A amostra então era novamente transferida à Câmara principal e caracterizada via STM.

Diretamente após a preparação do filme de óxido, imagens preliminares de STM mostraram que eventualmente a superfície não se apresentava estequiométrica. Duas razões principais pareceram contribuir para este fato: contaminadores e as filas de O_{br} não completas. Desta forma, fora sugerido um método complementar de limpeza e reconstituição da superfície, o qual teve seus fundamentos baseados no espectro de dessorção térmica⁷⁹ mostrado na Figura 36.

Logo após a preparação do filme de óxido e com a amostra situada no Manipulador, um aquecimento brando da amostra até 700 K era realizado, a fim de dessorver a maior parte dos contaminadores. Com o intuito de preencher completamente as fileiras de oxigênio O_{br} , a amostra era exposta a cerca de 5 L O_2 a temperatura ambiente. Considera-se que as moléculas de oxigênio adsorvem-se dissociativamente nos sítios livres de 1f-cus-Ru. Um segundo aquecimento era realizado novamente a 700 K, de forma que estes átomos de oxigênio pudessem difundir-se às vacâncias nas fileiras de O_{br} . Esta receita era repetida 5 vezes para uma tentativa de completar totalmente tais fileiras. Átomos de oxigênio adicionais adsorvidos nos sítios de 1f-cus-Ru seriam removidos acima de 400 K, enquanto os átomos das fileiras de O_{br} (oxigênio reticular) só são dessorvidos a temperaturas acima de 700 K. Ao final, ter-se-ia um filme de óxido estequiométrico e sem espécies oxigênio fracamente adsorvido.

Figura 36: Espectro de dessorção térmica de oxigênio em Ru(0001) e RuO₂(110). Os estados de dessorção O(α), O(β), O(γ), e O(δ) correspondem a oxigênio adsorvido quimicamente em Ru(0001), oxigênio reticular de RuO₂(110), oxigênio fracamente adsorvido em RuO₂(110), e oxigênio molecular em RuO₂(110), respectivamente⁷⁹.

4.3.2 - Imagens morfológicas do crescimento de um filme de RuO₂(110) sobre Ru(0001)

Apesar dos esforços de preparação de uma superfície de Ru(0001) totalmente recoberta por um filme de óxido, os resultados microscópicos e eletroquímicos mostrarão que houve somente um recobrimento parcial do substrato. Uma vez que o dióxido de rutênio monocristalino estudado neste projeto parece ser formado a temperaturas superiores a 700 K²², o recobrimento parcial do substrato por seu óxido, anteriormente citado, fora atribuído uma hipótese: a preparação deste em temperaturas altas o suficiente para se evaporar parcialmente o óxido formado ao mesmo tempo em que ele cresce. A temperatura escolhida para o crescimento do RuO₂(110) sobre o monocristal de rutênio fora 900 K, exatamente na proximidade de dessorção do oxigênio reticular da estrutura

em questão. Ou seja, tentou-se utilizar a mais alta temperatura de preparação do óxido possível limitada pela não destruição deste quando imediatamente formado e pelo menor impedimento cinético possível, como barreiras de difusão⁸⁰. A escolha da temperatura mais alta possível na preparação reflete um conceito básico relacionado tanto a crescimento epitaxial quanto a crescimentos de óxidos: ambos são mais determinados cineticamente a temperaturas baixas, e crescentemente mais determinados termodinamicamente a medida que a temperatura aumenta⁸¹. As Figuras 37 e 38 mostram diversas imagens de STM de filmes de $\text{RuO}_2(110)$ crescidos epitaxialmente sobre um substrato de $\text{Ru}(0001)$.

Figura 37a: $\text{RuO}_2(110)$

$U_T = 1,1 \text{ V}$
 $I_T = 0,850 \text{ nA}$
Escala = 270 x 270 nm

Figura 37b: $\text{RuO}_2(110)$

$U_T = 1,0 \text{ V}$
 $I_T = 0,981 \text{ nA}$
Escala = 190 x 190 nm

Figura 37c: RuO₂(110)

$U_T = 1,0 \text{ V}$

$I_T = 0,902 \text{ nA}$

Escala = 200 x 200 nm

Figura 37d: RuO₂(110)

$U_T = 0,9 \text{ V}$

$I_T = 1,476 \text{ nA}$

Escala = 107 x 107 nm

Figura 37e: RuO₂(110)

$U_T = 1,4 \text{ V}$

$I_T = 0,534 \text{ nA}$

Escala = 330 x 330 nm

Figura 38a: RuO₂(110)

$U_T = 1,2 \text{ V}$

$I_T = 0,480 \text{ nA}$

Escala = 300 x 300 nm

Figura 38b: RuO₂(110)

$U_T = 1,2 \text{ V}$

$I_T = 0,480 \text{ nA}$

Escala = 300 x 300 nm

Figura 38c: RuO₂(110)

$U_T = 0,6 \text{ V}$

$I_T = 0,398 \text{ nA}$

Escala = 191 x 191 nm

Figura 38d: RuO₂(110)

$U_T = 0,6 \text{ V}$

$I_T = 0,398 \text{ nA}$

Escala = 210 x 210 nm

Figura 38e: RuO₂(110)

$U_T = 0,5 \text{ V}$

$I_T = 1,411 \text{ nA}$

Escala = 123 x 123 nm

As imagens morfológicas das Figura 37 mostram que o filme de RuO₂(110) cresce anisotropicamente sobre o substrato de Ru(0001). Outra característica que pode ser vista nas imagens das Figuras 37 e 38 é que os degraus do substrato pouco influenciam no crescimento do filme. Os domínios do filme são longos, e isto é explicado pelo fato de que o crescimento do filme é autocatalítico, pois o coeficiente de adesão de O₂ em RuO₂(110) é maior que em O-(1x1)/Ru(0001).

Claramente, nas imagens (a) e (b) da Figura 38, podem se ver buracos nos terraços do substrato de Ru(0001). Os átomos de Ru associados a estas vacâncias seguramente devem ser usados para a construção do filme de óxido. Uma forte evidência desta afirmativa é que os maiores buracos estão localizados perto das bordas do filme de óxido.

O que pode ser concluído a partir das figuras, é que não houve um recobrimento homogêneo e total do substrato de Ru(0001), apesar de na preparação dos filmes ter-se tentado exposições do substrato a dosagens de O_2 que ultrapassam 10^7 L.

4.3.3 - Resolução atômica

Antes de discorrer sobre os resultados é importante fazer considerações sobre os principais sítios de adsorção e reatividade do material $RuO_2(110)$. Os átomos na superfície de $RuO_2(110)$, O_{br} e 1f-cus-Ru, devem empenhar um papel importante nos processos químicos por serem não totalmente coordenados. A estrutura eletrônica desta superfície, como citado na Introdução, foi revelada por DFT²²; e é diferente da encontrada normalmente em superfícies metálicas, uma vez que as funções de onda dos elétrons de condução nestas são delocalizadas, de forma que as diferenças de energia entre os diferentes sítios de adsorção não são tão significantes.

Em um modelo de pau e bola da superfície estequiométrica do $RuO_2(110)$, as fileiras de 1f-cus-Ru e O_{br} estão enfileiradas na direção [100] (Figura 39). As imagens de STM obtidas em resolução atômica realmente mostram fileiras alternantes de pontos negros e brilhantes. A imagem condiz com o estudo prévio da superfície por STM²². Nas fileiras brilhantes, a distância entre os centros dos pontos brilhantes vizinhos é de $\sim 3 \text{ \AA}$; e a distância entre os centros das fileiras brilhantes é $\sim 6,5 \text{ \AA}$. Estas dimensões da célula unitária concordam com os encontrados para uma superfície de $RuO_2(110)$, os quais são $6,38 \text{ \AA} \times 3,11 \text{ \AA}$ ^{22,25}. Atrelando o modelo estrutural às informações obtidas pelas imagens de STM, os pontos brilhantes são associados aos átomos O_{br} , o que é corroborado por imagens simuladas de STM⁸².

Figura 39: Imagem de STM de alta resolução atômica da superfície estequiométrica de $\text{RuO}_2(110)$. $U_T = 0,05 \text{ V}$ e $I_T = 0,39 \text{ nA}$. Esquema de um modelo de pau e bola para a superfície²⁵.

Apesar dos valores encontrados, pelas imagens de STM, para as dimensões da célula unitária não serem extremamente precisos, uma possível fonte de desvio destes valores em relação aos calculados por DFT pode ser uma tensão no filme de $\text{RuO}_2(110)$. Os cálculos de DFT para tal superfície consideram normalmente um filme com sua configuração reticular relaxada, sem sofrer tensão provinda dos parâmetros reticulares do substrato. Contudo, os resultados apresentados aqui mostram uma superfície não totalmente recoberta, o que provavelmente indica domínios de $\text{RuO}_2(110)$ não muito espessos. Sendo também baixa a concentração de domínios de óxido na superfície, e que este cresce epitaxialmente, então não é implausível sugerir que tais domínios possuem alturas de somente uma camada de óxido.

Este tipo de estrutura definitivamente não é usual, quando se consideram estruturas superficiais de óxidos. As poucas superfícies de óxidos, que até recentemente foram visualizadas e investigadas em escala atômica, demonstram estruturas substancialmente diferentes; na Figura 40 é apresentada uma estrutura diversa.

Figura 40: Estrutura diversa de outro óxido superficial: Pd_5O_6 ⁸³.

4.3.4 - Caracterização eletroquímica da superfície de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$

Como se demonstrou pelos resultados apresentados até o momento, realmente fora crescido um filme de $\text{RuO}_2(110)$ sobre o substrato de $\text{Ru}(0001)$. As imagens em nível atômico comprovaram que os domínios vistos nas imagens morfológicas são associados a tal filme. Contudo, pela perceptível influência do substrato, uma vez que este se mostrou sempre exposto e podendo causar um estresse no filme de óxido, os resultados eletroquímicos são relacionados a superfícies de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ e não somente a uma superfície de $\text{RuO}_2(110)$.

As Figuras 41 e 42 mostram voltamogramas cíclicos de duas superfícies de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$, preparadas em UHV e previamente caracterizadas por STM, em solução de H_2SO_4 0,05 M deaerada. Não podendo prever inicialmente um perfil voltamétrico para a superfície, foi decidido utilizar uma janela de potencial na qual o

substrato de Ru(0001) não sofre oxidação irreversível em meio ácido. Gradualmente a janela fora sendo estendida a potenciais menos positivos, a fim de se evitar a possibilidade de uma redução súbita do filme de óxido. Deve-se ressaltar que os voltamogramas são diferentes porque são associados a superfícies diferentes. A superfície que deu origem ao voltamograma da Figura 42, através de imagens morfológicas de STM em diferentes regiões locais da amostra, mostrara-se com um grau de recobrimento do substrato maior por parte do filme de óxido que a superfície condizente com o voltamograma da Figura 41. A coerência dos resultados pode ser ratificada através dos valores de densidades de corrente no voltamograma. Supõe-se que as correntes obtidas nas curvas potenciodinâmicas vêm de processos capacitivos ou pseudocapacitivos.

Infelizmente, neste caso é muito difícil uma identificação e separação destes processos. Em Guerrini *et al.*⁸⁴, foram estudados os processos superficiais em um monocristal de RuO₂(110). Picos reversíveis puderam ser muito bem distinguidos e a designação destes fora realizada através da razão das áreas dos picos pronunciados, e de suas cargas. Sugeriu-se que a potenciais abaixo de 1,0 V (vs RHE), há a transformação de espécies mais reduzidas em RuO₂; e que a potenciais acima de 1,0 V há a conversão de RuO₂ em espécies mais oxigenadas. Assim, durante uma janela de potencial entre 0,4 V e 1,4 V (formação de óxidos irreversíveis) há uma variação do estado de oxidação dos átomos de Ru superficiais: Ru III $\rightarrow$ V.

Figura 41: Voltamograma cíclico de um filme preparado de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Sem fluxo de eletrólito.

A abertura gradual da janela de potencial no voltamograma da Figura 41, acarreta em um resultado esperado (Figura 43). Alguns picos catódicos aparecem e a explicação buscada para o aparecimento destes é a exposição da superfície de $\text{Ru}(0001)$. Marinkovic *et al.*⁸⁵ e Wang *et al.*⁸⁶ mostraram por estudos de infravermelho e raios X *in-situ*, em solução de H_2SO_4 , que a baixos sobrepotenciais, espécies (bis)sulfato e espécies oxigenadas estão coadsorvidas. Na varredura catódica, em baixos sobrepotenciais, entre aproximadamente 0 e 0,6 V, espécies (bis)sulfato adsorvidos em $\text{Ru}(0001)$ configuram um recobrimento saturado de 1/3 de uma monocamada sobre a superfície. Somente a sobrepotenciais mais elevados, uma monocamada de óxido superficial consegue dessorver parcialmente a camada de bis(sulfato). Durante a varredura catódica a reestruturação da camada de (bis)sulfato promove a total remoção de óxidos superficiais.

Figura 42: Voltamograma cíclico de um filme preparado de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Sem fluxo de eletrólito.

Fazendo-se uso das discussões do parágrafo interior, pode-se compreender o resultado voltamétrico da Figura 43. Similarmente a uma superfície pura $\text{Ru}(0001)$, a superfície preparada de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ também apresenta um grau de irreversibilidade nos picos pseudocapacitivos referentes a formação e remoção de óxidos superficiais. Quanto menor o potencial atingido na varredura catódica, maior será a adsorção de espécies (bis)sulfato. A varredura reversa apresenta então um pico anódico associado a formação de óxidos superficiais. Este pico apresenta valores de densidade de corrente mais altos para as varreduras em que previamente se reduziu a maior concentração superficial de óxido. Parece que a remoção completa de óxidos superficiais na superfície preparada não fora possível, pois quanto mais se aumentava a janela de potencial, maiores eram as densidades de correntes nos picos catódico e anódico.

Figura 43: Voltamograma cíclico de um filme preparado de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Sem fluxo de eletrólito. Janela de potencial estendida.

4.3.4.1 - Eletrooxidação de CO

Em uma superfície estequiométrica de $\text{RuO}_2(110)$, a energia de ligação, calculada em vácuo, de uma molécula de CO com um sítio de 1f-cus-Ru é $1,2 \text{ eV}^{22}$. Este valor é consideravelmente mais alto que as ligações de CO em outras superfícies de óxidos metálicos, com um valor típico de $0,7 \text{ eV}^{87}$. A razão para este fato é a retrodoação de estados d do substrato, localizados no nível de Fermi, aos orbitais $2\pi^*$ do CO. Isso não ocorre na maioria dos óxidos, que são não-metálicos, e não tem estados d no nível de Fermi. A energia de ligação de um átomo de O_{br} na estrutura de $\text{RuO}_2(110)$ é $1,6 \text{ eV}^{22}$, a qual é $0,5 \text{ eV}$ menor que as energias de ligação dos átomos de O na estrutura $(1 \times 1)\text{-O}$ em $\text{Ru}(0001)^{79}$. Ou seja, CO está mais fortemente ligado que em uma superfície metálica de Ru, e O mais fracamente ligado. Estes fatores, em fase gasosa, ajudam a tornar

$\text{RuO}_2(110)$ um bom catalisador frente a oxidação de CO, contrastando com a superfície $\text{Ru}(0001)$.

As informações citadas no parágrafo anterior levaram a um estudo de eletrooxidação de CO nas superfícies preparadas de óxido. Para melhor avaliar o comportamento do óxido monocristalino de rutênio frente a eletrooxidação de CO, a influência do substrato deve ser a mais minimizada possível. Conseqüentemente os estudos eletroquímicos neste contexto foram feitos nas superfícies em que o substrato teve o maior recobrimento possível pelo seu óxido. Retomando a superfície que deu origem ao voltamograma da Figura 42, empreenderam-se experimentos com ciclos potenciodinâmicos em solução de H_2SO_4 0,05 M saturada por CO. A Figura 44 mostra os resultados deste experimentos, com um fluxo de eletrólito.

**Figura 44: Voltamograma cíclico de um filme preparado de $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M saturado com CO. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .
Com fluxo de eletrólito.**

O que pode ser inferido dos resultados é que não há uma alteração visível das densidades de corrente no perfil voltamétrico, em relação ao perfil da Figura 42. Como citado antes, uma abertura da janela do potencial neste caso, não fora realizada a fim de evitar uma possível redução do $\text{RuO}_2(110)$ superficialmente, apesar de mesmo esta amostra mais recoberta apresentar terraços de $\text{Ru}(0001)$ expostos.

4.3.4.2 - Redução de O_2 - Análise comparativa de superfícies modelos

A investigação de processos em $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ a potenciais mais baixos que 600mV não fora estudada. Todavia, um experimento em especial fora realizado, a tentativa de redução de O_2 eletroquimicamente. A amostra utilizada fora a mesma que provera os resultados de eletrooxidação de CO, ou seja, na qual se obterá a menor exposição de $\text{Ru}(0001)$. Em uma configuração de fluxo, e em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M saturado com O_2 (MTI IndustrieGase AG, 5,0), curvas voltamétricas 50 e 1000 mV foram obtidas. O resultado é mostrado pela linha sólida na Figura 45. Comparando com resultados eletroquímicos de outras superfícies modelos, preparadas em nosso laboratório e também previamente visualizadas por STM (para fins de caracterização), percebe-se que a redução eletroquímica de O_2 ocorre a sobrepotenciais mais altos mesmo que em $\text{Ru}(0001)$. A explicação sugerida para este resultado, a qual também pode ser uma razão para a não observação de correntes de eletrooxidação de CO, é baseada em cálculos de DFT. Sun *et al.*⁸⁸ calcularam que um umedecimento do ambiente provoca a hidrogenação da superfície de RuO_2 , formando dois pares possíveis de espécies oxigenadas na superfície do óxido: $\text{O}_{\text{br}}/(\text{H}_2\text{O})_{\text{cus}}$ e $\text{OH}_{\text{Br}}/(\text{OH})_{\text{cus}}$.

Figura 45: Voltamogramas cíclicos de superfícies modelos, preparadas em ambiente de UHV, em eletrólito de H_2SO_4 0,05 M saturado com O_2 . Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Com fluxo de eletrólito.

As espécies hydrogenadas formadas mostraram ter estabilidades muito altas, sendo necessário até mesmo temperaturas de 600 K em ambiente de UHV para a remoção do hidrogênio dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{OH}_2$. Assim, presume-se uma vez que estes grupos estabilizados são formados na superfície do óxido, O_2 e CO não o conseguem deslocar-los com tanta facilidade.

5 Conclusões

Um sistema adequado à transferência entre um ambiente de UHV e um ambiente eletroquímico fora desenvolvido através da modificação de um sistema de UHV convencional. Para tal, uma célula eletroquímica de fluxo teve de ser construída e acoplada a Antecâmara do sistema de UHV. A célula miniatura de fluxo construída mostrou-se eficaz em diversos sentidos. A conexão desta com a amostra limita a área eletroativa dos experimentos eletroquímicos somente a área do monocristal previamente preparado no sistema de UHV, diminuindo a probabilidade de contaminações provindas do porta-amostra. Ademais, não há destruição das superfícies monocristalinas. Outra vantagem é a possibilidade de escolha entre um fluxo laminar de eletrólito ou a realização de experimentos eletroquímicos sem fluxo de eletrólito.

Imagens de STM em escala morfológicas mostraram o crescimento epitaxial controlado de Au, através de um evaporador, sobre um substrato de Pt(111). Ligas superficiais destas amostras foram preparadas mostrando a diminuição dos valores de cargas pseudocapacitivas referentes aos estados H_{ad} e OH_{ad} , contudo sem o desaparecimento dos picos anômalos associados a superfície de Pt(111). Resultados de eletrooxidação de CO, em um eletrodo contendo um filme de ouro de 1,8 ML sobre Pt(111), mostraram que o efeito do substrato é antagônico e superior ao efeito esperado pela compressão do retículo cristalino do filme de ouro formado.

Um reator fora construído a fim de crescer epitaxialmente um filme de $RuO_2(110)$ sobre um substrato de Ru(0001). Um método alternativo de preparação deste óxido fora desenvolvido. Imagens com resolução atômica de STM demonstraram que o óxido realmente se formara sobre o substrato, e imagens morfológicas confirmaram um crescimento anisotrópico dos domínios deste óxido sobre o substrato, além de mostrar

que a superfície nunca recobria-se totalmente com um filme de $\text{RuO}_2(110)$. Resultados eletroquímicos de redução de O_2 e oxidação de CO sobre o sistema $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ sugerem que espécies hidrogenadas altamente estáveis formam-se quando a superfície do óxido entra em contato com um ambiente úmido, corroborando cálculos teóricos

6 Referências Bibliográficas

01. VAN HOVE, M. A.; WEINBERG, W. H.; CHAN, C. -M. **Low Energy Electron Diffraction**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
02. AUGER, P. The Auger Effect. **Surface Science**, v. 48, p. 1-8, 1975.
03. TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. **Physical Review B**, v. 31, p. 805, 1985.
04. CRANSTOUN, G. K. L.; PYKE, D. R. Oxidation of Clean Ruthenium Surfaces. 1. Field-Ion Microscope Studies. **Applied Surface Science**, v. 2, p. 359, 1979.
05. KRUSIN-ELBAUM, L.; WITMER, M.; YEE, D. S. Characterization of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide for Very Large Scale Integrated Metallization. **Applied Physics Letters**, v. 50, p. 1879-1881, 1987.
06. XIA, Q. J.; JIAO, K. L.; ANDERSON, W. A.; COLLINS, F. M. On the Nature of Zero Temperature Coefficient of Resistance of RuO₂ Thin Film Resistor Using *in situ* Annealing. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 11, p. 1052, 1993.
07. RYDEN, W. D.; LAWSON, A. W.; SARTAIN, C. C. Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂. **Physical Review B**, v.1, p.1495, 1970.
08. KOLOWA, E.; SO, F. C. T.; PAN, E. T. -S.; NICOLET, M. -A. Reactively Sputtered RuO₂ Diffusion Barriers. **Applied Physics Letters**, v. 50, p. 854, 1987.
09. AL-SHAREEF, H. N.; BELLUR, K. R.; KINGTON, A. J.; AUCIELLO, O. Influence of Platinum Interlayers on the Electrical Properties of RuO₂/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/RuO₂ Capacitor Heterostructures. **Applied Physics Letters**, v. 66, p. 239, 1995.
10. ZHENG, J. D.; JOW, T. R.; A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. L6, 1995.

11. TRASATTI, S.; BUZZANE, G. Ruthenium Dioxide: A New Interesting Electrode Material. Solid State Structure and Electrochemical Behaviour. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. A1-A5, 1971.
12. ASHCROFT, A. T.; CHEETHAM, A. K.; FOORD, J. S.; GREEN, M. L. H.; GREY, C. P.; MURRELL, A. J.; VERNON, P. D. F. Selective Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Transition Metal Catalysts. **Nature**, v. 344, p. 319, 1990.
13. ZANG, L.; KISCH, H. Room Temperature Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Hydrous Ruthenium Dioxide. **Angewandte Chemie International**, v. 39, p. 3921, 2000.
14. RYAN, J. V.; BERRY, A. D.; ANDERSON, M. L.; LONG, J. W.; STROUD, R. M.; CEPACK, V. M.; BROWNING, V. M.; ROLISON, D. R.; MERZBACHER, C. I. Electronic Connection to the Interior of a Mesoporous Insulator with Nanowires of Crystalline RuO₂. **Nature**, v. 406, p. 169, 2000.
15. MADEY, T. E.; ENGELHARDT, H. A.; MENZEL, D. Adsorption of Oxygen and Oxidation of CO on the Ruthenium(001) Surface. **Surface Science**, v. 48, p. 304, 1975.
16. SURNEV, L.; RANGELOV, G. Interaction of Oxygen with a Ru(001) Surface. **Surface Science**, v. 159, p. 299, 1985.
17. PFNÜR, H.; HELD, G.; LINDROOS, M.; MENZEL, D.; Oxygen Induced Reconstruction of a Close-Packed Surface: A LEED *IV* study on Ru(001)-p(2 × 1)O. **Surface Science**, v. 220, p. 43, 1989.
18. MALIK, I. J.; HRBEK, J. Coadsorption-Induced Effects at Surfaces: Compression of a Chemisorbed Oxygen Layer by Gold on Ru(001). **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 2466, 1991.

19. MALIK, I. J.; HRBEK, J. Ru₃(CO)₁₂ and Mo(CO)₆ Overlayers Adsorbed on Ru(001) and Au/Ru and Their Interaction with Electrons and Photons: An infrared Reflection-Absorption Study. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 9, p. 1737, 1991.
20. LEWERENZ, H. J.; STUCKI, S.; KÖTZ, R. Oxygen Evolution and Corrosion: XPS Investigation on Ru and RuO₂ Electrodes. **Surface Science**, v. 126, p. 463, 1983.
21. FOGLIA, T. A.; BARR, P. A; MALLOY, A. J. Oxidation of Alkenes with Use of Phase Transfer Catalysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 54, p. 858A, 1977.
22. OVER, H.; KIM Y. D.; SEITSONEN, A. P.; WENDT, S.; LUNDGREN, E.; SCHMID, M.; VARGA, P.; MORGANTE, A.; ERTL, G. Atomic Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO₂(110) Surface. **Science**, v. 287, p. 1474, 2000.
23. OVER, H. Crystallographic Study of Interaction between Adspecies on Metal Surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 58, p. 249, 1998.
24. BÖTTCHER, A.; NIEHUS, H. Oxygen Adsorbed on Oxidized Ru(0001). **Physical Review B**, v. 60, p.14396-14404, 1999.
25. KIM, Y. D.; SEITSONEN A. P.; OVER, H. The Atomic Geometry of Oxygen-rich Ru(0001) Surfaces: Coexistence of (1x1)O and RuO₂(110) domains. **Surface Science**, v. 465, p. 1, 2000.
26. PEDEN, C. H. F. In: **Surface Science of Catalysis**. DWYER, D. J.; HOFFMANN, F. M. Washington, DC: American Chemical Society, 1992. p.143.
27. PEDEN, C. H. F.; GOODMAN, D. W. Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation over Ruthenium(0001). **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 1360, 1986.

28. WENDT, S.; SEITSONEN, A. P.; KIM, Y. D.; KNAPP, M.; IDRIS H.; OVER, H. Complex Redox Chemistry on the RuO₂(110) Surface: Experiment and Theory. **Surface Science**, v. 505, p. 137, 2002.
29. ENGEL, T.; ERTL, G. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. **Advances in Catalysis**, v. 28, p. 1, 1979.
30. LEED, H. -I.; WHITE, J. M. Carbon Monoxide Oxidation over Ru(001). **Journal of Catalysis**, v. 63, p. 261, 1980.
31. COULSTON, G. W; HALLER, G. L. The Dynamics of CO Oxidation on Pd, Rh, and Pt Studied by High-Resolution Infrared Chemiluminescence Spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 95, p. 6932, 1991.
32. PEDEN, C. H. F.; GOODMAN, D. W.; WEISEL, M. D.; HOFFMAN, F. M. In-situ FT-IRAS Study of the CO Oxidation Reaction over Ru(001): I. Evidence for an Eley-Rideal Mechanism at High Pressures? **Surface Science**, v. 253, p. 44, 1991.
33. FAN, C. Y.; WANG, J.; JACOBI, K.; ERTL, G. The Oxidation of CO on RuO₂(110) at Room Temperature. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, p. 10060, 2001.
34. ISHIKAWA, R. M.; Hubbard, A. T. Study of Platinum Electrodes by Means of Thin Layer Electrochemistry and Low-Energy Electron Diffraction - Part I. Electrode Surface Structure After Exposure to Water and Aqueous Electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.69, p. 317-338, 1976.
35. YEAGER, E.; O'GRADY, E.; WOO, M. Y. C.; Hagans, P. Hydrogen Adsorption on Single Crystal Platinum. **Journal of Electrochemical Society**, v.125, p. 348-349, 1978.
36. Hubbard, A. T; ISHIKAWA, R. M; KATEKARU, J. Study of Platinum Electrodes by Means of Thin Layer Electrochemistry and Low-Energy Electron Diffraction - Part II. Comparison of the Electrochemical Activity of Pt(100) and Pt(111) Surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.86, p. 271-288, 1978.

37. ABERDAM, D.; DURAND, R.; FAURE, R.; EL-OMAR, F. Structural Changes of a Pt(111) Electrode Induced by Electrosorption of Oxygen in Acidic Solutions: A Coupled Voltammetry, LEED and AES Study. **Surface Science**, v. 171 p. 303-330, 1986.
38. YAMADA, J.; MATSUDA, H. Limiting Diffusion Currents in Hydronamiyc Voltammetry - III. Wall Jet Electrodes. **Electroanalytical Chemistry and Inter facial Electrochemistry**, v. 44, 193-194, 1973.
39. GLAUERT, M. B. The Wall Jet. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 1, p. 625, 1956.
40. BERGELIN, M.; WASBERG, M. The Impinging Jet Flow Method in Interfacial Electrochemistry: An Application to Bead-Type Electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 449, p. 181-191, 1998.
41. HARTUNG, T.; BALTRUSCHAT, H. Differential Electrochemical Mass-Spectrometry Using Smooth Electrodes: Adsorption and H/D-Exchange Reactions of Benzene on Pt. **Langmuir**, v. 6, 954, 1990.
42. JUSYS, Z.; MASSONG, H.; BALTRUSCHAT, H. A New Approach for Simultaneous DEMS and EQCM: Electro-Oxidation of Adsorbed CO on Pt and Pt-Ru. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 1093, 1999.
43. RODRIGUEZ, J. A. Physical and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. **Surface Science Reports**, v. 24, p. 229, 1996.
44. SIBERT, E.; OZANAM, F.; MAROUN, F.; BEHM, R. J.; MAGNUSSEN, O. M. Diffusion-Limited Electrodeposition of Ultrathin Au Films. **Surface Science**, v. 572, p. 115-125.
45. SCHLAPKA, A.; LISCHKA, M.; GROß, A.; KÄSBERGER, U.; JAKOB, P. Surface Strain versus Substrate Interaction in Heteroepitaxial Metal Layers: Pt on Ru(0001). **Physical Review Letters**, v.91, p. 016101-1, 2003.

46. NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy on Catalysis**. Weinheim: VCH Verlag, 1993.
47. YOUNG, R.; WARD, J.; SCIRE, F. The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography. **Review of Scientific Instruments**, v. 43, p. 999-1000, 1972.
48. BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL E. Tunneling through a Controllable Vacuum Gap. *Applied Physics Letters*, v.40, p. 178-180, 1992.
49. BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surfaces Studies by Scanning Tunneling Microscopy; **Physical Review Letters**, v. 49, p. 57-61, 1982.
50. BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning Tunneling Microscopy - From Birth to Adolescence; **Review of Modern Physics**, v. 59, p. 615-625, p.1987.
51. BARDEEN, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. **Physical Review Letters**, v. 6, p. 57-59, 1961.
52. WEDLER, G. **Lehrbuch der Physikalischen Chemie**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1997.
53. KOLASINSKI, K. W. **Surface Science - Foundations of Catalysis and Nanoscience**. West Sussex: John Wiley and Sons, 2002.
54. Wiesendanger, R. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications**. Cambridge: University Press, 1994.
55. BONNEL D. **Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications**. New York, Weinheim, Cambridge: VCH Publishers, 1993.
56. EISBERG R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Campus, 1988.
57. LUCAS A. **Design and Commissioning of a UHV-STM: Simplified Besocke Design for the Study of Nanowires**. Diplomarbeit - Universität Stuttgart, Stuttgart, 2001.

58. BRYANT, A.; SMITH, D. P. E.; QUATE, C. F. Imaging in Real-Time with the Tunneling Microscope. **Applied Physics Letters**, v. 48, p. 832-834, 1986.
59. KOPATZKI K. E. **Sauerstoffadsorption, Oxidbildung und Homoepitaxie auf Ni(100) Oberflächen - Eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop.** Dissertation - München Universität, München, 1994.
60. HAN, Y.; JUNG, C.; RHEE, C. K. Spontaneously Adsorbed Mo Layers on Pt(111) and Pt(100) Single Crystal Electrode Surfaces. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 23, p. 396, 2002
61. MARKOVIC, N. M.; MARINKOVIC, N. S.; ADZIC, R. R. Electrosorption of Hydrogen and Sulphuric Acid Anions on Single Crystal Platinum Stepped Surfaces: Part I. The [110] Zone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 241, p. 310-324, 1988.
62. MARKOVIC, N. M.; MARINKOVIC, N. S.; ADZIC, R. R. Electrosorption of Hydrogen and Sulfuric Acid Anions on Single Crystal Platinum Stepped Surfaces: Part II. The [11 $\bar{0}$] Zone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 314, p. 292-303. 1991.
63. AL JAAF-GOLZE K.; KOLB, D. M.; SCHERSON, D. On The Voltammetry Curves of Pt(111) in Aqueous Solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 200, p. 360, 1986.
64. SACHTLER, J. W. A.; SOMORJAI, G. A. Influence of Ensemble Size on Co Chemisorption and Catalytic N-Hexane Conversion by Au-Pt(111) Bimetallic Single-Crystal Surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 83, 1983.
65. WAGNER, F. T.; ROSS, P. N. LEED Analysis of Electrode Surfaces: Structural Effects of Potentiodynamic Cycling on Pt Single-Crystals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 150, p. 163, 1983.
66. BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Surface Electrochemistry of CO on Reconstructed Gold Single Crystal Surfaces Studied by

Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Rotating Disk Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1033-10136, 2004

67. PEARSON, W. B. **Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals Vol. 2**. London: Pergamon, 1967.

68. HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis - Calculations and Concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71-129, 2000.

69. HOSTER, H.; RICHTER, B.; BEHM, R. J. Catalytic Influence of Pt Monolayer Islands on the Hydrogen Electrochemistry of Ru(0001) Studied by Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscopy and Cyclic Voltammetry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.14781, 2004.

70. EL-AZIZ, A. M.; KIBLER, L. A. New Information About the Electrochemical Behaviour of Ru(0001) in Perchloric Acid Solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 866-870, 2002.

71. WANG, W. B.; ZEI, M. S.; ERTL, G. Electrosorption and Electrooxidation of CO on Ru(0001). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 3307-3311, 2001.

72. ZEI, M. S.; & ERTL, G. Structural Changes of a Ru(0001) Surface under the Influence of Electrochemical Reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 3855-3859, 2000.

73. LIN, W. F.; ZEI, M. S.; KIM, Y. D.; OVER, H.; ERTL, G. Electrochemical versus Gas-phase Oxidation of Ru Single-Crystal Surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6042, 2000.

74. LIN, W. F.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. The Electro-Oxidations of Methanol and Formic Acid at the Ru(0001) Electrode as a Function of Temperature: in-situ FTIR Studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 3312-3319, 2001.

75. LEE, J.; Wang, W. B.; Zei, M. S.; Ertl, G. Electrocatalytic Oxidation of CO on Ru(0001) surfaces: The Influence of Surface Disorder. **Physical Chemistry Chemical Physics Communication**, v. 4, p. 1393-1397, 2002.
76. LIN, W. F.; ZEI, M. S.; EISWIRTH, M.; ERTL, G.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Electrocatalytic Activity of Ru-Modified Pt(111) Electrodes toward CO Oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6968-6977, 1999.
77. BERGELIN, M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; WASBERG, M. Oxidation of CO Adlayers on Pt(111) at Low Potentials: An Impinging Jet Study in H₂SO₄ Electrolyte with Mathematical Modeling of the Current Transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 74-84, 1999.
78. ZOU, S. Z.; GOMEZ, R.; WEAVER, M. J. Infrared Spectroscopy of Carbon Monoxide and Nitric Oxide on Palladium(111) in Aqueous Solution: Unexpected Adlayer Structural Differences between Electrochemical and Ultrahigh-Vacuum Interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p. 155-166, 1999.
79. KIM, Y. D.; SEITSONENEN, A. P.; WENDT, S.; WANG, J.; FAN, C.; JACOBI, K.; OVER, H.; ERTL, G. Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: RuO₂(110). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 3752-3758, 2001.
80. STELTENPOHL, A.; MEMMEL, N. Homoepitaxial Growth of Pd on Pd(111) - A Search for the Contribution of Electronic Surface States to the Ehrlich-Schwoebel Barrier. **Surface Science**, v. 404, p. 277-280, 1998.
81. BROMANN, K.; BRUNE, H.; RODER, H.; KERN, K. Interlayer Mass-Transport in Homoepitaxial and Heteroepitaxial Metal Growth. **Physical Review Letters**, v. 75, p. 677-680, 1995.

82. OVER, H.; SEITSONEN, A. P.; LUNDGREN, E.; SCHMID, M.; VARGA, P. Experimental and Simulated STM Images of Stoichiometric and Partially Reduced RuO₂(110) Surfaces Including Adsorbates. **Surface Science**, v. 515, p. 143-156, 2002.
83. LUNDGREN, E.; KRESSE, G.; KLEIN, C.; BORG, M.; ANDERSEN, J. N.; DE SANTIS, M.; GAUTHIER, Y.; KONVICKA, C.; SCHMID, M.; VARGA, P. Two-Dimensional Oxide on Pd(111). **Physical Review Letters**, v. 88, p. 246103-2, 2002.
84. GUERRINI, E.; CONSONNI, V.; TRASATTI, S. Surface and Electrocatalytic Properties of Well-Defined and Vicinal RuO₂ Single Crystal Faces. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p. 322-326, 2005.
85. MARINKOVIC, N. S.; WANG, J. X.; ZAJONZ, H.; ADZIC, R. R. Adsorption of Bisulfate on the Ru(0001) Single Crystal Electrode Surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, p. 388-394, 2001.
86. WANG, J. X.; MARINKOVIC, N. S.; ZAJONZ, H.; OCKO, B. M.; ADZIC, R. R. In situ X-ray Reflectivity and Voltammetry Study of Ru(0001) Surface Oxidation in Electrolyte Solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2809-2814, 2001.
87. HENRICHAND, V. E.; Cox, P. A. **The Surface Science of Metal Oxides**. Cambridge: University Press, 1996.
88. SUN, Q.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Effect of a Humid Environment on the Surface Structure of RuO₂(110). **Physical Review B**, v. 67, p. 205424-5, 2003.

7 Agradecimentos & Considerações Finais

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Química de Superfície do Departamento de Química de Superfície e Catálise (Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse) , na Universidade de Ulm (Ulm Universität), Alemanha. Dessa forma, o aluno gostaria de agradecer o suporte financeiro que obteve da faculdade citada, a orientação temporária do Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm, e a ajuda experimental provinda do Dr. Harry Hoster.