

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DAS ELETRODEPOSIÇÕES DE LÍTIO E GÁLIO SOBRE
Au(111) E HOPG UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO”**

Luiz Henrique da Silva Gasparotto

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS – SP
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G249ee

Gasparotto, Luiz Henrique da Silva.

Estudo das eletrodeposições de lítio e gálio sobre Au(111) e HOPG utilizando líquido iônico como eletrólito / Luiz Henrique da Silva Gasparotto. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

113 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Físico-química. 2. Eletroquímica. 3. Eletrodos. I. Título.

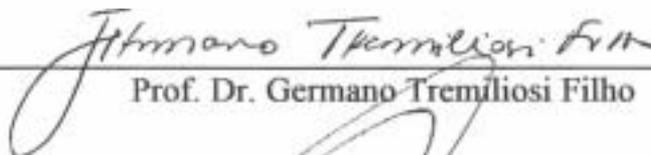
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

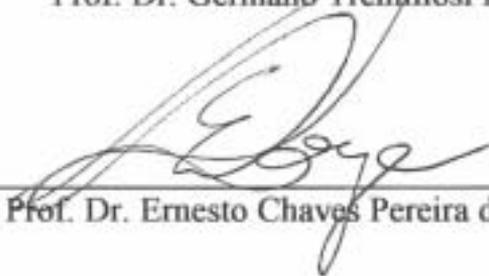
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Luiz Henrique da Silva Gasparotto, realizada em 06 de março de 2009:



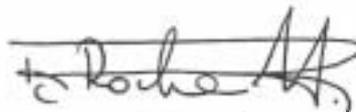
Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Dedico esse trabalho aos meus pais, Vilma e Luiz, e aos meus irmãos, Guilherme e Eduardo, que me apoiaram incondicionalmente durante todas as etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, de forma geral, a todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente na realização desse trabalho. Entretanto, gostaria de destacar algumas pessoas:

- ✓ Meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi, pelas inúmeras discussões científicas e pela amizade durante o desenvolvimento do trabalho;
- ✓ Aos Profs. Dra. Sonia R. Biaggio e Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho pela amizade e apoio durante todos esses anos no LaPE;
- ✓ O Prof. Dr. Frank Endres, que proveu todas as condições para que a maior parte desse trabalho fosse desenvolvida em seu laboratório;
- ✓ A Dra. Natalia Borisenko, pela amizade, treinamento no microscópio de tunelamento e inúmeras discussões científicas;
- ✓ Aos meus tios Ivone e Úngaro, que sempre me apoiaram durante esses anos;
- ✓ Aos amigos do LaPE, pelos bons momentos compartilhados: Adilson, Adriana, Carla, Eivelton, Edison, Fábio, Kallyni, Karina, Kikuti, Laís, Lúcio, Leonardo, Nilson, Rogério e Sheila.
- ✓ Aos meus amigos de graduação, especialmente ao Gezimar, Francini, Francine e Cláudia, pessoas que foram muito importantes durante esses anos como “são-carlense”.
- ✓ Aos meus amigos de república: Klaus, Bruno, Rodolfo e Juracy (fase 1), Matheus (fase 2), Léo e Júnior (fase 3), Júnior e Ângelo (fase 4).
- ✓ E por fim à CAPES e FAPESP, pelos auxílios concedidos.

“A fé não move montanhas. Na
verdade coloca montanhas
onde não há nenhuma.”

Friedrich Wilhelm Nietzsche

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Cátions orgânicos e ânions orgânicos/inorgânicos comumente usados para preparação de LIs.	02
FIGURA 2.1 – (A) Diagrama de fase sólido-líquido e (B) distribuição das espécies aniônicas com a variação da composição para a mistura de (EMIm)Cl com cloreto de alumínio (AlCl ₃).	08
FIGURA 2.2 – Janelas eletroquímicas simplificadas para um eletrodo de carbono vítreo em cloreto de N-butilpiridínio (BPCl) e (EMIm)Cl com AlCl ₃	09
FIGURA 2.3 – Diagrama esquemático mostrando o tunelamento de um elétron; E_{F1} e E_{F2} = níveis de Fermi da amostra e ponta, respectivamente; $\Psi(x)$ = função de onda do elétron; a = distância entre a ponta e superfície da amostra; $V_{bias} = E_{F1} - E_{F2}$	19
FIGURA 2.4 – Vista esquemática de um microscópio de tunelamento.	21
FIGURA 3.1 – Tampa da célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho embutido no suporte de PFTE, auxiliar e pseudo-referência.	28
FIGURA 3.2 – Esquema da técnica do “eletrólito pendente”; apenas a face 111 entra em contato com o eletrólito.	29
FIGURA 3.3 – Estrutura química do (BMP)Tf ₂ N: cátion à esquerda, onde o grupo R é o butil e o ânion Tf ₂ N à direita.	30

FIGURA 3.4 – Esquerda: A) base de PTFE com conexões elétricas, B) chapa retangular de aço inoxidável, C) Au(111), D) HOPG e E) célula eletroquímica. Direita: célula eletroquímica montada com A) eletrodo de referência e B) contra eletrodo (ambos de Pt).

.....31

Figura 3.5 – Esquema de produção das pontas do STM.

.....33

FIGURA 3.6 – Cabeça do STM: 1) suporte de aço inoxidável, 2) motor de passo, 3) parafuso de precisão micrométrica, 4) engrenagem, 5) base de aço que suporta a célula eletroquímica, 6) célula eletroquímica, 7) bastão guia, 8) mola e 9) cabeça hemisférica do parafuso de precisão micrométrica.

.....35

Figura 3.7 – Esquema do sistema de varredura mostrando seu interior: (1) cilindro de aço inoxidável, (2) tubo piezoelétrico, (3) soquete de cerâmica (MARCOR), (4) anel de aço inoxidável, (5) anel de MARCOR, (6) soquete de aço inoxidável, (7) suporte para a ponta, (8) bastão de PTFE, (9) e (10) flanges de aço inoxidável e (11) tampa do cilindro.

.....36

FIGURA 3.8 – Fotografias da cabeça de STM contendo o sistema de varredura e a célula eletroquímica: (1) suporte da cabeça, (2) motor de passo, (3) parafuso de precisão micrométrica, (4) engrenagem, (5) suporte da célula eletroquímica, (6) célula eletroquímica, (7) bastão guia, (8) mola, (9) cabeça hemisférica do parafuso de precisão micrométrica e (10) sistema de varredura.

.....37

FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de HOPG em (BMIm)BF₄ antes e após tratamento térmico a 120 °C por 12 h sob vácuo. Potencial de circuito aberto (OCP) = 0,3 V vs. Pt. $\square = 20 \text{ mV s}^{-1}$. *Inset*: voltamograma com limite catódico estendido.

.....39

FIGURA 4.2 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMIm)BF₄ antes e após tratamento térmico a 120 °C por 24 h sob vácuo. OCP = -0,35 V vs. Pt. $\square = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

.....41

FIGURA 4.3 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMIm)PF ₆ antes e após tratamento térmico a 120 °C por 24 h sob vácuo. OCP = -0,2 V vs. Pt. $\square = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	42
FIGURA 4.4 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$. E_i (OCP) = -0,05 V vs. Pt.	45
FIGURA 4.5 – Imagem de STM <i>in situ</i> da superfície do Au(111) em (BMP)Tf ₂ N puro. E (OCP) = -0,1 V vs. Pt; Diferença de potencial de tunelamento (bias) = 0,5 V.	46
Figura 4.6 – (A) Imagem de STM <i>in situ</i> da superfície do Au(111) em (BMP)Tf ₂ N puro. $E = -0,9 \text{ V vs. Pt}$, bias = 0,7 V. (B) Região ampliada da Figura 4.6(A). (1) Perfil de altura.	47
FIGURA 4.7 – Sequência de imagens de STM <i>in situ</i> mostrando a reestruturação eletroquímica da superfície do Au(111) em (BMP)Tf ₂ N; Diferença de potencial de tunelamento (bias) indicada nas figuras.	48
FIGURA 4.8 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au(111) em (EMIm)Tf ₂ N puro. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$.	50
FIGURA 4.9 – Imagens de STM <i>in situ</i> da superfície do Au(111) em (EMIm)Tf ₂ N puro em diferentes potenciais. Diferença de potencial de tunelamento (bias) indicada nas figuras.	52
FIGURA 4.10 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf ₂ N. E_i (OCP) = -0,1 V vs. Pt. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$.	54
FIGURA 4.11 – Imagens de STM <i>in situ</i> da superfície do HOPG em (BMP)Tf ₂ N puro. E (OCP) = -0,1 V. (1) Perfil de altura.	55

FIGURA 4.12 – Imagem típica de STM <i>in situ</i> da superfície do HOPG em (BMP)Tf ₂ N puro no intervalo de potencial entre -0,1 V e -1,3 V vs. Pt.	56
Figura 4.13 – Imagens de STM <i>in situ</i> da superfície do HOPG em (BMP)Tf ₂ N puro em diferentes potenciais. (A) 0,8 V; (B) 1,4; (C) e (D) 1,7 V vs. Pt. Resolução: 1000 nm x 1000 nm.	57
FIGURA 4.14 – (A) Imagem de STM <i>in situ</i> da superfície do HOPG em (BMP)Tf ₂ N puro no potencial de 2,9 V vs. Pt. (B) perfil de altura.	58
FIGURA 4.15 – Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ . E _i (OCP) = -0,2 V vs. Pt. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$. <i>inset</i> : janela eletroquímica do LI puro.	60
FIGURA 4.16 – Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ . E _i (OCP)= 0,2 V vs. Pt. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$	61
FIGURA 4.17 – Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ . E _i (OCP)= 0,2 V vs. Pt. $\square = 10 \text{ mV s}^{-1}$	62
FIGURA 4.18 – (A) Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre Au(111) obtido em -0,9 V por 30 min em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , (B) espectro de EDX de uma única esfera e; (C) Espectro de EDX da região inteira	63
FIGURA 4.19 – Esferas de Ga sobre Au(111) eletrodepositadas em -0,6 V por 1 min em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹	64
FIGURA 4.20 – (A) Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre Au(111) obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ e; (B) Espectro de EDX do eletrodepósito.	65

FIGURA 4.21 – Perfil da quantidade de átomos obtido por SIMS para eletrodos de Au(111) sem (A) e com (B) eletrodeposição de gálio obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹.

.....66

FIGURA 4.22 – Imagens de STM *in situ* em diferentes magnificações do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E (OCP) = -0,14 V ; Diferença de potencial de tunelamento (bias) = 0,4 V.

.....68

FIGURA 4.23 – Espectro de tunelamento *in situ* do depósito formado sobre Au(111) apresentado na Figura 4.22 (B).

.....69

FIGURA 4.24 – Imagem de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E_i = -0,14 V; Diferença de potencial de tunelamento (bias) = 0,4 V. As setas indicam diferentes estruturas que apareceram ao longo dos degraus.

.....70

FIGURA 4.25 – Imagem de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E_i (OCP) = -0,14 V. (1) Perfil de altura.

.....71

FIGURA 4.26 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹.

.....72

FIGURA 4.27 – Imagens de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹ em potenciais mais negativos do que o OCP.

.....73

FIGURA 4.28 – Imagens de STM *in situ* do HOPG em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹ em diferentes potenciais. Resolução das imagens : 2000 x 2000 nm².

.....75

FIGURA 4.29 – Voltamograma cíclico para eletrodo de HOPG em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. \square = 10 mV s⁻¹.

.....76

FIGURA 4.30 – Transientes de corrente resultantes de experimentos potencioestáticos obtidos para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ . $E_{inicial} = -0,2$ V vs. Pt.	77
FIGURA 4.31 – Comparação dos transientes de corrente adimensionais derivados dos cronoamperogramas da Figura 4.30 obtidos para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹	79
FIGURA 4.32 – (A) Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre HOPG obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹ e; (B) Espectro de EDX do eletrodepósito.	81
FIGURA 4.33 – Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre HOPG obtido em -0,7 V por 2 min em (BMP)Tf ₂ N contendo GaCl ₃ 0,5 mol L ⁻¹	82
FIGURA 4.34 – Espectro exploratório de XPS para o filme de gálio sobre HOPG obtido no potencial de -1,5 V por 1h.	83
FIGURA 4.35 – Epectros de alta resolução para o pico Ga2p _{3/2} obtidos após bombardeamento com íons argônio por: (A) 15 min e (B) 30 min.	84
FIGURA 4.36 – Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N contendo LiTf ₂ N 0,5 mol L ⁻¹ . $\square = 10$ mV s ⁻¹	86
FIGURA 4.37 – Segundo ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf ₂ N contendo LiTf ₂ N 0,5 mol L ⁻¹ . $\square = 10$ mV s ⁻¹ . <i>Inset</i> : 2 ^o ao 10 ^o ciclos voltamétricos.	87
FIGURA 4.38 – Micrografia de MEV do eletrodepósito de lítio sobre Au(111) obtido em -2,9 V por 1h em (BMP)Tf ₂ N contendo LiTf ₂ N 0,5 mol L ⁻¹	88

- FIGURA 4.39 – Micrografias de MEV em diferentes magnificações do eletrodepósito de lítio sobre Au(111) obtido em -3,5 V por 1h em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹.
.....89
- FIGURA 4.40 – Perfil da quantidade de átomos obtido por SIMS para o eletrodo de Au(111) com o eletrodepósito de lítio obtido em -3,5 V por 1 h em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹
.....90
- FIGURA 4.41 – Transientes de corrente resultantes de experimentos potencioestáticos obtidos para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹. (B) Comparação dos transientes de corrente adimensionais derivados do cronoamperograma em -3,5 V e 3,6 V.
.....91
- FIGURA 4.42 – Sequência de imagens de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹. (A) OCP = -0,2 V, (B) -0,8 V, (C – E) -0,9 V e (F) Figura 4.36. Resolução de todas as imagens: 500 nm x 500 nm. Os números ordinais nas figuras indicam o número de monocamada.
.....93
- FIGURA 4.43 - Imagem de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹ no potencial de -1,2 V (pico C₁ da Figura 4.36).
.....95

RESUMO

ESTUDO DAS ELETRODEPOSIÇÕES DE LÍTIO E GÁLIO SOBRE Au(111) E HOPG UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITO – No presente trabalho, as eletrodeposições de lítio e gálio sobre Au(111) e HOPG (grafite pirolítico altamente orientado) foram estudadas utilizando líquidos iônicos (LIs) como eletrólito e empregando-se as seguintes técnicas: voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectrometria de massas de íons secundários (SIMS) e microscopia de tunelamento *in situ* (STM *in situ*). Inicialmente, constatou-se que a água residual diminuiu drasticamente a janela eletroquímica dos LIs tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)BF₄] e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)PF₆]. Posteriormente, medidas de STM *in situ* mostraram que o cátion orgânico desempenha papel fundamental na reconstrução do Au(111) nos LIs bis (trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-1-metilpirrolidínio [(BMP)Tf₂N] e bis (trifluorometilsulfonilimida) de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)Tf₂N] puros. Os voltamogramas para a deposição de gálio sobre Au(111) em (BMP)Tf₂N sugeriram que a formação da liga Au-Ga precede a deposição massiva de gálio e as imagens de STM *in situ* revelaram uma fina camada de gálio está sobre Au(111) no potencial de circuito aberto. A espessura do filme de gálio obtido potenciostaticamente foi de no mínimo 40 nm. A nucleação de gálio sobre HOPG não seguiu nenhum dos mecanismos de nucleação (instantânea ou progressiva) aplicados e, para pulsos de potencial de curto tempo, esferas de gálio se depositaram preferencialmente nos degraus entre os planos basais do HOPG. O voltamograma para a deposição de lítio sobre Au(111) mostrou um processo de UPD, formação de uma interface de eletrólito sólido, deposição massiva de lítio e sua oxidação. As micrografias de MEV mostraram que o eletrodepósito é composto por cristais poligonais e a análise por SIMS confirmou que o depósito era lítio metálico. A nucleação de lítio sobre Au(111) também não seguiu nenhum dos mecanismos de nucleação aplicados e as imagens de STM *in situ* revelaram que a UPD de lítio ocorre camada sobre camada com a formação de três monocamadas.

ABSTRACT

STUDY OF THE ELECTRODEPOSITIONS OF LITHIUM AND GALLIUM ON Au(111) AND HOPG USING IONIC LIQUIDS AS ELECTROLYTES – In the present work, the electrodepositions of lithium and gallium on Au(111) and HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) were studied using ionic liquids (ILs) as electrolytes and employing the following techniques: cyclic voltammetry, chronoamperometry, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), secondary ion-mass spectrometry (SIMS), and *in situ* scanning tunnelling microscopy (*in situ* STM). Initially, it was found that the residual water drastically decreases the electrochemical window of the ILs 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [(BMIm)BF₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [(BMIm)PF₆]. Then, *in situ* STM measurements showed that the organic cation plays a fundamental role on the behaviour of Au(111) in the pure ILs 1-butyl-3-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [(BMP)Tf₂N] and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [(EMIm)Tf₂N]. The cyclic voltammograms for gallium deposition on Au(111) suggested that the Au-Ga alloy formation precedes the bulk gallium deposition and *in situ* STM images revealed a thin gallium layer on Au(111) at the open circuit potential. The thickness of the gallium film potentiostatically obtained was 40 nm, at least. Gallium nucleation on HOPG did not follow any of the applied nucleation mechanism (instantaneous or progressive) and, for short-time potential pulses, gallium spheres were formed predominantly along the HOPG step edges. The voltammogram for the lithium deposition on Au(111) revealed an UPD process, solid electrolyte interface formation, lithium bulk deposition and its oxidation. The SEM micrographs showed that the lithium electrodeposit is composed by polygonal crystals and the SIMS analysis confirmed that the deposit was metallic lithium. The lithium nucleation on Au(111) did not follow any of the applied nucleation mechanisms neither and the *in situ* STM images showed that the lithium UPD process occurs via layer-by-layer with the formation of three monolayers.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – Líquidos iônicos à temperatura ambiente (LI)	02
1.2 – Relevância e objetivos	04
2 – HISTÓRIA DOS LIs E FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO (STM)	07
2.1 – Eletrodeposição de metais utilizando líquidos iônicos	07
2.1.1 – Sistemas baseados em AlCl_3 : a primeira geração de líquidos iônicos	07
2.1.2 – Líquidos iônicos estáveis ao ar e à água: a segunda geração de líquidos iônicos	10
2.1.2.1 – Misturas com cloreto de zinco (ZnCl_2)	10
2.1.2.2 – Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)BF ₄] e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)BF ₄]	11
2.1.2.3 - Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)PF ₆]	12
2.1.2.4 - Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio [(BMP)Tf ₂ N] e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)Tf ₂ N]	13
2.1.2.5 - Cloreto de colina/MCl (M = Zn, Sn)	14
2.2 – Propriedades físicas e eletroquímicas dos LIs	14
2.2.1 – Condutividade	14
2.2.2 – Viscosidade	15
2.2.3 – Densidade	16

2.2.4 – Janela eletroquímica	16
2.3 – Microscopia de varredura por tunelamento (STM)	18
2.4 – Reconstrução superficial de metais	23
3 – MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 – Influência da água residual na janela eletroquímica dos LIs	26
3.1.1 – Eletrólitos e tratamento térmico	26
3.1.2 – Eletrodos empregados e célula eletroquímica	27
3.2 – Eletrodeposição de lítio e gálio	30
3.2.1 – Soluções e célula eletroquímica	30
3.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) ..	31
3.2.3 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) ..	32
3.2.4 – Espectrometria de massas de íons secundários (SIMS)	32
3.2.5 – Microscopia de tunelamento (STM) <i>in situ</i>	32
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 – Influência da água residual na janela eletroquímica dos LIs	38
4.1.1 – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)BF ₄ ..	38
4.1.2 – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)PF ₆	42
4.2 – Eletrodeposição de lítio e gálio	44
4.2.1 – Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Au(111) e HOPG no LI (BMP)Tf ₂ N puro: estudo por STM <i>in situ</i> ..	44
4.2.1.1 – Au(111) ..	44
4.2.1.1 – HOPG ..	53
4.2.2 – Eletrodeposição de gálio sobre Au(111) utilizando o LI (BMP)Tf ₂ N	60
4.2.3 – Eletrodeposição de gálio sobre HOPG em (BMP)Tf ₂ N	76
4.2.4 – Eletrodeposição de lítio sobre Au(111) em (BMP)Tf ₂ N	86

5 – CONCLUSÕES	96
6 –ETAPAS FUTURAS.....	99
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de metais em solução aquosa é, frequentemente, limitada pelo intervalo de potenciais (janela eletroquímica) onde não ocorra oxidação ou redução da água¹. Dependendo da composição da solução e do substrato utilizado, um intervalo de aproximadamente 1,2 V é obtido. No limite de potenciais positivos ocorre a reação de desprendimento de oxigênio e/ou oxidação do material de eletrodo e no limite de potenciais negativos ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio. Como consequência, metais menos nobres como alumínio e magnésio, refratários como tântalo e nióbio e semicondutores como silício, germânio, arseneto de gálio e antimoneto de gálio são dificilmente obtidos utilizando soluções aquosas². A electrodeposição desses materiais ocorre sob forte redução da água, portanto diminuindo drasticamente a eficiência de corrente e prejudicando a qualidade dos eletrodepósitos dado o desprendimento de gás hidrogênio. O uso de solventes orgânicos pode ampliar a janela eletroquímica, porém a pureza dos eletrodepósitos obtidos é prejudicada devido aos produtos de decomposição orgânicos que podem ser incorporados ao eletrodepósito quando os limites de potencial da janela eletroquímica são atingidos. A alta pressão de vapor apresentada por esses solventes também representa um problema pois impossibilita o estudo de eletrodeposição em altas temperaturas.

Eletrólitos líquidos de sais fundidos a altas temperaturas apresentam propriedades físico-químicas interessantes. Apresentam alta condutividade iônica ($> 1 \text{ S cm}^{-1}$) e muitos compostos químicos podem ser dissolvidos neles³. A alta condutividade e a ampla janela eletroquímica tornaram esses eletrólitos de sais fundidos muito importantes para a indústria, como por exemplo eletrólitos

para eletrodeposição de metais⁴ e semicondutores⁵. No entanto, os eletrólitos de sais fundidos clássicos requerem condições experimentais especiais e, na maioria dos casos, os sistemas experimentais devem estar livres de oxigênio e água para propiciar resultados reproduzíveis. Outro problema é a restrição na escolha de materiais de eletrodo dado que o meio é altamente corrosivo em temperaturas elevadas⁶. Portanto, há um interesse crescente pela busca de eletrólitos que sejam inertes em um amplo intervalo de potenciais e propiciem a eletrodeposição de metais reativos em baixas temperaturas, de modo a evitar altos gastos energéticos. Os líquidos iônicos à temperatura ambiente (LIs), isto é, sistemas com pontos de fusão abaixo de 25 °C, vêm sendo empregados nos últimos anos para este fim, pois atendem aos requisitos necessários^{7,8}.

1.1 – Líquidos iônicos à temperatura ambiente (LI)

Líquidos iônicos à temperatura ambiente (LI), anteriormente chamados de sais fundidos à temperatura ambiente, podem ser convenientemente descritos como substâncias compostas inteiramente de íons que estão em sua forma líquida em temperaturas ao redor de 25 °C, bem como abaixo dela⁹⁻¹¹. Os LIs são essencialmente sais constituídos por cátions orgânicos que estão combinados com ânions inorgânicos. A Figura 1.1 apresenta os cátions e ânions mais comuns utilizados para preparação de LIs.

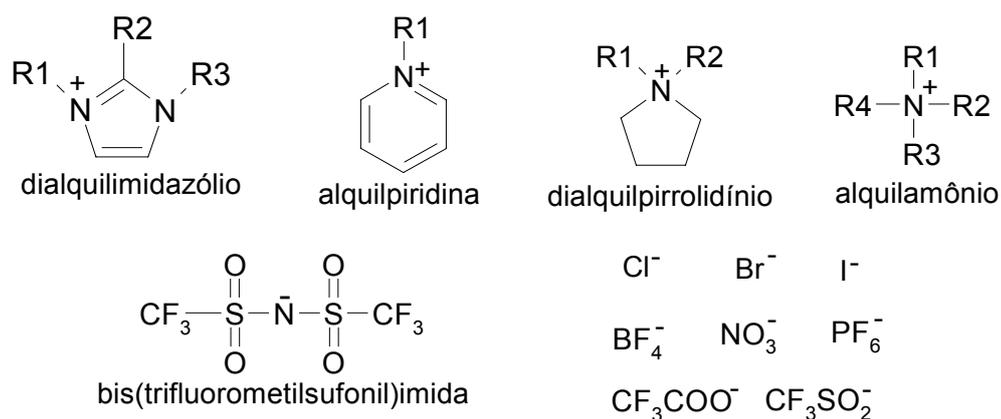


Figura 1.1 – Cátions orgânicos (acima) e ânions orgânicos/inorgânicos (abaixo) comumente usados para preparação de LIs¹².

A maioria dos líquidos que são familiares (água, etanol, acetona, benzeno, etc.) é molecular, isto é, independentemente se são polares ou apolares, são basicamente constituídos de moléculas. No entanto, os líquidos iônicos à temperatura ambiente são primordialmente constituídos por íons, o que faz que se comportem diferentemente dos líquidos moleculares convencionais quando usados como solventes. Em contraste aos solventes moleculares, líquidos iônicos são usualmente não voláteis, na maioria dos casos não inflamáveis, menos tóxicos, bons solventes para compostos orgânicos e inorgânicos e podem ser usados em uma ampla faixa de temperatura. Earle *et al.*¹³ mostraram que é possível destilar LIs a 300 °C e 0,1 mbar em tempos que variaram de 4 h a 8 h dependendo do LI utilizado. Porém, dependendo das condições experimentais utilizadas, LIs podem ser utilizados em técnicas que requeiram ultra-alto vácuo. Em 2006, Smith *et al.*¹⁴ estudaram a superfície de LIs por meio de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) e mostraram que técnicas de ultra-alto vácuo são adequadas para o estudo de LIs, oferecendo a oportunidade de conseguir espectros de soluções com alta resolução. Ainda, LIs apresentam boa condutividade elétrica^{2,15} e amplas janelas eletroquímicas¹⁶⁻¹⁹. Portanto, líquidos iônicos, especialmente aqueles que são estáveis ao ar e à água, têm atraído atenção considerável como solventes em uma vasta gama de aplicações, incluindo eletrodeposição²⁰⁻²², baterias²³, catálise²⁴, separação²⁵ e síntese orgânica²⁶.

Historicamente, os LIs podem ser divididos em três grupos:

- a) sistemas baseados em cloroaluminatos (AlCl_3) e diferentes sais orgânicos como o cloreto de N-butilpiridina e haletos de 1,3-dialquilimidazólio²⁷. Neste caso, tem-se um líquido iônico denominado binário (sal formado por cátion orgânico e ânion inorgânico + sal inorgânico);
- b) sistemas baseados em cátions orgânicos como o íon 1,3-dialquilimidazólio e ânions fluorados como BF_4^- , PF_6^- e SbF_6^- ^{15,16,25};

- c) sistemas baseados em cátions orgânicos como o íon 1,3-dialquilimidazólio e diferentes ânions resistentes à hidrólise, como por exemplo tosilatos e outros²⁸.

Além de aplicações em síntese orgânica²⁶, síntese de polímeros²⁹, catálise³⁰ e em baterias²³, nos últimos vinte anos os LIs têm sido empregados como eletrólitos devido a características muito atrativas a baixas temperaturas, tais como:

- ampla e estável janela eletroquímica, o que permite a eletrodeposição de metais menos nobres como alumínio³¹ e alcalinos como lítio, sódio e potássio³², que não podem ser obtidos em meio aquoso. Janelas eletroquímicas de 6,35 V vs. Pt e 5,95 V vs. Pt foram relatadas para eletrodos de carbono vítreo e ouro microcristalino/policristalino em hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, respectivamente¹⁹;
- alta condutividade, alta solubilidade a diversos reagentes, inflamabilidade e pressão de vapor negligenciáveis¹⁸. As condutividades intrínsecas apresentada pelos LIs exclui a necessidade de adição de um outro sal (eletrólito de suporte), diminuindo o número de variáveis que poderiam interferir durante um dado processo eletroquímico¹¹;
- possibilidade de obtenção de eletrodepósitos de alta pureza e com estruturas em escala nanométrica³³, o que é de grande interesse para a indústria eletrônica e para o desenvolvimento de semicondutores cada vez menores³⁴ e sensores químicos pequenos, seletivos e de resposta rápida³⁵.

1.2 – Relevância e objetivos

Lítio metálico é comercialmente produzido por meio de eletrólise de seus sais fundidos³⁶, principalmente pela eletrólise de uma mistura de cloreto de lítio (LiCl) e cloreto de potássio (KCl). Os problemas desse processo são:

corrosão dos equipamentos durante a reciclagem do gás cloro gerado no anodo e oxidação do anodo de grafite pelo oxigênio gerado, uma vez que uma pequena quantidade de um sal de lítio que contenha oxigênio (geralmente LiCO_3) é adicionada à mistura³⁷. Além disso, há o consumo energético adicional decorrente da temperatura em que a reação ocorre ($400\text{ }^\circ\text{C} - 480\text{ }^\circ\text{C}$) e os materiais envolvidos no processo devem suportar tal meio agressivo. Nesse contexto, os LIs são uma ótima alternativa a esse processo, uma vez que apresentam ampla janela de potencial mesmo à temperatura ambiente.

O gálio é um metal frágil e de coloração prateada. Apesar de sua forma pura não ser freqüentemente utilizada na indústria, ligas de gálio apresentam ampla aplicação comercial como, por exemplo, em microeletrônica, na forma de GaAs e GaN, os quais são semicondutores³⁸. A preparação de nanopartículas metálicas é de suma importância, pois apresentam potenciais aplicações em diversos campos como espectroscopia e catálise seletiva. A produção de nanopartículas de gálio, por exemplo, pode ser o primeiro passo na manufatura de aparelhos de “quantum dots” de GaAs e GaN com características aprimoradas para aplicações em eletrônica e fotônica.

Dadas as excepcionais propriedades dos líquidos iônicos à temperatura ambiente (LI) como eletrólitos e a dificuldade de se obter metais reativos nessa temperatura, o objetivo geral do presente trabalho foi investigar os processos de eletrodeposição de lítio e gálio metálicos sobre Au(111) e HOPG à temperatura ambiente a partir de soluções de seus sais em LIs. Para tal foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectrometria de massas de íons secundários (SIMS) e microscopia de tunelamento (STM) *in situ*. Especificamente, os objetivos do presente trabalho foram: avaliar a influência da água residual na janela eletroquímica de LIs por meio de voltametria cíclica; caracterizar os eletrodos de Au(111) e HOPG (grafite pirolítico altamente orientado) em LI puro por STM *in situ*; estudar as eletrodeposições de lítio e gálio sobre Au(111) e HOPG à temperatura ambiente, utilizando as técnicas de

voltametria cíclica e cronoamperometria; estudar as eletrodeposições de lítio e gálio sobre Au(111) por STM *in situ*.

CAPÍTULO 2

HISTÓRIA DOS LIS E FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO (STM)

2.1 – Eletrodeposição de metais utilizando líquidos iônicos

2.1.1 – Sistemas baseados em AlCl_3 : a primeira geração de líquidos iônicos

A história dos líquidos iônicos se inicia em 1914 quando o primeiro trabalho sobre um LI foi publicado por Walden³⁹. Ele relatou as propriedades físicas do nitrato de etilamônio, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3) \text{NO}_3]$, que apresenta ponto de fusão em 12 °C. É formado pela reação entre etilamina e ácido nítrico concentrado e tem sido usado para recristalização de proteínas⁴⁰. Mais tarde, Hurley e Wier⁴¹ prepararam um LI pela mistura de brometo de etilpiridina com cloreto de alumínio, que foi usado para eletrodeposição de alumínio à temperatura ambiente. A extrema higroscopicidade apresentada por esses cloroaluminatos e a necessidade de usar sistemas de gás inerte levaram a um desinteresse por esses líquidos por um longo tempo. Nos anos 70 e 80, Osteyoung e colaboradores⁴²⁻⁴⁴ e Wilkes *et al.*²⁷ ampliaram as pesquisas sobre os líquidos iônicos baseados em organoaluminatos. Esses compostos são facilmente preparados pela mistura de sais de amônio quaternários, especialmente com haletos de N-alkilpiridínio e 1,3-diaquilimidazólio com AlCl_3 .

A combinação de cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)Cl] ou cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)Cl] com AlCl_3 produz líquidos iônicos cujas propriedades físico-químicas dependem principalmente da fração molar do composto de alumínio. A Figura 2.1 mostra diferentes pontos de fusão e distribuição das espécies aniônicas para o (EMIm)Cl, dependentes da fração molar de AlCl_3 .

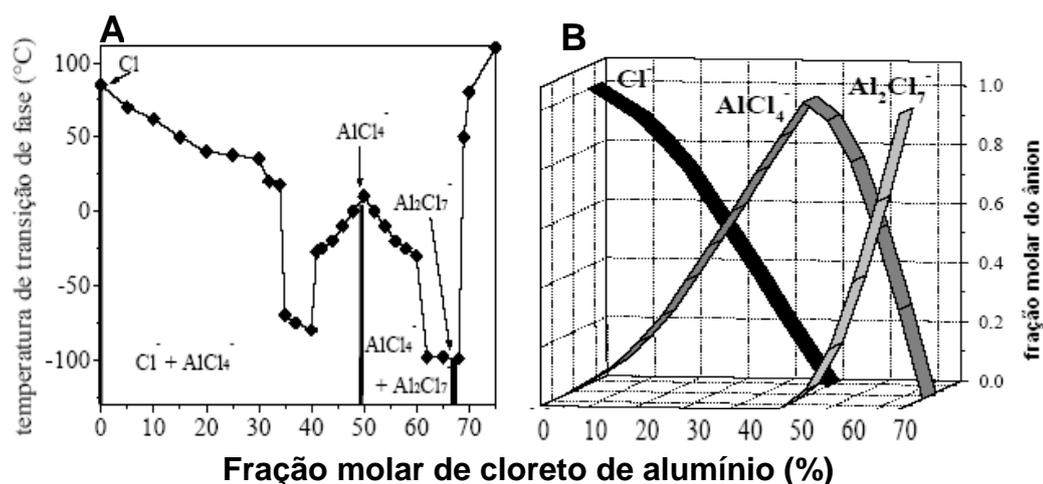


Figura 2.1 – (A) Diagrama de fase sólido-líquido e (B) distribuição das espécies aniônicas com a variação da composição para a mistura de (EMIm)Cl com cloreto de alumínio (AlCl₃)⁴⁵.

No diagrama da Figura 2.1A observam-se dois mínimos, nos quais a mistura está líquida a temperaturas bem inferiores à ambiente (aproximadamente -70 °C e -90 °C). Uma característica dos halogenoaluminatos é a doação ou recepção de pares de elétrons dependendo da composição da mistura. Convencionou-se chamar de mistura neutra aquela que apresenta fração molar (x) de AlCl₃ igual a 0,5. Valores acima deste caracterizam um excesso de ácido de Lewis no sistema e, portanto, são denominados sais ácidos. Para valores de x inferiores a 0,5, o sal é, por analogia, básico. A Figura 2.1B mostra que diferentes espécies iônicas estão presentes no sistema (EMIm)Cl/AlCl₃ dependendo da acidez do líquido. Para sais básicos as espécies Cl⁻ e AlCl₄⁻ predominam, enquanto que para sais ácidos a quantidade da espécie AlCl₄⁻ sofre diminuição e ocorre um aumento da espécie Al₂Cl₇⁻.

Boa condutividade iônica e janela eletroquímica ajustável são características importantes para a eletroquímica. O sistema (EMIm)Cl/AlCl₃ apresenta condutividade iônica de $1,17 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 30 °C (44% de AlCl₃); com 50% e 67% de AlCl₃, valores de $2,27 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ e $1,54 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$

foram relatados na literatura, respectivamente². Em relação à janela eletroquímica, a Figura 2.2 mostra um esquema simplificado em função da acidez de Lewis.

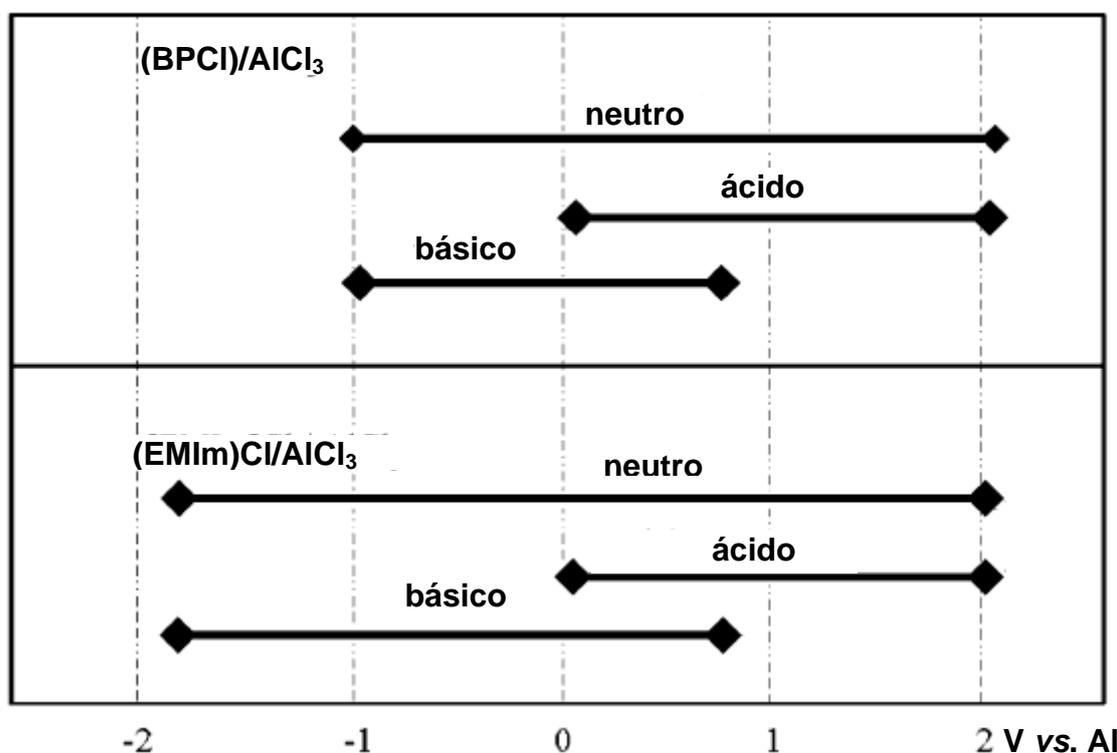


Figura 2.2 – Janelas eletroquímicas simplificadas para um eletrodo de carbono vítreo em cloreto de N-butilpiridínio (BPCI) e (EMIm)Cl com AlCl₃².

Em sistemas ácidos, cloro gasoso se forma no limite anódico, e, no limite catódico, alumínio é depositado. Em sistemas básicos gás cloro se forma no limite anódico e, no limite catódico, ocorre oligomerização dos cátions orgânicos. Essa flexibilidade de características físico-químicas, reguladas pela composição do líquido, permitiu que fossem largamente utilizados para fins de eletrodeposição. Endres e Freyland⁴⁶ estudaram, por meio de saltos de potencial, voltametria cíclica e microscopia de tunelamento *in situ* (STM), a eletrodeposição de prata sobre grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), utilizando o sistema cloreto de 1-metil-3-butylimidazólio/AlCl₃ (razão molar 55/45) contendo 0,05 mol L⁻¹ de AgCl. As imagens de STM mostraram o HOPG em escala atômica; observaram-se buracos nesse material devido à sua oxidação

quando os potenciais aplicados foram maiores que 1 V vs. Ag/Ag⁺. Foi observado que a prata deposita-se preferencialmente nos defeitos e nos degraus entre os planos basais do HOPG. Constatou-se também que a eletrodeposição de prata sobre HOPG requer um sobrepotencial de -0,3 V a -0,35 V vs. Ag/Ag⁺; para sobrepotenciais mais negativos, o mecanismo de eletrodeposição muda de nucleação progressiva tridimensional para instantânea tridimensional. Utilizando o sistema cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio/AlCl₃, Kamavaram *et al.*³¹ mostraram que é possível obter alumínio metálico via eletrólise a 103 ± 2 °C. Uma matriz de compósito de alumínio metálico (portanto não pura) foi utilizada como anodo, eletrodepositando-se no catodo de cobre alumínio metálico com pureza acima de 98%. A eficiência de corrente e o consumo energético foram 70-90% e 3,2-6,7 kW h kg⁻¹ para as condições experimentais estudadas, respectivamente. O baixo consumo energético e a ausência de poluentes foram as duas principais vantagens do processo.

A natureza higroscópica dos líquidos baseados em AlCl₃ tem diminuído sua aplicação, uma vez que eles têm que ser preparados e manuseados sob atmosfera inerte. Portanto, LIs que são estáveis ao ar e à água têm sido alvo de intensa investigação.

2.1.2 – Líquidos iônicos estáveis ao ar e à água: a segunda geração de líquidos iônicos

2.1.2.1 – Misturas com cloreto de zinco (ZnCl₂)

Vários trabalhos na literatura mostram que líquidos iônicos podem ser obtidos da combinação de cloreto de zinco com cloreto de piridínio⁴⁷, cloreto de dimetiletilfenilamônio⁴⁸, cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio⁴⁹ e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio⁵⁰. Esses líquidos são fáceis de preparar e não sofrem decomposição em presença de água e ar. Como ZnCl₂ é um ácido de Lewis, a acidez de Lewis pode ser controlada variando-se a razão molar entre ZnCl₂ e os sais de amônio quaternário nos líquidos. A dependência da janela eletroquímica

com a acidez de Lewis do (EMIm)Cl/ZnCl₂ foi estudada por Hsiu *et al.*⁵¹. Os LIs (EMIm)Cl/ZnCl₂ básicos de composição 3:1 apresentam janela eletroquímica de 3,0 V para o eletrodo de carbono vítreo, com oxidação de Cl⁻ no limite anódico e redução de (EMIm)⁺ no limite catódico. Para LIs (EMIm)Cl/ZnCl₂ ácidos com razão molar maior que 0,5:1, ocorre deposição de zinco metálico no limite negativo e no limite positivo oxidação de complexos clorzincatos. Líquidos iônicos ácidos são úteis para eletrodeposição de zinco e suas ligas. Como esses LIs são apróticos, complicações relacionadas ao desprendimento de gás hidrogênio são eliminadas. Materiais como a liga Pt-Zn⁵², Fe e a liga Zn-Fe⁵³, Sn e a liga Sn-Zn⁵⁴ e Cd e a liga Cd-Zn⁵⁵ podem ser eletrodepositados utilizando o líquido iônico ácido (EMIm)Cl/ZnCl₂.

2.1.2.2 – Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)]BF₄ e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)]BF₄

Houve um grande avanço na área de LIs quando em 1992 a síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)BF₄] estável ao ar foi relatada⁵⁶. No começo, a pureza desse líquido ainda não era satisfatória. Um dos problemas com a síntese baseada em tetrafluoroborato de prata (AgBF₄) era a dificuldade de remover a prata remanescente. O custo do AgBF₄ é bastante alto e esse líquido ainda se mostrava completamente miscível em água. Sweeny e Peters⁵⁷ introduziram peneiras moleculares no LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)BF₄ para a remoção da água. Por meio de voltametria cíclica, observaram que após 180 minutos em contato com as peneiras moleculares não mais se observa sinal voltamétrico proveniente da redução da água. Katayama *et al.*⁵⁸ relataram que o líquido iônico (EMIm)BF₄ pode ser usado como banho eletrolítico alternativo para deposição de prata. Esse líquido é superior aos cloroaluminatos porque a deposição de prata pode ser promovida sem contaminação por alumínio. Deposição e dissolução eletroquímica de prata em um eletrodo de platina foi possível nesse LI contendo AgBF₄.

Foi demonstrado que semicondutores como antimoneto de índio (InSb)⁵⁹ e telureto de cádmio (CdTe)⁶⁰ podem ser eletrodepositados no líquido iônico básico (EMIm)BF₄. InSb é um semicondutor III-V e CdTe é um semicondutor II-VI, ambos largamente usados em aparelhos eletrônicos e células solares. Análise dos eletrodepósitos de InSb por espectroscopia de energia dispersiva de raios X mostrou que a composição dos eletrodepósitos pode ser variada pelo potencial de deposição e pela concentração de In(III) e Sb(V) na solução.

2.1.2.3 – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)PF₆]

O hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)PF₆] é pouco solúvel em água e apresenta um máximo de 2% em massa de água, que é relativamente fácil de ser retirada a pressão reduzida e temperaturas mais altas². Kazaminezhad *et al.*⁶¹ produziram nanofios de prata por eletrodeposição em hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio utilizando uma membrana comercial de policarbonato como molde. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os nanofios apresentavam diâmetro médio de 80 nm e comprimento de 5 μm. Endres *et al.*^{62,63} mostraram, pela primeira vez, que bicamadas finas de Ge(111) podem ser obtidas em (BMIm)PF₆ contendo GeI₄ como fonte de íons germânio. No entanto, nanoclusters estáveis ou camadas espessas de germânio não puderam ser obtidas nesse sistema. Recentemente, o mesmo grupo relatou que camadas espessas de germânio podem ser eletrodepositadas em (BMIm)PF₆ contendo GeBr₄ ou GeCl₄⁶⁴. Uma fina camada de germânio metálico de 300 pm de espessura se forma antes da sua deposição massiva (espessamento do material). A deposição massiva começa com nanoclusters e camadas de espessura nanométrica podem ser facilmente obtidas.

2.1.2.4 - Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio [(BMP)Tf₂N] e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)Tf₂N]

Resultados sobre a eletrodeposição de tântalo no líquido iônico (BMP)Tf₂N foram também relatados por Endres *et al.*^{65,66}. Até então, o uso de sais de metais alcalinos fundidos a altas temperaturas era o único modo possível de depositar tântalo. No entanto, sua deposição foi possível utilizando (BMP)Tf₂N contendo TaF₅ a temperaturas moderadas, obtendo-se camadas aderentes, densas e uniformes de tântalo. Os padrões de difração de raios X mostraram claramente os padrões característicos de tântalo cristalino. Utilizando o mesmo líquido, os autores mostraram, pela primeira vez, a possibilidade de se obter silício elementar via eletrodeposição⁶⁷. Utilizando SiCl₄ como fonte de íons silício, obtiveram uma camada eletrodepositada que provaram ser silício elementar por meio de medidas de STM *in situ*. Curvas de corrente/voltagem obtidas por esta técnica revelaram um “band gap” simétrico de $1,0 \pm 0,2$ eV, que é típico para silício elementar semicondutor. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma camada de silício de 100 nm de espessura sobre HOPG; a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) mostrou que não havia cloreto no eletrodepósito. Também, utilizando esse mesmo líquido, observaram a reconstrução/reestruturação do Au(111), e posteriormente, eletrodepositaram silício nesse substrato. Por meio de imagens de STM *in situ* observaram a reconstrução superficial do Au(111), que foi dependente do potencial aplicado. A superfície continha muitos defeitos, buracos e terraços quando em potencial de circuito aberto. Após polarizá-la negativamente, o número de defeitos diminuiu acentuadamente, obtendo-se uma superfície totalmente reconstruída.

Em 2003, Mukhopadhyay e Freyland²¹ obtiveram, pela primeira vez, nanofios de titânio sobre HOPG, utilizando o sistema 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [(BMIm)Tf₂N], contendo TiCl₄ 0,24 mol l⁻¹. Por meio de STM *in situ*, obtiveram imagens dos estágios iniciais de nucleação e

deposição dos nanofios de titânio ao longo dos degraus do HOPG. A distribuição de espessura dos fios foi de 10 ± 2 nm e comprimentos maiores que 100 nm. Mais tarde, os mesmos autores e colaboradores promoveram a eletrodeposição de titânio em Au(111) ²⁰.

2.1.2.5 – Cloreto de colina/MCl (M = Zn, Sn)

Abbott *et al.* ⁶⁸ relataram a síntese e caracterização de um novo líquido iônico estável ao ar e água produzidos pela reação de cloretos metálicos e sais de amônio quaternário disponíveis comercialmente. Eles mostraram que misturas de cloretos de colina (cloreto de 2-hidroxietiltrimetilamônio) [(Me₃NC₂H₄OH)Cl] e de alguns metais (MCl₂; M = Zn, Sn) produzem líquidos que são condutores e viscosos em torno da temperatura ambiente. Esses LIs são fáceis de preparar, estáveis ao ar e água; o baixo custo permite que sejam usados em aplicações que exijam grandes quantidades. Ainda, esses autores relataram que um líquido verde escuro e viscoso se forma quando cloretos de colina e cloreto de cromo (III) hexahidratado (CrCl₃.6H₂O) são misturados ⁶⁹; cromo pode ser eletrodepositado a partir deste LI. Adicionando-se LiCl ao líquido iônico cloreto de colina/CrCl₃.6H₂O é possível obter filmes de cromo negros e nanocristalinos. Esse LI apresenta vantagens ambientais para a eletrodeposição de cromo, ao invés de usar banhos ácidos de cromo convencionais.

2.2 – Propriedades físicas e eletroquímicas dos LIs

2.2.1 – Condutividade

Líquidos iônicos apresentam boas condutividades iônicas quando comparadas àsquelas dos sistemas solvente orgânico/eletrólito (em torno de 10 mS cm⁻¹). A temperaturas elevadas, por exemplo a 200 °C, valores de condutividade de 0,1 S cm⁻¹ podem ser atingidos para alguns sistemas. No entanto, à temperatura ambiente, os valores de condutividade dos LIs são

geralmente mais baixos que aqueles de eletrólitos aquosos concentrados. Apesar dos LIs serem constituídos por íons, a condutividade não está relacionada somente ao número de portadores de carga, mas também às suas mobilidades. Os íons volumosos que constituem os LIs reduzem a mobilidade iônica e, portanto, os valores de condutividade são mais baixos. Ainda, a formação de pares iônicos e/ou formação de agregados contribuem para a diminuição dos valores de condutividade. No caso dos LIs baseados no íon imidazólio, a interação eletrostática é o principal fator da atração entre os íons. A Tabela 2.1 apresenta os valores de coeficiente de difusão para alguns líquidos iônicos. Os valores relativamente baixos encontrados (na faixa de 10^{-10} – 10^{-11} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) são devidos aos altos valores de viscosidade dos LIs.

Tabela 2.1 – Valores de coeficientes de difusão para alguns LIs.

LI	Ref.	$D_+ / 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_- / 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	T /K
(EMIm) ⁺ BF ₄ ⁻	⁷⁰	5,0	4,2	298
(EMIm) ⁺ CF ₃ SO ₂ ⁻	⁷¹	5,0	3,0	298
(EMIm) ⁺ N(CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻	⁷⁰	6,3	3,5	298
(BPI) ⁺ BF ₄ ⁻	⁷⁰	0,91	1,0	298
(BPI) ⁺ N(CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻	⁷⁰	2,4	2,0	298
(EMIm) ⁺ AlCl ₄ ⁻	⁷²	1,02	6,1	303

EMIm = 1-etil-3-metilimidazólio; BPI = N-butilpiridínio.

2.2.2 – Viscosidade

Geralmente, LIs são mais viscosos que solventes moleculares comuns, com valores entre 10 mPa s e 500 mPa s à temperatura ambiente. A Tabela 2.2 apresenta valores de viscosidade à temperatura ambiente de alguns LIs mais conhecidos.

Tabela 2.2 – Valores de viscosidades de alguns LIs à temperatura ambiente.

LI	Ref.	Viscosidade / mPa s
(BMIm)PF ₆	⁷³	312
(BMIm)BF ₄	⁷⁴	154
(BMIm)Tf ₂ N	¹⁵	52
(BMP)Tf ₂ N	⁷⁵	85

BMIm = 1-butil-3-metilimidazólio; BMP = 1-butil-3-metilpiridínio.

A viscosidade dos LIs é determinada por forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. O aumento do comprimento da cadeia alquílica do cátion leva a um aumento nos valores de viscosidade. Ligações de hidrogênio envolvendo ânions afeta diretamente a viscosidade, razão pela qual ânions fluorados como BF₄⁻ e PF₆⁻ formam líquidos viscosos. A viscosidade dos líquidos iônicos decresce significativamente com o aumento da temperatura.

2.2.3 – Densidade

Em geral, LIs são mais densos que água, com valores de densidade entre 1,0 g cm⁻³ e 1,6 g cm⁻³, que decrescem com o aumento da cadeia alquílica do cátion⁷⁶. Por exemplo, em LIs compostos de cátions imidazólio substituídos e ânions triflato (CF₃SO₃⁻), a densidade decresce na seguinte ordem: (EMIm)⁺ > (EEIm)⁺ > (BMIm)⁺ > (BEIm)⁺. O tipo de ânion também afeta a densidade dos LIs. A ordem crescente de densidade para LIs constituídos por um dado cátion é¹⁰: CH₃SO₃⁻ ≈ BF₄⁻ < CF₃CO₂⁻ < CF₃SO₃⁻ < C₃F₇CO₂⁻ < (CF₃SO₂)₂N⁻.

2.2.4 – Janela eletroquímica

A janela eletroquímica é uma importante propriedade dos LIs e mostra sua potencialidade para eletrodeposição de metais e semicondutores. Por definição, a janela eletroquímica é o intervalo de potencial no qual o eletrólito

não sofre oxidação nem redução¹⁰ e determina a sua estabilidade eletroquímica. Como é bem conhecido, a eletrodeposição de metais e compostos em eletrólitos aquosos é limitada pela sua pequena janela eletroquímica (~1,2 V). Ao contrário, líquidos iônicos apresentam amplas janelas eletroquímicas. Suarez *et al.*¹⁹ relataram janelas de 6,10 V e 5,45 V para eletrodos de tungstênio e carbono vítreo em (BMIm)BF₄, respectivamente, e de 7,10 V e 6,35 V para os mesmos eletrodos em (BMIm)PF₆, respectivamente. Para o trifluoroacetato de 1-n-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)CF₃CO₂] foram encontrados os valores de 4,50 V e 2,50 V para eletrodos de carbono vítreo e platina, respectivamente³⁰. A Tabela 2.3 apresenta as janelas eletroquímicas para alguns pares LI/eletrodo. Os amplos valores de janela eletroquímica permitiram que se obtivesse metais e compostos à temperatura ambiente que antes só eram obtidos em sais fundidos a altas temperaturas.

Tabela 2.3 – Janelas eletroquímicas de alguns pares LI/eletrodo.

LI	Janela eletroquímica / V	Eletrodo de trabalho
(BMIm)F	3,1	Pt ¹⁶
(BMIm)BF ₄	2,6	Pt ⁷⁷
(BMIm)[CF ₃ SO ₃]	4,1	Pt ¹⁵
(BMIm) [N(CF ₃ SO ₂) ₂]	4,5	Carbono vítreo ⁷⁸
(BMIm)N(CF ₃ SO ₂) ₂	4,0	Pt ⁷⁹
(BMIm)(CN ₂)N	3,0	Pt ⁷⁹
(BMIm)PF ₆	4,2	Nanotubos de carbono ⁸⁰
(BMPy)N(CF ₃ SO ₂) ₂	6,0	Grafite ⁸¹
(M3BuN)N(CF ₃ SO ₂) ₂	4,0	Carbono ⁸¹
(EMIm)Cl/AlCl ₃	4,1	W ⁸²

Por essas excepcionais características, a pesquisa com líquidos iônicos têm crescido exponencialmente nos últimos anos. A diversidade de líquidos produzidos por várias empresas e a tendência em diminuir custos poderão fazer com que os LIs sejam rotineiramente utilizados, inclusive para fins industriais.

2.4 – Microscopia de varredura por tunelamento (STM)

O microscópio de tunelamento é uma poderosa ferramenta amplamente utilizada para a obtenção de imagens em escala atômica de superfícies de metais e semicondutores. Aproximando-se uma ponta metálica idealmente terminada em um átomo a uma distância da superfície menor que 1 nm, obtém-se imagens tridimensionais da superfície em estudo. O primeiro microscópio de varredura por tunelamento foi construído por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981⁸³. Cinco anos mais tarde, estes cientistas foram laureados com o Prêmio Nobel de Física pela invenção.

A microscopia de varredura por tunelamento (STM) se utiliza da natureza ondulatória do elétron. A mecânica quântica prevê que uma partícula como um elétron pode ser descrita por uma função de onda. Assim sendo, existe uma probabilidade finita de entrar em uma região classicamente proibida e, por conseguinte, tunelar através de uma barreira de potencial que separa duas regiões classicamente permitidas. A probabilidade de tunelamento ($|\Psi(x)|^2$) é exponencialmente dependente da largura da barreira de potencial. Então, a observação experimental dos eventos de tunelamento só é mensurável para barreiras bastante finas. A probabilidade de uma partícula tunelar através da barreira de potencial ($|\Psi(x)|^2$) pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck, m é a massa do elétron, x uma variável unidimensional, $\Psi(x)$ a função de onda do elétron, $V(x)$ a energia potencial e E a energia do elétron. Utilizando-se as seguintes condições de contorno

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{para } x < 0 < a, \\ V_0, & \text{para } 0 < x < a \end{cases}$$

a solução da equação (1) é específica para cada região da energia potencial e é apresentada esquematicamente na Figura 1.4. No caso de metais, a função trabalho determina a barreira.

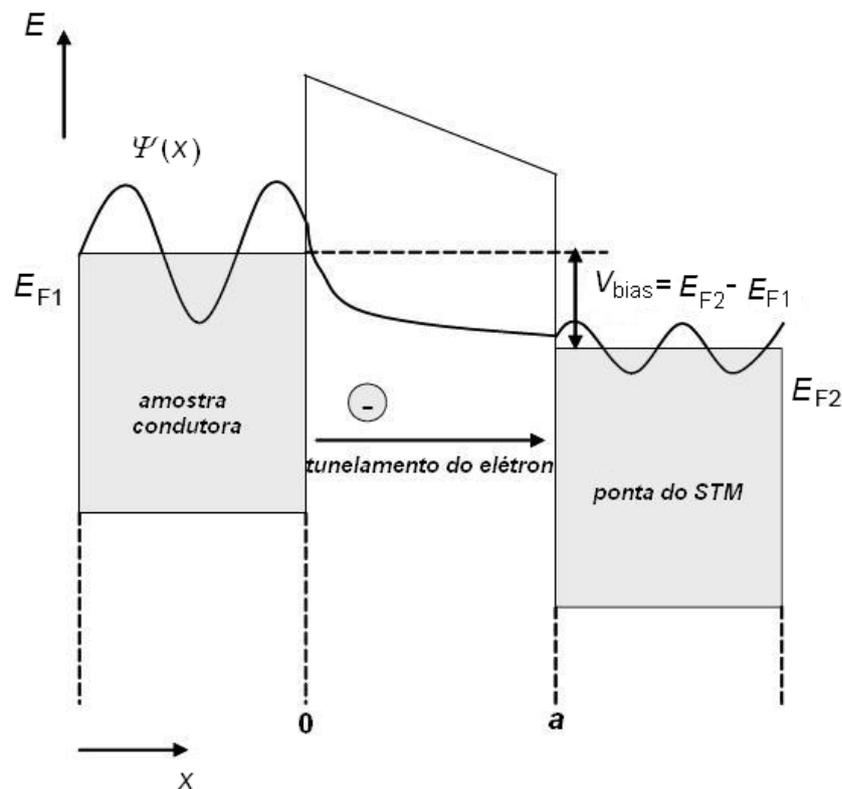


Figura 2.3 – Diagrama esquemático mostrando o tunelamento de um elétron, E_{F1} e E_{F2} = níveis de Fermi da amostra e ponta, respectivamente; $\Psi(x)$ = função de onda do elétron; a = distância entre a ponta e a superfície da amostra; $V_{bias} = E_{F1} - E_{F2}$.

Inicialmente, o elétron na amostra apresenta função de onda [$\Psi(x)$] oscilatória. Aplicando-se uma diferença de potencial (V_{bias}) entre a amostra e a ponta, o nível de Fermi da amostra (E_{F1}) é deslocado em direção ao nível de Fermi da ponta (E_{F2}), de modo que os elétrons passem através da barreira. Como pode ser visto na Figura 2.3, a função de onda entre a amostra e a ponta não é oscilatória e decai exponencialmente. Se a barreira não é muito espessa, a função de onda não decai a zero e volta a apresentar comportamento oscilatório na ponta do STM. Portanto, o fluxo de elétrons através da barreira constitui a corrente de tunelamento.

Os componentes de um microscópio de tunelamento são: uma ponta metálica (sonda), um tubovarredor piezoelétrico que controla o movimento da ponta nas direções x , y e z , motores e parafusos para aproximar a amostra e a ponta, um sistema anti-vibratório e um computador. A Figura 2.4 apresenta os principais constituintes de um STM. A corrente de tunelamento flui entre a superfície de interesse e uma ponta metálica muito fina que age como sonda local, normalmente em torno de 1 nm distante da superfície. Para se obter imagens tridimensionais, a ponta é conectada a um tubo piezoelétrico. Aplicando-se uma diferença de potencial ao cristal piezoelétrico, o mesmo deforma-se nas três direções x , y e z , movendo bidimensionalmente a ponta ao longo da superfície; a expansão e contração movimentam-na em z . Diferenças de potencial na faixa de ± 300 V são aplicadas ao cristal piezoelétrico. Como tubos piezoelétricos não sofrem alongamento maior que ± 1 μm em z , utiliza-se parafusos de precisão micrométrica conectados a motores para aproximar a ponta da superfície da amostra. Com a aplicação de uma diferença de potencial (entre 1 mV e 4 V), uma corrente de tunelamento (tipicamente entre 0,1 nA e 10 nA) pode fluir dos estados eletrônicos ocupados no nível de Fermi da amostra para estados desocupados da ponta do STM.

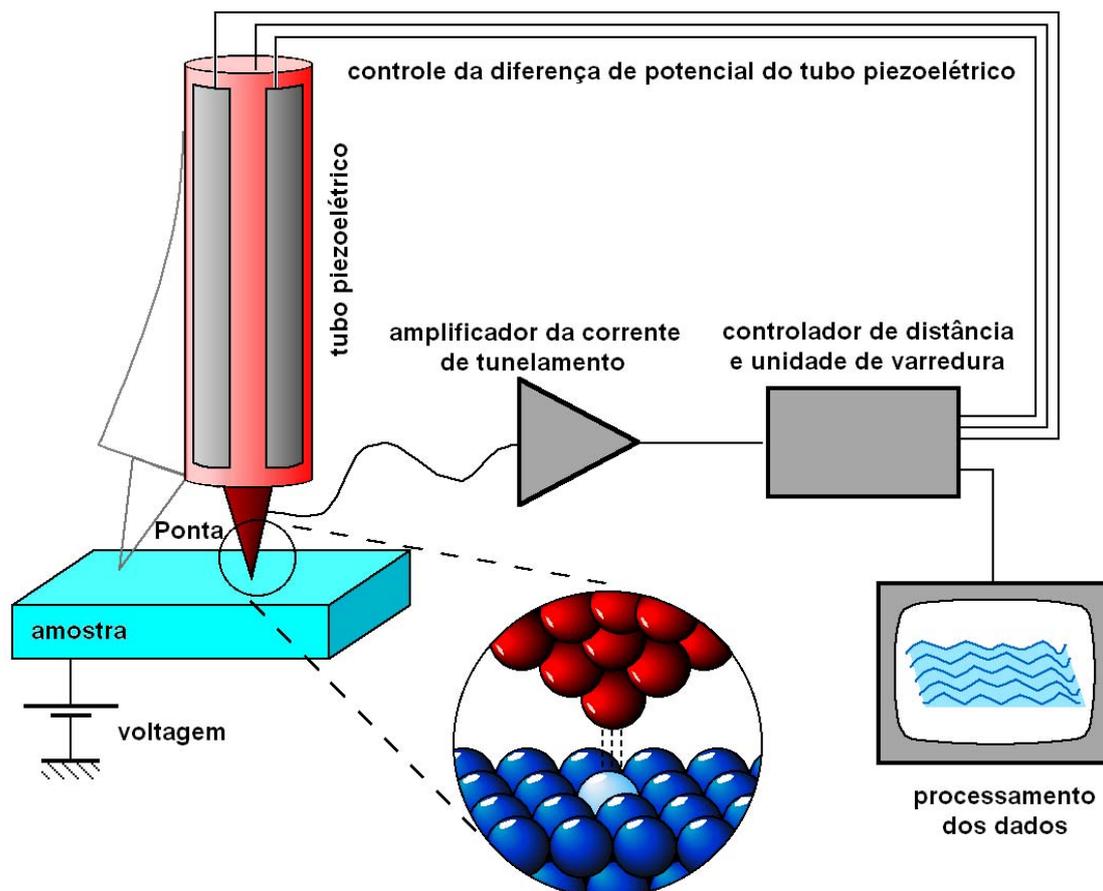


Figura 2.4 – Vista esquemática de um microscópio de tunelamento.

O STM pode operar em dois modos: **altura constante** ou **corrente constante**. No caso do modo de altura constante a ponta é fixada em uma posição z e varre a amostra em x e y . A vantagem desse método é que altas velocidades de varredura podem ser usadas e, portanto, processos dinâmicos podem ser melhor estudados. A medida é mais rápida do que no caso do modo de corrente constante, porém há um maior risco de se quebrar a ponta. Portanto, o modo de altura constante é aplicado quando a superfície a ser estudada é bastante plana. Nesse modo, informações sobre a variação local da densidade de estados (DOS) são obtidas. Se a superfície sob estudo é rugosa, o STM é operado em modo de corrente constante. Neste caso, a corrente é mantida constante ajustando-se a altura do tubo piezoelétrico por um sistema de “feedback”. Por exemplo, quando o sistema detecta um aumento da corrente de

tunelamento, a diferença de potencial aplicada ao tubo piezoelétrico é ajustada para aumentar a distância entre a ponta e a superfície da amostra.

Se a corrente de tunelamento é constante durante o experimento, a ponta obtém informações do nível de Fermi da superfície. A diferença de potencial de tunelamento (V_{bias}) deve ser pequena para se obter imagens confiáveis da superfície a ser investigada. Porém, na prática pequenas voltagens fazem com que a ponta quebre rapidamente devido à pequena distância entre a ponta e a superfície. É importante ressaltar que se o experimento é realizado em condições eletroquímicas (*in situ*), a ponta pode ser severamente alterada devido a deposição metálica. Portanto, a diferença de potencial de tunelamento deve ser escolhida na faixa de potenciais onde a reação eletroquímica não é observada. Neste caso, a equação da corrente de tunelamento para corrente constante é ⁸⁴:

$$I_t = \int_0^{eV} \rho_s(\vec{r}_0, E) \rho_t(\vec{r}_0, E - eV) T(E, eV, z) dE \quad (2.2)$$

onde, $\rho_s(\vec{r}_0, E)$ e $\rho_t(\vec{r}_0, E - eV)$ são as densidades de estados (DOS) da amostra e da ponta, respectivamente, na posição \vec{r}_0 , que é o raio de curvatura da ponta, E é a energia relacionada ao nível de Fermi, z a distância entre a ponta e a amostra e $T(E, eV, z)$ a probabilidade de transmissão, dada por:

$$T(E, eV, z) = \exp\left(\frac{-z\sqrt{8m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\varphi_s + \varphi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2.3)$$

onde φ_s e φ_t são as funções trabalho da amostra e da ponta, respectivamente.

Se a distância entre a ponta e a amostra é mantida constante ($z = \text{constante}$), e supondo que as respectivas densidades de estados (DOS) também são constantes, a equação da corrente de tunelamento é simplificada para:

$$I_t = \text{const} \int_0^V \exp(-\sqrt{\varphi - V}) dV \quad (2.4)$$

e para uma diferença de potencial de tunelamento constante ($V = \text{constante}$),

$$I_t = \text{const} \exp(-z\sqrt{\varphi}) \quad (2.5)$$

onde φ é a média aritmética entre as funções trabalho da amostra e da ponta.

2.5 – Reconstrução superficial de metais

Átomos superficiais de sólidos frequentemente ocupam posições que diferem daquelas esperadas quando se considera um material perfeitamente acabado. Esse desvio é resultado do desbalanço de forças na superfície, onde os átomos encontram um ambiente que é altamente assimétrico quando comparado com aquele do interior do material. Há casos em que os átomos apenas se deslocam lateralmente, porém, as vezes podem gerar estruturas superficiais bastante diferentes. Tal rearranjo dos átomos superficiais, que é impulsionado pela diminuição da energia superficial, é chamado *reconstrução superficial*⁸⁵.

Superfícies de ouro e platina de baixo índice de Müller sofrem reconstrução em ultra alto vácuo quando submetidas a um tratamento térmico. Por exemplo, as superfícies [100] de ambos os metais se reconstróem de modo a formar um empacotamento hexagonal (hex). No entanto, não se transformam em genuínas superfícies [111], pois ocorre um desalinhamento entre a camada de átomos superficial que foi hexagonalmente reconstruída e a camada [100] imediatamente abaixo. Apesar de uma superfície reconstruída ser em geral termodinamicamente mais estável do que a não reconstruída, existe uma barreira de ativação que impede a reconstrução espontânea à temperatura ambiente. Essa barreira de ativação pode ser alta, uma vez que em vários casos

a reconstrução envolve quebra de ligações e transporte de átomos, ao invés de simples deslocamento de átomos da célula unitária. Portanto, uma superfície não reconstruída em ultra alto vácuo está presa em seu estado metaestável, sendo novamente necessário o aquecimento da superfície para o reestabelecimento do estado reconstruído.

A reconstrução de uma superfície limpa em ultra alto vácuo pode ser removida pela adsorção de átomos ou moléculas. Isso pode ser compreendido em termos de uma adsorção que é energeticamente mais favorável em uma estrutura mais aberta (1x1) do que em uma superfície densamente empacotada. Uma interpretação alternativa seria que o adsorbato cria um ambiente, em termos de simetria, do tipo do interior do material adsorvente para os átomos superficiais. Um exemplo conhecido de remoção da reconstrução é o de CO sobre Pt(100). Na ausência de CO adsorvido, a estrutura (hex) superficial da platina é termodinamicamente mais estável do que a estrutura (1x1). Quando o CO está adsorvido, a estrutura (1x1) é agora mais estável. Isso sugere que a diferença entre os calores de adsorção para as superfícies não reconstruída e reconstruída é suficientemente grande para compensar a perda em energia superficial devido à remoção da reconstrução⁸⁵.

Além do papel dos adsorbatos na determinação da estabilidade de superfície reconstruídas, há um segundo parâmetro discutido na literatura que governa o fenômeno da reconstrução, chamado carga superficial. Energias superficiais dependem da carga superficial; se os valores absolutos para superfícies reconstruídas e não reconstruídas não diferem muito do estado descarregado, a reconstrução pode ser induzida pelo carregamento da superfície metálica (adsorção de íons ou imposição de potencial). A interface metal-solução constitui uma dupla camada elétrica que resulta dos diferentes níveis de Fermi de ambos os meios. Essa dupla camada pode ser descrita como um capacitor de placas de dimensões moleculares: um lado do capacitor é constituído pelo metal e o outro por íons solvatados do eletrólito a uma distância limitada pelo raio de solvatação. Devida à pequena “distância entre as placas” (em torno de 3 Å, que é o raio do íon solvatado), os valores de capacitância são

extremamente altos (da ordem de $50 \mu\text{F cm}^{-2}$) e variam com o potencial aplicado. Essa alta capacitância da dupla camada elétrica faz da interface metal-solução um local de possibilidades experimentais únicas. O simples carregamento da dupla camada promove campos elétricos da ordem de 10^7 V cm^{-1} e altas cargas superficiais são facilmente obtidas. Aplicando-se um potencial suficientemente negativo a uma superfície de ouro não reconstruída, por exemplo, promove-se a reconstrução da superfície. No início, a superfície não reconstruída se encontra em seu estado metaestável e a reconstrução da superfície não carregada é suprimida devido à barreira de ativação. O efeito contrário também pode ser observado aplicando-se um potencial mais positivo do que o potencial de carga zero. A barreira de ativação é reduzida a tal extensão que a transição (hex) \rightarrow (1x1) (remoção da reconstrução) ocorre mesmo à temperatura ambiente, o que mostra que a estrutura superficial de um eletrodo pode ser fortemente alterada de acordo com o potencial aplicado.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Influência da água residual na janela eletroquímica dos LIs

3.1.1 – Eletrólitos e tratamento térmico

A influência da água residual foi avaliada em dois líquidos iônicos distintos: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)BF₄ e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)PF₆ (ambos Aldrich). Primeiramente, o comportamento eletroquímico desses líquidos como recebidos foi estudado à temperatura e atmosfera ambientes. Após, os líquidos foram submetidos ao tratamento térmico, que consistia em colocá-los dentro de um dessecador e, posteriormente, inseri-los em uma estufa a 120 °C. Pelo orifício superior da estufa, conectou-se a mangueira de uma bomba ao dessecador, promovendo-se vácuo por 12 h e 24 h. Esse tratamento só foi possível porque os LIs apresentam pressão de vapor negligenciável e, portanto, praticamente não evaporam. Após esse tratamento, o dessecador contendo os LIs foi transferido para uma câmara seca (Labconco[®] modelo 50600) com umidade controlada (< 10 ppm de H₂O) pela passagem de argônio (pureza de 99,999%), onde o vácuo foi desfeito. A célula eletroquímica, que será descrita posteriormente, foi montada dentro da câmara seca pra evitar que os LIs entrassem em contato com o ar atmosférico. A eficiência do tratamento foi avaliada por meio de voltametria cíclica, pelo monitoramento do processo eletroquímico de redução da água nos LIs. Ainda, para garantir que toda a água havia sido retirada do sistema, adicionou-se peneiras moleculares (4A 8-12 Mesh, Aldrich) à célula eletroquímica, onde promoveu-se agitação por tempos

de 2 h e 4 h com o auxílio de um agitador magnético. Após esses tempos, novos voltamogramas foram obtidos para os eletrodos de trabalho que serão descritos em seguida, a fim de se avaliar o sinal voltamétrico da água.

3.1.2 – Eletrodos empregados e célula eletroquímica

Como eletrodos de trabalho foram utilizados grafite pirolítico altamente orientado, HOPG) SPI supplies; 1 cm x 1 cm x 2 mm e ouro monocristalino, Au(111) (1 cm x 1 cm x 1 mm). Como o HOPG apresenta estrutura lamelar, superfícies limpas de desse material são facilmente obtidas fixando o HOPG em uma fita adesiva e retirando uma camada do mesmo. O procedimento é repetido sempre que se deseje superfícies novas. Depois, o HOPG era colocado em um suporte de politetrafluoroetileno (PTFE), que foi confeccionado embutindo-se um cilindro de cobre (contato elétrico) em uma haste de PTFE e possuía uma tampa com rosca e perfurada para deixar exposta uma área de 0,20 cm² do HOPG. Para os estudos voltamétricos, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de um único compartimento, para a qual confeccionou-se uma tampa com aberturas para os eletrodos de trabalho, auxiliar (placa de Pt de 1 cm x 1 cm x 1mm) e pseudo-referência (fio de Pt), como pode ser visto na Figura 3.1. Antes dos experimentos, todas as partes da célula eletroquímica foram lavadas com uma solução de HNO₃/H₂SO₄ 2:1 (V/V). Após, a célula foi lavada com água destilada e desionizada, seca em estufa e transferida para a câmara seca. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Eco Chemie modelo Autolab/PGSTAT 30, interfaciado a um computador e controlado pelo programa GPES.

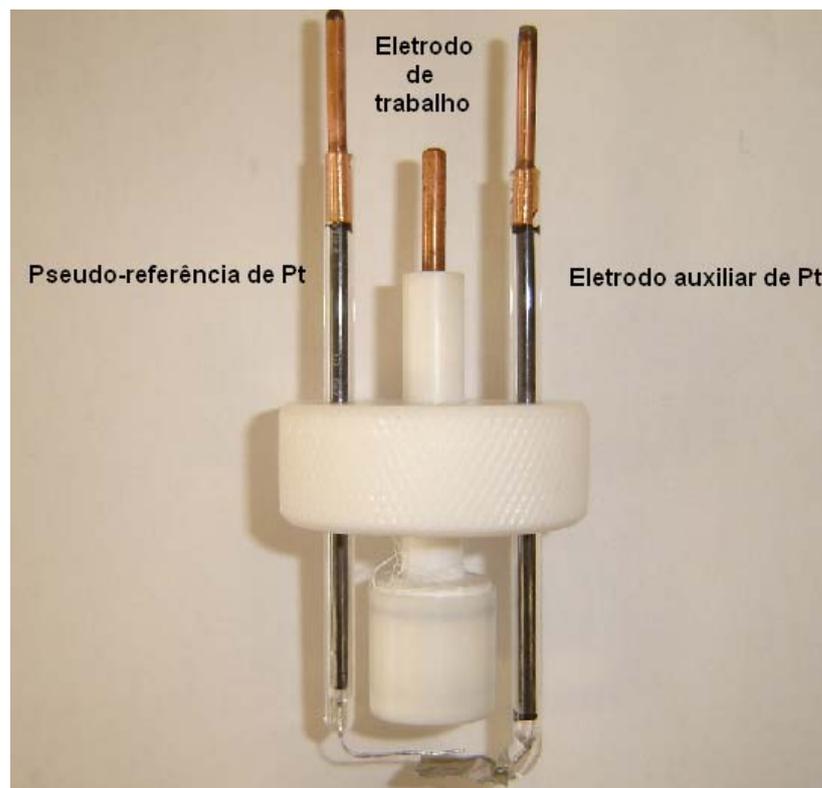


Figura 3.1 – Tampa da célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho embutido no suporte de PFTE, auxiliar e pseudo-referência.

O eletrodo de ouro monocristalino foi gentilmente cedido pelo Grupo de Eletroquímica Interfacial (GEI) do IQSC-USP, liderado pelo Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo. O método utilizado para preparação do ouro monocristalino pode ser dividido em etapas distintas: crescimento do cristal, orientação cristalográfica, corte e polimento, tratamento térmico e tratamento químico da superfície. O processo completo para a produção do Au(111) está detalhadamente descrito na literatura⁸⁶. No caso do Au(111), foi utilizada a técnica de menisco, de modo que somente a face de interesse mantivesse contato com o eletrólito. Nessa técnica, o eletrodo toca o eletrólito apenas por um menisco, como mostrado na Figura 3.2.

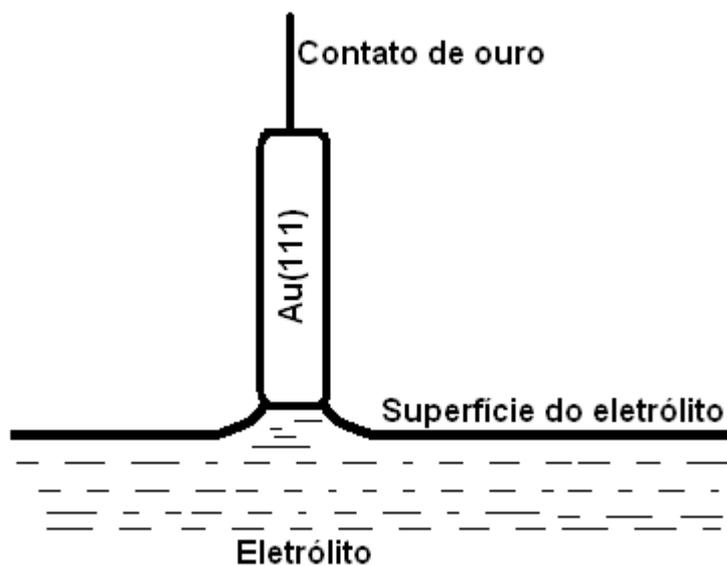


Figura 3.2 – Esquema da técnica de menisco; apenas a face 111 entra em contato com o eletrólito.

Antes de se adicionar um novo eletrólito à célula, esta era retirada da câmara seca, lavada com água destilada, deixada em contato com solução de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2:1 (V/V) por 12 h, novamente lavada com água destilada e desionizada e seca em estufa.

3.2 – Eletrodeposição de lítio e gálio

3.2.1 – Soluções e célula eletroquímica

Para os experimentos de eletrodeposição foi utilizado o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1–butil–1–metilpirrolidínio [(BMP)Tf₂N] (Iolitec), que foi submetido ao mesmo processo de secagem descrito no item 3.1.1. A Figura 3.3 apresenta a estrutura do LI utilizado.

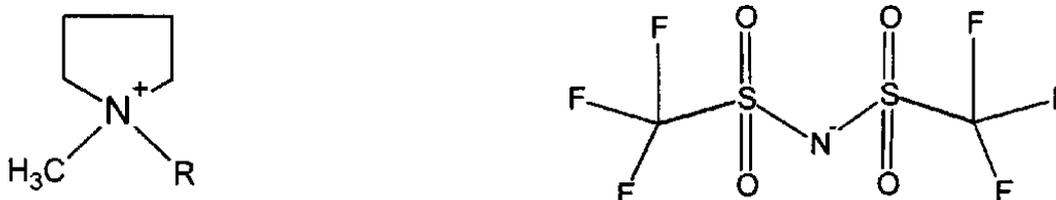


Figura 3.3 – Estrutura química do (BMP)Tf₂N: cátion BMP⁺ à esquerda, onde o grupo R é o butil, e o ânion Tf₂N à direita.

Após o tratamento do LI, adicionou-se cloreto de gálio (GaCl₃) (Aldrich) e bis(trifluorometilsulfonilimida) de lítio (LiTf₂N) (Merck) a duas diferentes alíquotas de LI, de modo que a concentração final fosse 0,5 mol L⁻¹.

Como eletrodos de trabalho foram utilizados placas de vidro recoberto com ouro (Arrandee™), de modo que a orientação cristalográfica final fosse 111, e de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) (GE Advanced Ceramics), ambas com dimensões de 12 mm x 12 mm x 1 mm. As placas de vidro recoberto com ouro eram submetidas a um tratamento de redução por chama (*flame annealing*), que consistia em colocá-las em contato com uma chama de H₂ por dois a três minutos. O eletrodo de HOPG era preparado como descrito no item 3.1.2. Para os estudos eletroquímicos básicos, utilizou-se o sistema apresentado na Figura 3.4. Ele consistia em uma base de PTFE com conexões elétricas para os eletrodos de trabalho, auxiliar (fio de Pt) e pseudo-referência (fio de Pt).

Ajustava-se os eletrodos, Au(111) ou HOPG sobre a base de PTFE e colocava-se um anel de vedação recoberto por PTFE sobre o mesmo para evitar vazamento do LI e delimitar sua área. Por fim, ajustava-se a célula eletroquímica (também confeccionada em PTFE) suportada por uma chapa retangular de aço inoxidável.

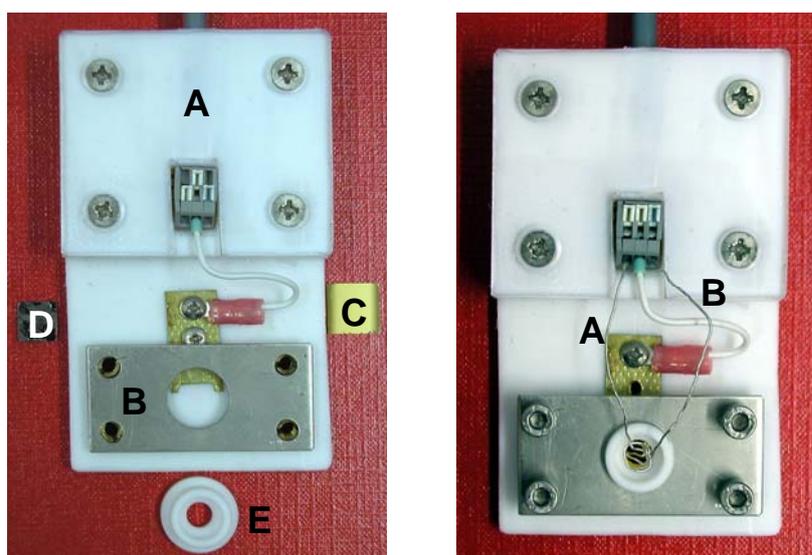


Figura 3.4 – Esquerda: A) base de PTFE com conexões elétricas, B) chapa retangular de aço inoxidável, C) Au(111), D) HOPG e E) célula eletroquímica. Direita: célula eletroquímica montada com A) eletrodo de referência e B) contra eletrodo (ambos de Pt).

3.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os eletrodepósitos de lítio e gálio foram analisados *ex situ* por meio de MEV e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX), uma vez que fornecem informações importantes sobre a topografia, morfologia e a composição elementar da amostra. Para isso, o eletrodo de trabalho com o depósito foi retirado da câmara seca, lavado com isopropanol (99,5 %, água < 0,05 %) para a remoção do líquido iônico e seco. Utilizou-se um microscópio eletrônico de alta resolução Carl Zeiss DSM 982 Gemini.

3.2.3 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição superficial dos eletrodepósitos foi analisada *ex situ* por XPS, utilizando uma fonte de raios X comercial (Fisons XR3E2-324). Os espectros foram coletados sob ultra-alto vácuo (10^{-10} mbar), usando fonte de radiação primária Al K_{α} (14 kV, 20 mA, 1486,6 eV). Os valores de energia em eV utilizam como referência o pico C1s (C1s 285 eV).

3.2.4 – Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)

SIMS também foi empregada para a análise *ex situ* dos filmes de lítio e gálio. O experimento foi conduzido com um instrumento Cameca IMS usando O^{-} como feixe de íons primários com energia de 14,5 keV e corrente de 45 nA. A área bombardeada foi de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ e os íons lítio e gálio secundários foram monitorados durante a análise. Em seguida, a espessura dos filmes foi estimada utilizando um perfilômetro KLA-Tencor AlphaStep500.

3.2.5 – Microscopia de tunelamento (STM) *in situ*

Os experimentos de STM *in situ* foram conduzidos no Instituto de Metalurgia da Universidade Técnica de Clausthal - Alemanha - sob responsabilidade do Prof. Dr. Frank Endres, que gentilmente concordou em realizar esse trabalho em colaboração, além de ceder os equipamentos necessários para sua execução.

Como exposto anteriormente, a técnica de STM consiste em aproximar uma ponta muito fina a uma amostra condutora e uma diferença de potencial é aplicada entre ambos. As pontas foram confeccionadas por dissolução a corrente constante (máximo $30 \mu\text{A}$) de um fio de Pt-Ir (90:10) de 0,05 mm em solução de NaCN 4 mol L^{-1} . O esquema de produção das pontas é mostrado na Figura 3.5.

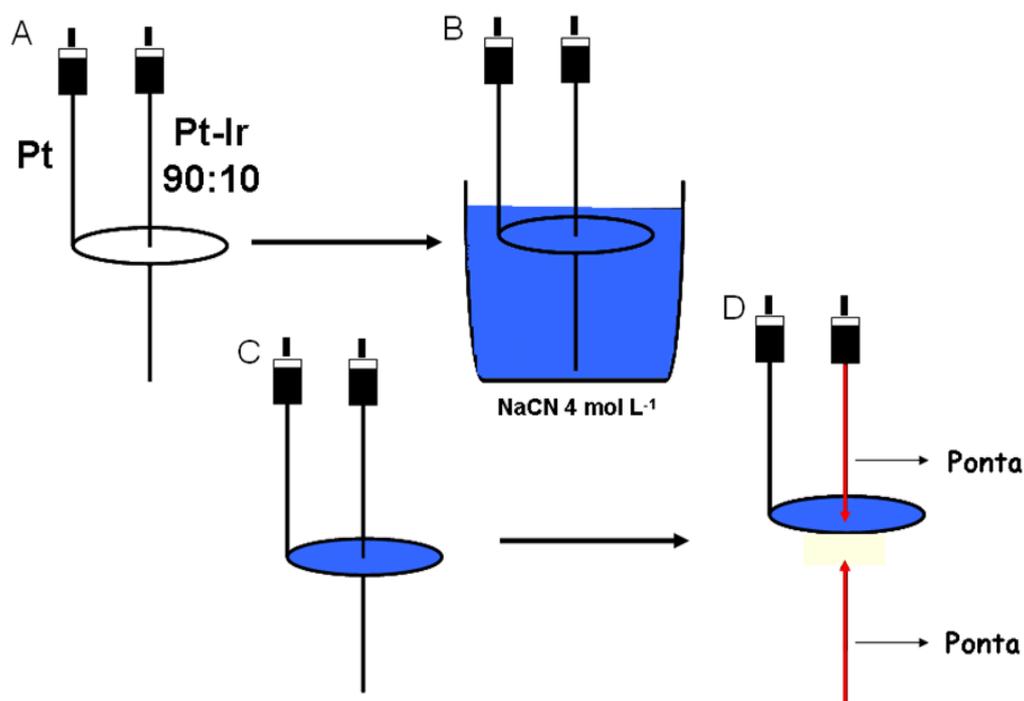


Figura 3.5 – Esquema de produção das pontas do STM.

O fio de Pt-Ir é colocado ao centro do anel de Pt (Fig. 3.5 A). O conjunto é, então, submerso em uma solução de NaCN 4 mol L⁻¹ (Fig. 3.5 B), de modo que um menisco é formado (Fig. 3.5 C). Aplicando-se uma corrente de no máximo 30 mA ao sistema, o fio de Pt-Ir é corroído até se romper (Fig. 3.5 D), obtendo-se duas pontas. A platina é resistente à oxidação e a adição de irídio torna o material mecanicamente mais resistente. Em experimentos *in situ* há a necessidade de se isolar a ponta (exceto seu final) para evitar correntes faradaicas. Para tal, as pontas foram submetidas a um recobrimento eletroforético utilizando-se uma tinta da BASF (ZQ 84-3225 0201). Em seguida, as pontas foram termicamente tratadas a 100 °C por 1 h e depois a 200 °C por 10 minutos. Desse modo, a ponta era totalmente isolada, exceto o seu final.

Os experimentos de STM foram conduzidos com um controlador de STM PicoScan 2500 da Molecular Imaging, em modo *feedback* e em atmosfera inerte. A cabeça do STM, confeccionada no próprio Instituto de Metalurgia, é mostrada em detalhes na Figura 3.6. É constituída por um suporte de aço inoxidável (1), sobre o qual três motores de passo (2) estão montados formando

ângulos de 120° . Três parafusos de precisão micrométrica (3) são movimentados pelos motores via engrenagens (4). Uma base de aço inoxidável (5) que suporta a célula eletroquímica (6) é guiada por três bastões de aço inoxidável (7). Molas (8) fixam a base de aço (5) às cabeças hemisféricas (9) dos parafusos de precisão micrométrica, que movimentam a base de aço para cima e para baixo durante o experimento.

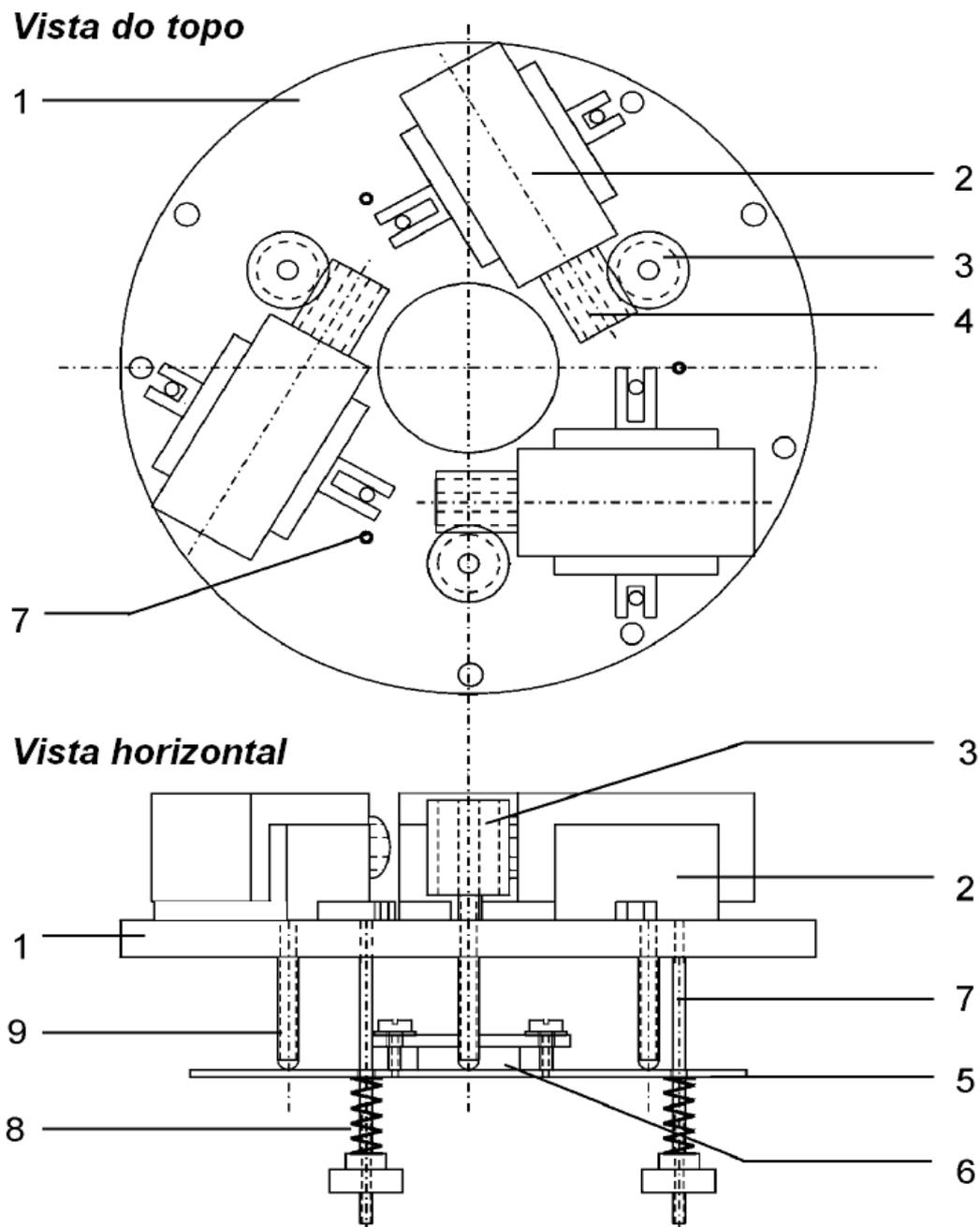


Figura 3.6 – Cabeça do STM: 1) suporte de aço inoxidável, 2) motor de passo, 3) parafuso de precisão micrométrica, 4) engrenagem, 5) base de aço que suporta a célula eletroquímica, 6) célula eletroquímica, 7) bastão guia, 8) mola e 9) cabeça hemisférica do parafuso de precisão micrométrica.

No orifício ao centro da cabeça do STM acopla-se o sistema de varredura, que é mostrado em detalhe na Figura 3.7. O suporte do sistema de varredura é um cilindro oco (1) de aço inoxidável que acomoda o tubo piezoelétrico (2). O tubo é colado ao soquete (3), feito de uma cerâmica vítrea (Corning MARCOR), que é parafusado ao cilindro via um anel de aço inoxidável (4). Do outro lado do piezotubo, um anel de cerâmica (MARCOR) (5) é colado ao soquete de aço inoxidável (6). O suporte para a ponta é composto por três partes: um capilar de aço inoxidável (7) que é fixado a um bastão de PFTE (8) para isolamento. Este conjunto é conectado a uma flange de aço inoxidável (9). Esta flange é então parafusada no soquete (6) que está conectado ao tubo piezoelétrico. A flange abaixo (10) é conectada à flange (9) e, por fim, veda-se o sistema com a tampa do cilindro de aço (11).

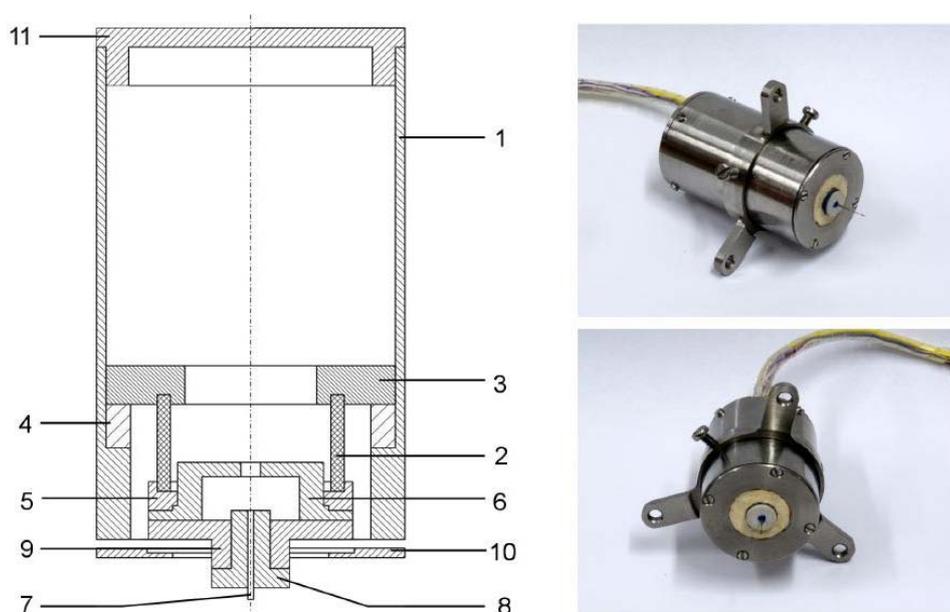


Figura 3.7 – Esquema (à esquerda) do sistema de varredura mostrando seu interior: (1) cilindro de aço inoxidável, (2) tubo piezoelétrico, (3) soquete de cerâmica (MARCOR), (4) anel de aço inoxidável, (5) anel de cerâmica (MARCOR), (6) soquete de aço inoxidável, (7) suporte para a ponta, (8) bastão de PFTE, (9) e (10) flanges de aço inoxidável e (11) tampa do cilindro. Fotos dos sistema de varredura à direita.

A montagem da cabeça do STM e o preenchimento da célula eletroquímica com as soluções foram realizadas em uma câmara seca (Omni-Lab da Vacuum – Atmospheres) com umidade controlada (< 2 ppm de H_2O e O_2) pela passagem de argônio (pureza de 99,999%), especialmente reservada para a montagem da cabeça de STM. A Figura 3.8 apresenta fotografias da cabeça de STM com o sistema de varredura e a célula eletroquímica.

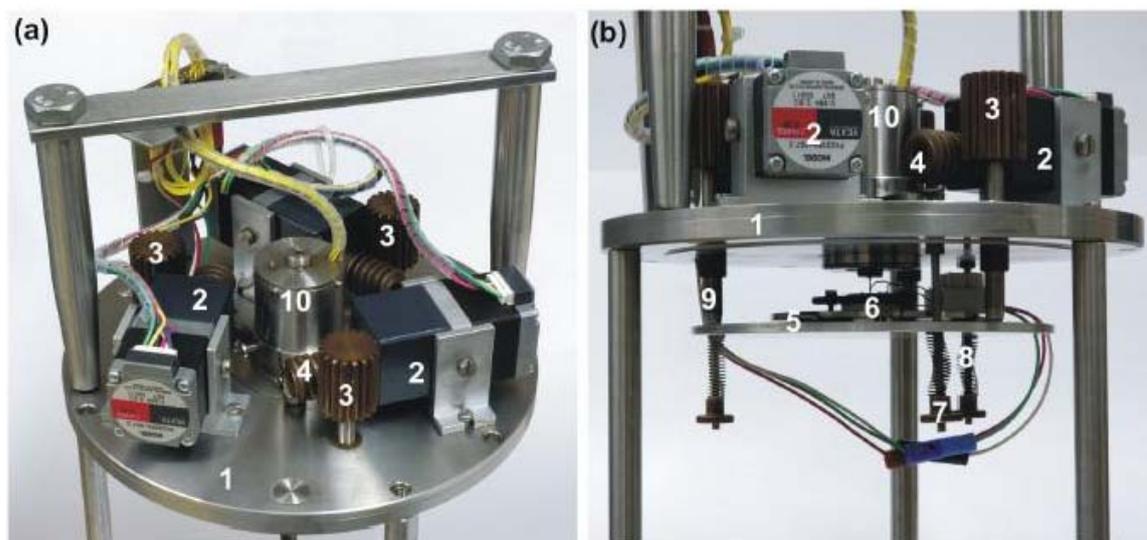


Figura 3.8 – Fotografias da cabeça de STM contendo o sistema de varredura e a célula eletroquímica: (1) suporte da cabeça, (2) motor de passo, (3) parafuso de precisão micrométrica, (4) engrenagem, (5) suporte da célula eletroquímica, (6) célula eletroquímica, (7) bastão guia, (8) mola, (9) cabeça hemisférica do parafuso de precisão micrométrica e (10) sistema de varredura.

A cabeça do STM foi sempre colocada dentro de um cilindro de aço inoxidável preenchido com argônio para assegurar atmosfera inerte durante os experimentos. O sistema era então transferido para um laboratório com temperatura controlada em 23 ± 1 °C e colocado sobre uma mesa anti-vibratória (IDE - Alemanha). O potencial do eletrodo de trabalho foi controlado por um potenciostato PicoStat da Molecular Imaging. Em todos os experimentos as imagens de STM foram obtidas varrendo-se a área de interesse de baixo para cima com velocidade de varredura de 2 Hz e resolução de 512 pixels por linha.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Influência da água residual na janela eletroquímica dos LIs

Apesar de alguns LIs serem essencialmente imiscíveis em água, como por exemplo o (BMIm)PF₆, eles podem absorver quantidades consideráveis de água se não mantidos sob atmosfera inerte, resultando em mudanças nas suas propriedades físicas e químicas⁸⁷. Portanto, na primeira parte do presente trabalho avaliou-se a influência da água residual dos LIs na janela eletroquímica de alguns pares eletrodo/LI.

4.1.1 – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)BF₄]

A Figura 4.1 apresenta voltamogramas cíclicos a 20 mV s⁻¹ para um eletrodo de HOPG em (BMIm)BF₄. Inicialmente, os experimentos voltamétricos foram conduzidos em atmosfera ambiente e o (BMIm)BF₄ foi utilizado sem qualquer tipo de tratamento de secagem. No voltamograma obtido para o sistema sem tratamento, observa-se um pico catódico C₁ em torno de -1 V devido ao processo de redução da água, uma vez que esse LI apresenta boa miscibilidade com água, sucedido pela redução irreversível do cátion orgânico, denotada por C₃. Sweeny e Peters⁵⁷ já relataram que LIs como (BMIm)BF₄ podem absorver água atmosférica rapidamente e sua presença afeta profundamente os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de carbono vítreo.

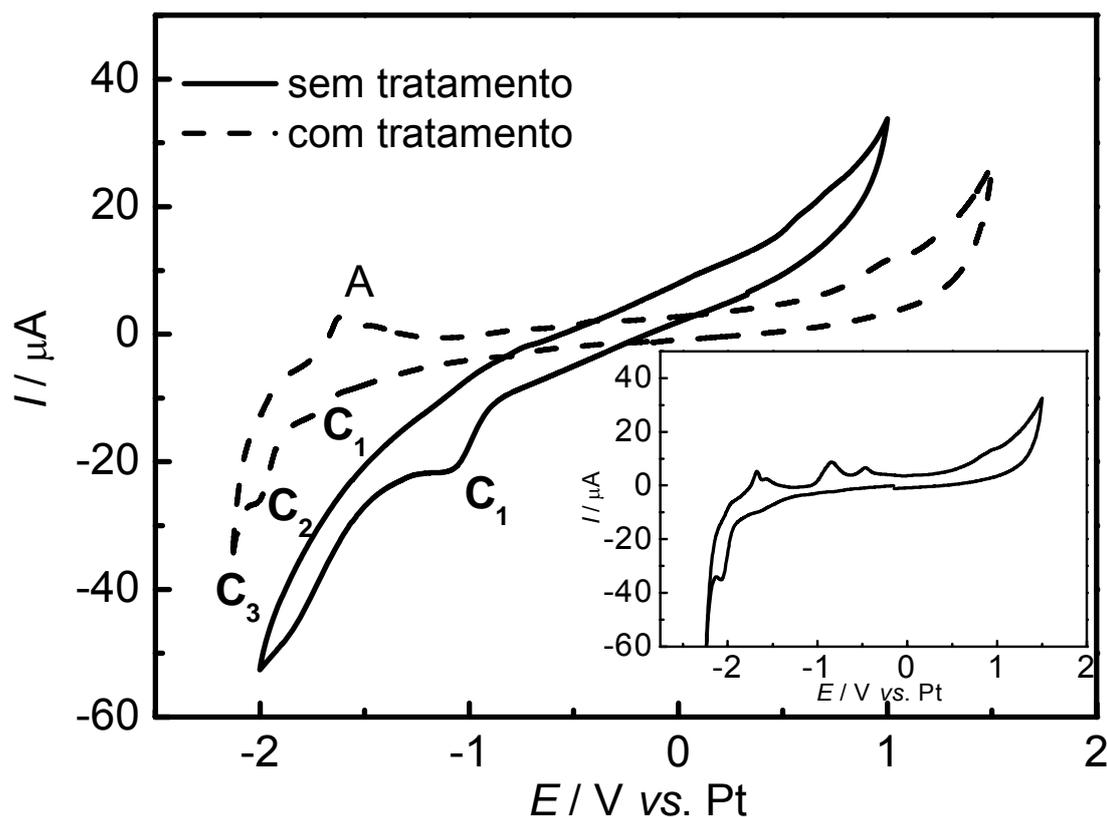
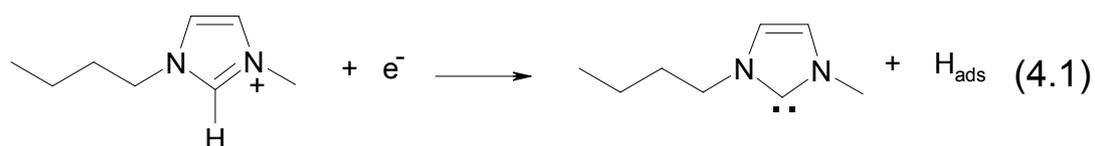


Figura 4.1 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de HOPG em (BMIm)BF₄, antes e após tratamento térmico a 120 °C por 12 h sob vácuo. Potencial de circuito aberto (OCP) = 0,3 V vs. Pt para ambos os casos. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Inseto: voltamograma com limite catódico estendido para o líquido tratado.

Para potenciais mais negativos que $-2,1 \text{ V}$, o aumento exponencial da corrente deve-se a redução massiva do cátion orgânico⁶⁷, segundo a equação (4.1)¹⁸:



Já para o LI tratado, as correntes catódicas e anódicas foram menores, indicando que a maior parte da água foi retirada do sistema. Foram também realizados experimentos após 24 h de tratamento térmico e não mais se observou sinal voltamétrico relativo à redução da água. Ainda, uma série de processos catódicos também foram observados: C_1 , relacionado à redução da água e deslocado para potenciais mais negativos; C_2 , relacionado à adsorção do cátion orgânico na superfície do HOPG⁶⁷ e C_3 que corresponde à redução irreversível deste mesmo cátion¹⁹. Durante a varredura anódica observa-se um conjunto de picos de oxidação, denotados por A, que estão relacionados às oxidações dos produtos de redução gerados durante a varredura catódica. A quantidade e intensidade desses picos está diretamente relacionada ao limite de potencial atingido na varredura catódica, como pode ser observado no inserto da Figura 4.1. Esses picos são mais pronunciados no HOPG provavelmente devido à maior interação dos produtos de redução do cátion orgânico com o carbono.

A Figura 4.2 a seguir mostra os voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} para o eletrodo de Au(111) em $(\text{BMIm})\text{BF}_4$, antes e após tratamento térmico a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h sob vácuo.

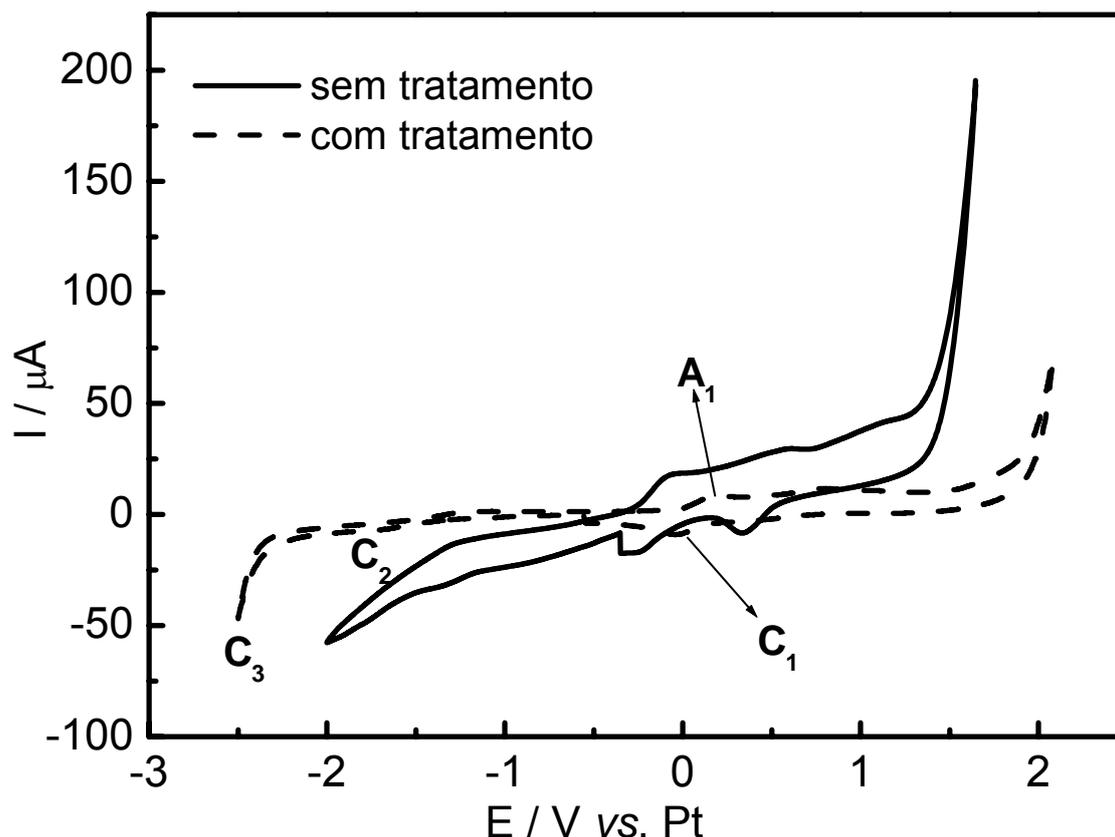


Figura 4.2 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMIm)BF₄, antes e após tratamento térmico a 120 °C por 24 h sob vácuo. OCP para ambos os casos = -0,35 V vs. Pt. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando-se os voltamogramas para o LI com e sem tratamento térmico, nota-se que houve acréscimo de aproximadamente 1 V na janela eletroquímica, passando de cerca de 3 V para 4 V, o que é de extrema importância para experimentos de eletrodeposição. Resultado similar foi encontrado por Schröder *et al.*⁸⁷, quando estudaram o comportamento desse mesmo LI em platina. O par de picos A_1 e C_1 está sempre presente, mesmo após a introdução de peneiras moleculares no LI, o que indica que esses processos não estão relacionados à água. Esses picos estão possivelmente relacionados à oxidação/redução do ouro, uma vez que não aparecem nos voltamogramas cíclicos obtidos para o HOPG (ver Figura 4.1). O ombro C_2 pode estar relacionado à redução de alguma água residual.

4.1.2 – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm)PF₆

É relatado na literatura que o LI (BMIm)PF₆ é mais hidrofóbico que o (BMIm)BF₄, absorvendo apenas 2% de água em atmosfera ambiente². Porém, verificou-se que essa pequena quantidade de água também influencia o perfil dos voltamogramas. A determinação da janela eletroquímica dos LIs é importante do ponto de vista da aplicação. No entanto, os processos que ocorrem na superfície dos eletrodos também são de grande interesse e inúmeros trabalhos na literatura têm estudado as mudanças superficiais que ocorrem em monocristais por diversas técnicas, inclusive por STM *in situ*. A Figura 4.3 apresenta os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMIm)PF₆ sem e com tratamento térmico.

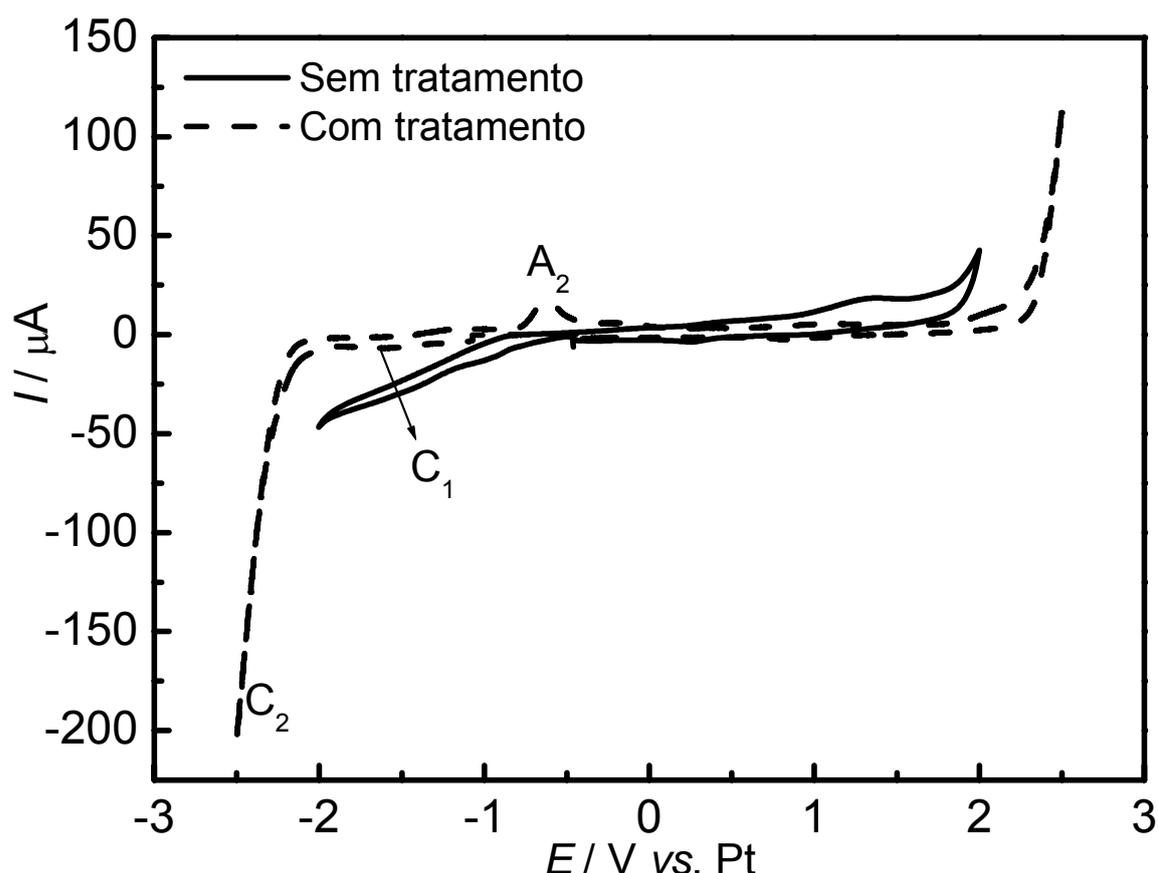


Figura 4.3 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMIm)PF₆ antes e após tratamento térmico a 120 °C por 24 h sob vácuo. OCP para ambos os casos = -0,2 V vs. Pt. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Nota-se que após o tratamento térmico há um aumento de aproximadamente 1,5 V na janela eletroquímica. O pico anódico A_2 aparece devido ao produto formado na redução do cátion orgânico (pico C_2). O ombro C_1 deve estar relacionado à redução de alguma água residual. Esse sistema apresenta janela eletroquímica de 4,5 V, sendo 0,5 V maior que aquela obtida em $(\text{BMIm})\text{BF}_4$, o que é muito interessante para fins de eletrodeposição. Os resultados para o HOPG (não mostrados) foram similares, com aumento de 1 V da janela eletroquímica após o tratamento térmico.

Conclusões parciais

Para todos os pares eletrodos/LIs estudados verificou-se que a água atmosférica afeta drasticamente os perfis voltamétricos dos sistemas, aumentando as correntes anódicas e catódicas e diminuindo as janelas eletroquímicas. Observou-se um aumento de cerca de 1,0 V na janela do sistema $\text{Au}(111)/(\text{BMIm})\text{BF}_4$ e de cerca de 1,5 V do sistema $\text{Au}(111)/(\text{BMIm})\text{PF}_6$. Isso significa que os líquidos iônicos devem sempre ser submetidos ao tratamento de retirada da água previamente à aplicação. Ainda, diferentes processos anódicos, referentes à oxidação dos produtos de redução gerados no limite de potencial catódico, aparecem a medida que se estende a janela eletroquímica para valores mais negativos de potencial. Esses processos são mais pronunciados para o HOPG, provavelmente devido à maior interação entre o carbono do eletrodo e os produtos orgânicos de redução.

4.2 – Eletrodeposição de lítio e gálio

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos nos estudos de eletrodeposição de lítio e gálio, utilizando o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1–butil–1–metilpirrolidínio [(BMP)Tf₂N] como eletrólito. A razão da mudança do tipo de LI é que aqueles baseados no cátion imidazólio não mostraram estabilidade suficiente no limite de potenciais negativos, impossibilitando o estudo da eletrodeposição de lítio. Previamente, apresentar-se-á um estudo por STM *in situ* do comportamento eletroquímico dos eletrodos de Au(111) e HOPG em (BMP)Tf₂N puro previamente seco. Em seguida, serão apresentados os resultados sobre a eletrodeposição de lítio e gálio a partir deste mesmo LI.

4.2.1 – Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Au(111) e HOPG em (BMP)Tf₂N: estudo por STM *in situ*

4.2.1.1 – Eletrodo de Au(111)

Os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N são apresentados na Figura 4.4. Podem ser observados comportamentos distintos entre o primeiro e o segundo ciclo. Durante o primeiro ciclo, varrendo-se em direção a potenciais negativos, o pico C₁ é atribuído à formação de um filme de passivação na superfície do eletrodo pela decomposição catódica do (BMP)⁺ e o pico A₁ à sua respectiva oxidação. Esse mesmo comportamento foi observado por Katayama *et al.*⁸⁸, porém utilizando tungstênio como eletrodo de trabalho. Já o segundo ciclo apresenta menores correntes catódicas ao redor de -2,7 V, pois a decomposição do (BMP)⁺ que ocorre nesse potencial é provavelmente suprimida após o recobrimento do eletrodo com o filme de passivação. Observa-se uma janela eletroquímica em torno de 5,5 V. No limite anódico ocorre a dissolução do ouro. Essa ampla janela eletroquímica permite o estudo da eletrodeposição de vários metais que não podem ser estudados em meio aquoso.

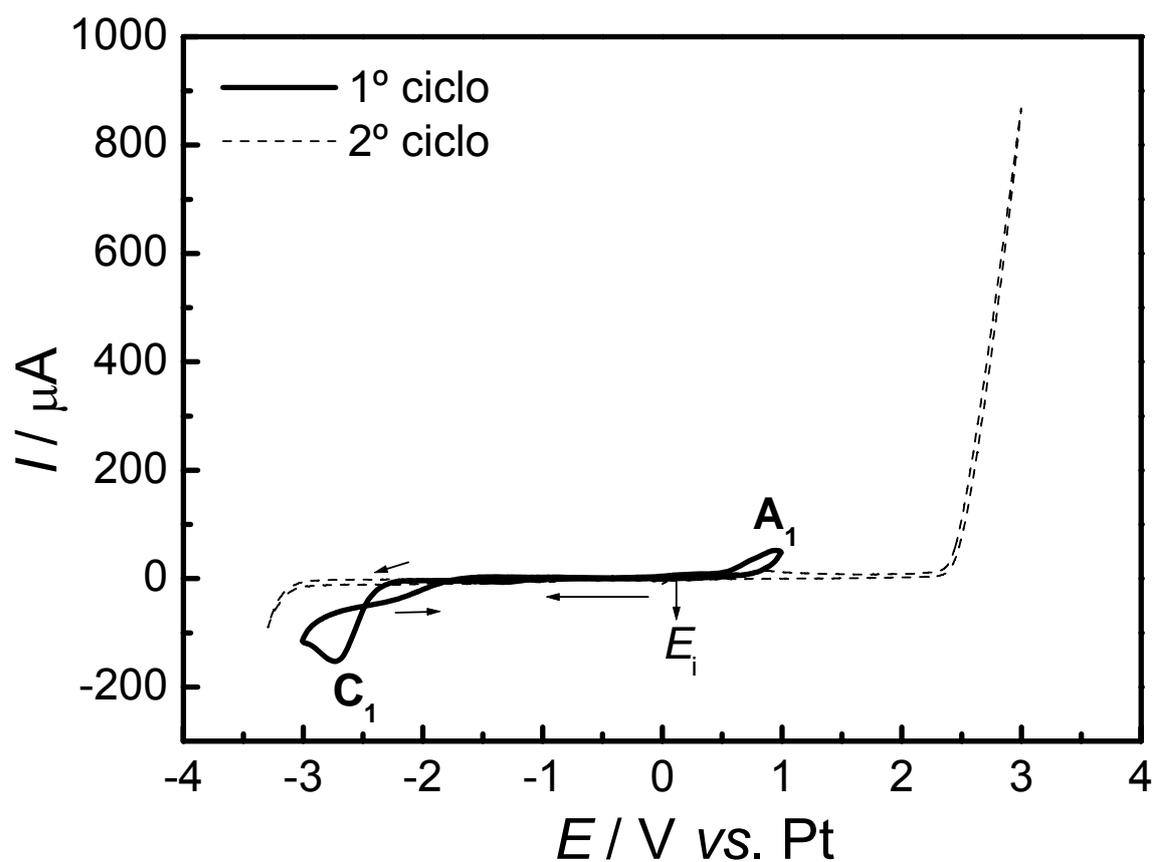


Figura 4.4 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. E_i (OCP) = 0,05 V vs. Pt.

A Figura 4.5 mostra uma imagem de STM *in situ* da superfície do Au(111) em (BMP)Tf₂N no potencial de circuito aberto (OCP). Observa-se ao invés de uma superfície totalmente plana, vários terraços, cujos degraus não podem ser observados nessa magnificação. Tais terraços são resultados de defeitos, como deslocamento em parafuso⁸⁹, durante o crescimento do material.

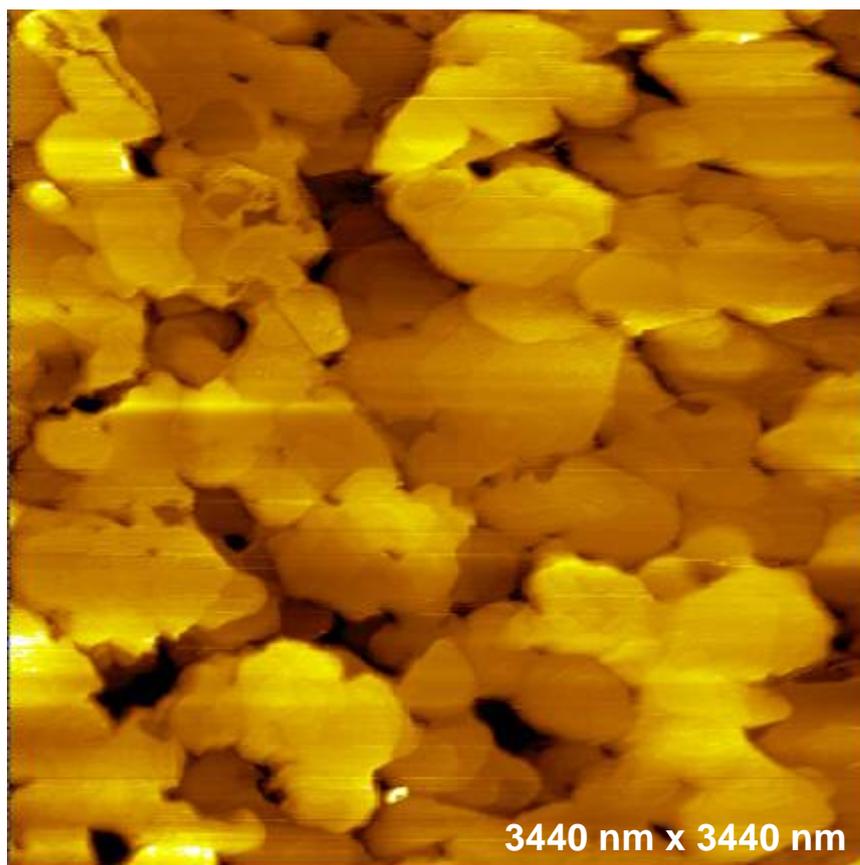


Figura 4.5 – Imagem de STM *in situ* da superfície do Au(111) em (BMP)Tf₂N. E (OCP) = -0,1 V vs. Pt; Diferença de potencial de tunelamento (bias) = 0,5 V.

A Figura 4.6 mostra a superfície do eletrodo de Au(111) no potencial de -0,9 V vs. Pt .

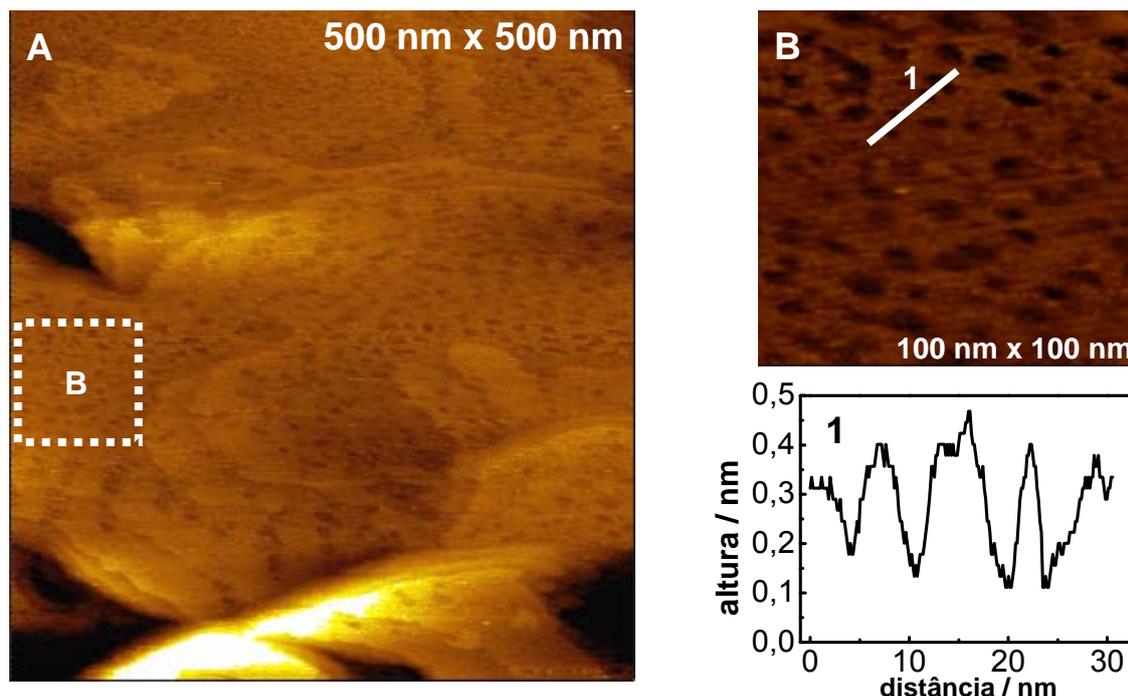


Figura 4.6 – (A) Imagem de STM *in situ* da superfície do Au(111) em (BMP)Tf₂N puro. $E = -0,9$ V vs. Pt, bias = 0,7 V. (B) Região ampliada da Figura 4.6(A). (1) Perfil de altura.

Em contraste à uma superfície totalmente lisa, a Figura 4.6 (A) mostra que a superfície do Au(111) é composta por terraços com uma estrutura conhecida como “buracos de minhoca” (*worm-like structure*). Os defeitos apresentam profundidade de uma monocamada e a altura dos degraus entre os terraços foi em torno de 0,25 nm, o que é típico para o Au(111)⁶⁷. A largura das vacâncias está na faixa 5 – 10 nm e a profundidade na faixa 0,15 – 0,25 nm, como mostrado no perfil de altura Figura 4.6 (1). Como a superfície do Au(111) não apresenta buracos sob vácuo ou atmosfera inerte, conclui-se que a superfície do Au(111) foi re-estruturada em (BMP)Tf₂N no OCP⁶⁷. Essa re-estruturação tem origem na adsorção do LI na superfície do Au(111), retirando alguns átomos das suas posições originais e, portanto, causando os buracos observados.

A Figura 4.7 apresenta uma série de imagens de STM obtidas em potenciais mais negativos do que -0,9 V.

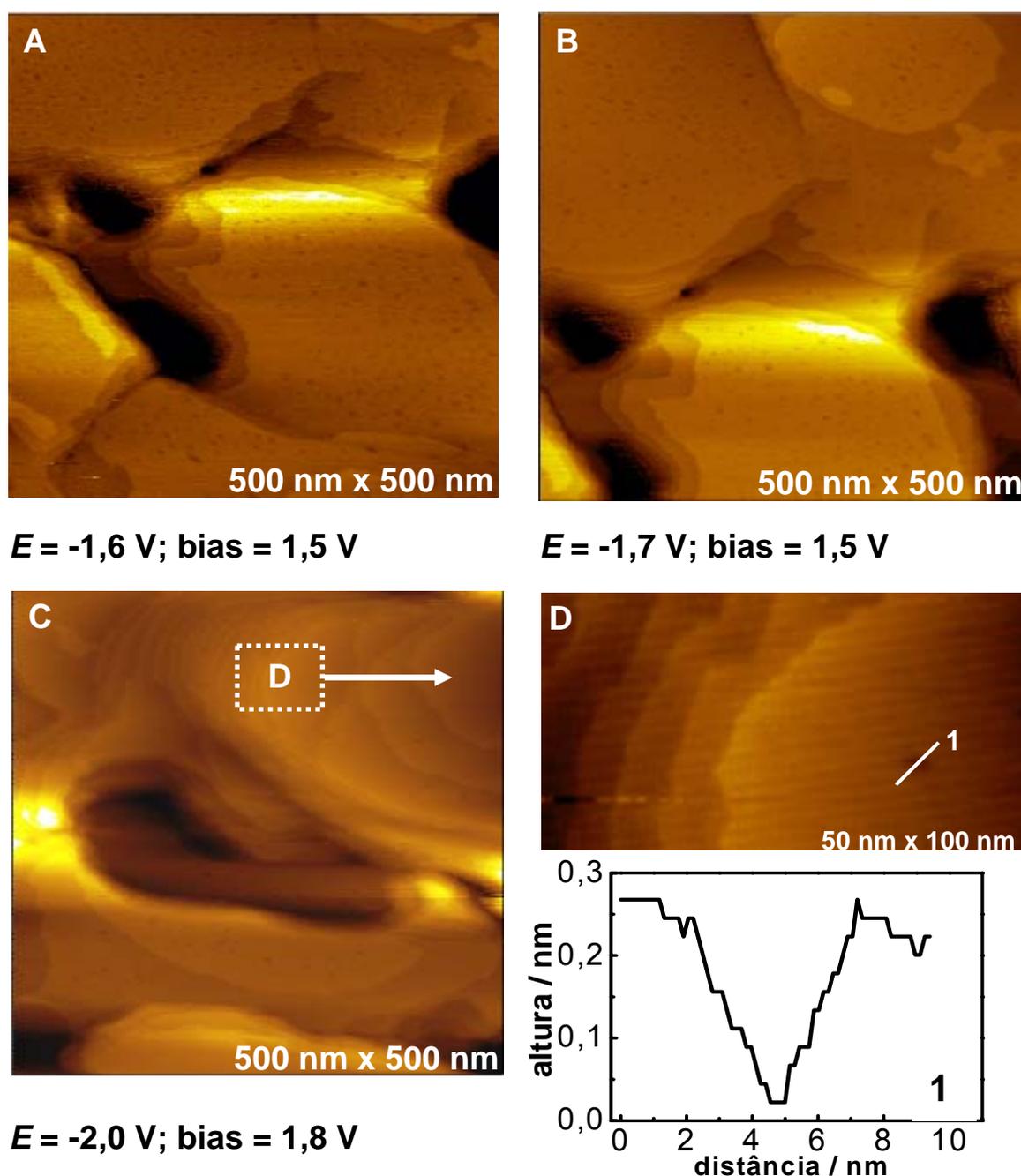


Figura 4.7 – Sequência de imagens de STM *in situ* mostrando a reestruturação eletroquímica da superfície do Au(111) em (BMP)Tf₂N; diferença de potencial de tunelamento (bias) indicada nas figuras.

Comparando-se as Figuras 4.7 (A) e 4.6 (A), observa-se que quantidade de defeitos diminuiu drasticamente quando o potencial foi fixado em -1,6 V. Os terraços de altura monoatômica são agora mais visíveis. O número de buracos diminuiu levemente quando o potencial foi de -1,7 V [Figura 4.7(B)] e eles praticamente desapareceram na Figura 4.7 (C), obtida a -2,0 V, onde a

superfície do Au(111) está quase completamente reconstruída. Os terraços agora estão melhor pronunciados, como mostrado na Figura 4.7 (D). A profundidade de um único buraco pôde ser melhor medida [0,25 nm como ilustra a Figura 4.7(1)], mostrando que os defeitos são monoatômicos em profundidade. A reconstrução da superfície do Au(111), que já é uma superfície hexagonal densamente empacotada, consiste na compressão em 4% da última camada de átomos em uma das três direções (110)⁸⁵, o que gera um padrão de difração $\sqrt{3} \times 22$. A reconstrução eletroquímica (“electrochemical annealing”) da superfície de monocristais já foi relatada anteriormente por Lin *et al.*⁹⁰ e Borisenko *et al.*⁶⁷. Esses autores estudaram a reconstrução do Au(111) em (BMIm)BF₄ e (BMP)Tf₂N por meio de voltametria cíclica e STM *in situ*, mostrando que mudanças superficiais, como o desaparecimento de terraços e de estruturas do tipo “buracos de minhoca”, ocorrem de acordo com o potencial aplicado. À medida que o potencial é deslocado para valores mais negativos, a superfície se reconstrói totalmente e ocorre, posteriormente, redução massiva do cátion orgânico em potenciais mais negativos.

Estudos têm provado que ânions, como SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻, por exemplo⁹¹, especificamente adsorvidos desempenham uma papel importante na reconstrução de superfícies induzida por potencial. Outros adsorbatos como, por exemplo, os orgânicos, têm efeito semelhante⁹². No entanto, poucos trabalhos na literatura examinaram a dependência entre reconstrução/reestruturação de superfícies metálicas e o potencial aplicado na presença de LIs^{67,90,93}. Em um dos trabalhos de Endres e colaboradores⁹⁴, foi mostrado que o tipo de LI empregado muda drasticamente a qualidade e forma do alumínio depositado. Quando se utiliza (BMP)Tf₂N como eletrólito, sem nenhum abrillantador orgânico, obtém-se um eletrodepósito brilhante, homogêneo, aderente e com cristalitos nanométricos. Em contrapartida, quando se eletrodeposita alumínio usando bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)Tf₂N], que contem o mesmo ânion, obtém-se alumínio rugoso, com cristais cúbicos e de tamanho micrométrico. Estes autores propuseram que o cátion (BMP)⁺ atua como um refinador de grão, adsorvendo-se ao substrato e aos núcleos de alumínio, limitando o crescimento dos cristalitos e resultando em um depósito nanocristalino. Essa hipótese é

sustentada pelo fato de que as espécies eletroativas são as mesmas ao se dissolver AlCl_3 , tanto em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N}$ como em $(\text{EMIm})\text{Tf}_2\text{N}$ ⁹⁵. No presente trabalho, também estudou-se a reconstrução do $\text{Au}(111)$ em $(\text{EMIm})\text{Tf}_2\text{N}$ para saber se o cátion desempenha um papel importante na reconstrução da superfície do $\text{Au}(111)$. A Figura 4.8 apresenta o voltamograma cíclico para o $\text{Au}(111)$ em $(\text{EMIm})\text{Tf}_2\text{N}$. Observa-se que a decomposição catódica do cátion $(\text{EMIm})^+$ ocorre em torno de $-2,5$ V, que um potencial é $0,5$ V menos negativo que para o cátion $(\text{BMP})^+$ (Figura 4.4). Não observou-se nenhum processo anterior à decomposição catódica do LI, o que sugere que o processo C_1 na Figura 4.4 realmente se relaciona à formação de um filme de passivação pela redução do cátion $(\text{BMP})^+$. O pico A_1 está associado à oxidação de produtos de redução gerados em C_1 e aparece somente quando ocorre forte redução do $(\text{EMIm})^+$. Os picos anódicos anteriores ao A_2 , que é relativo à dissolução massiva, são atribuídos à dissolução de átomos de ouro que constituem os degraus entre os terraços^{96,97}.

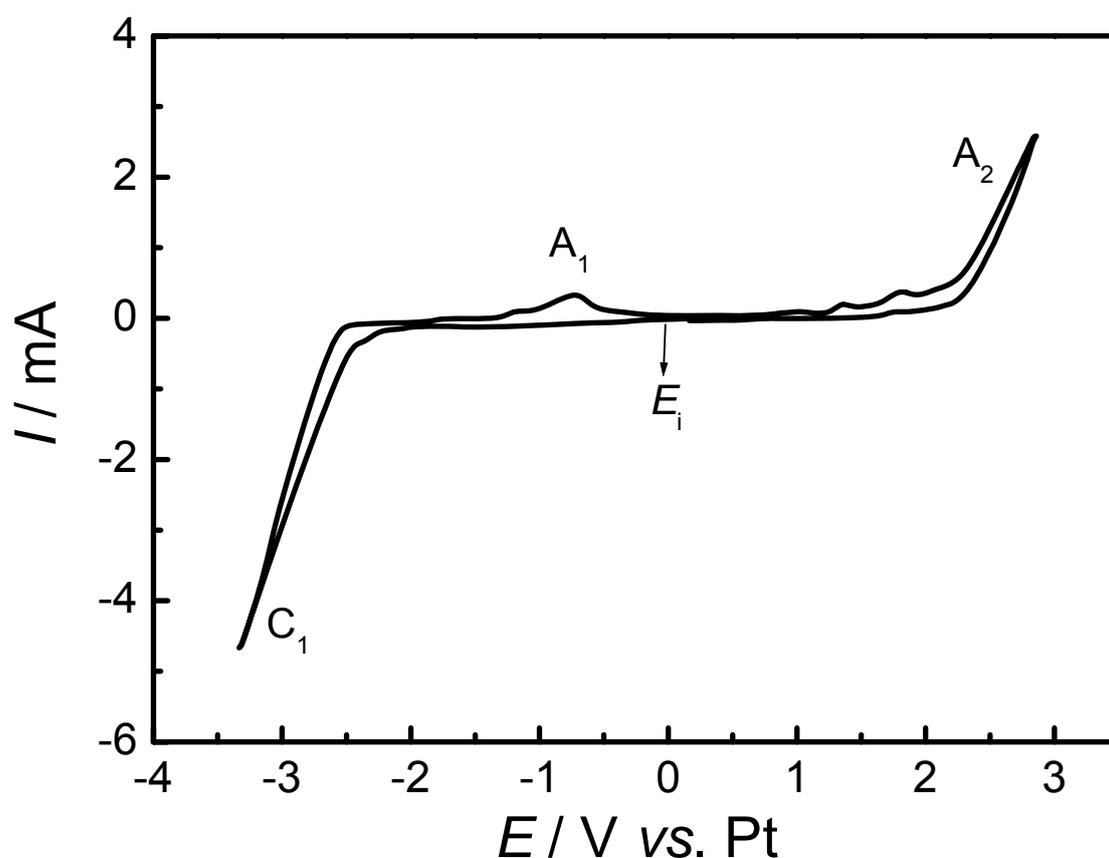


Figura 4.8 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de $\text{Au}(111)$ em $(\text{EMIm})\text{Tf}_2\text{N}$. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 4.9 apresenta uma sequência de imagens do Au(111) em (EMIm)Tf₂N puro obtidas por STM *in situ*. Como observado na Figura 4.9 (A), a superfície apresenta buracos de profundidade monoatômica [Figura 4.9 (1)] em potencial de circuito aberto, similar ao que ocorreu com o sistema Au(111)/(BMP)Tf₂N. No entanto, diferentemente do que ocorreu naquele sistema, a superfície se reconstruiu quase que completamente quando o potencial foi deslocado no sentido negativo apenas -0,55 V [Figura 4.9 (B)]; um deslocamento de -1,7 V foi necessário para reconstruir o Au(111) em (BMP)Tf₂N. A Figura 4.9 (C) ainda apresenta a superfície do ouro no potencial de -0,8 V e o perfil de altura [Figura 4.9 (3)], com degraus de 230 pm de altura.

Como os líquidos iônicos (EMIm)Tf₂N e (BMP)Tf₂N têm o mesmo ânion, essas diferenças observadas devem-se à adsorção diferenciada dos cátions (EMIm)⁺ e (BMP)⁺ na superfície do ouro. Em um recente estudo de Endres e colaboradores⁹⁸, foi mostrado por meio de medidas de AFM que ambos os LIs apresentam camadas de solvatação na interface Au(111)/LI, porém a força de interação entre a camada mais interna e o substrato é dependente do tipo do cátion empregado. A força requerida para romper a camada de solvatação mais interna é maior para o (BMP)Tf₂N do que para o (EMIm)Tf₂N, o que indica que o cátion (BMP)⁺ se adsorve mais fortemente à superfície do ouro. Essa característica explica a necessidade de potenciais mais negativos para se reconstruir o Au(111) em (BMP)Tf₂N do que em (EMIm)Tf₂N.

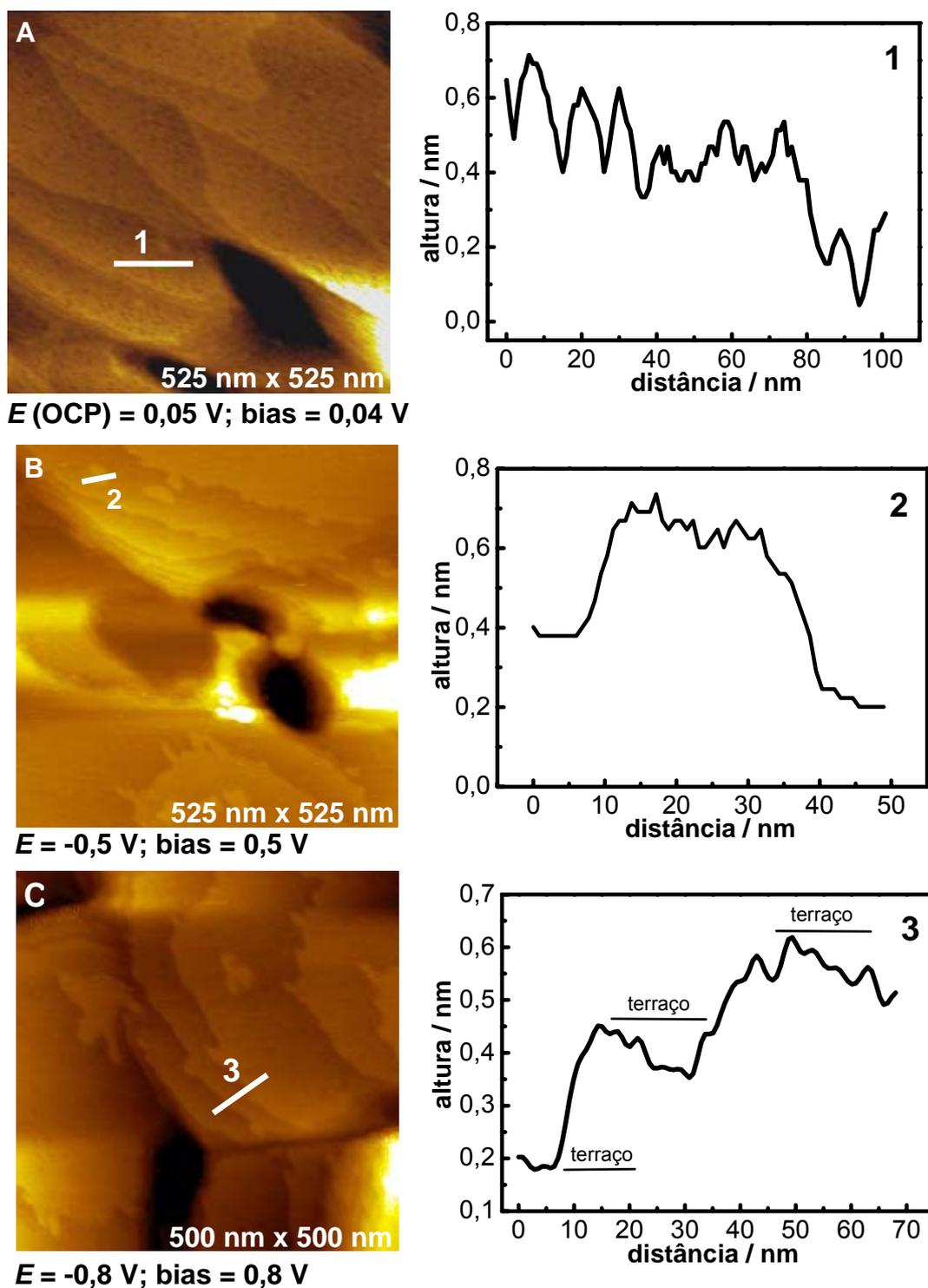


Figura 4.9 – Imagens de STM *in situ* da superfície do Au(111) em (EMIm)Tf₂N em diferentes potenciais. Diferença de potencial de tunelamento (bias) indicada nas figuras. (1), (2) e (3) são os perfis de altura indicados nas figuras.

Lin *et al.*⁹⁰ estudaram a reconstrução do Au(111) por STM *in situ* utilizando o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)BF₄], e argumentaram que o cátion EMIm⁺ seria a principal espécie a interagir com a superfície do ouro na região de potenciais negativos. Porém, no mesmo trabalho, os próprios autores relataram que o cátion EMIm⁺ se adsorve fracamente à superfície do ouro, portanto levantaram a hipótese de haver pareamento iônico de modo a trazer o ânion às proximidades da superfície, mesmo em potenciais negativos, e formar uma “multi dupla camada”. No entanto faz-se necessário um comentário: os estudos foram conduzidos em atmosfera ambiente. Sabe-se que o líquido (BMIm)BF₄ é extremamente higroscópico; assim, o trabalho em atmosfera inerte faz-se necessário para que se obtenha resultados confiáveis. Portanto deve-se levantar a hipótese de a água desempenhar certo papel na reconstrução, o que não foi discutido por aqueles autores.

4.2.1.2 – HOPG

A Figura 4.10 apresenta voltamogramas cíclicos para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf₂N. Similarmente ao ocorrido com Au(111), observa-se comportamentos distintos entre o primeiro e o segundo ciclo. Durante o primeiro ciclo, varrendo-se em direção a potenciais negativos, a redução do cátion (BMP)⁺ começa em torno de -2,5 V dado o aumento da corrente catódica. Invertendo-se a varredura, os produtos de redução do cátion são re-oxidados eletroquimicamente, como mostrados pelos picos anódicos ao redor de -2,7 V e -2,1 V. Já o segundo ciclo apresenta menores correntes catódicas ao redor de -3,0 V, com a decomposição do cátion orgânico em torno de -3,4 V. Esses resultados sugerem novamente a formação de um filme de passivação na superfície do eletrodo pela decomposição do cátion (BMP)⁺ em -2,5 V. Esta é suprimida até uma certa extensão, dado que o eletrodo está recoberto com um filme de passivação formado no primeiro ciclo. No entanto, esse filme é reduzido em potenciais mais negativos, em torno de -3,5 V.

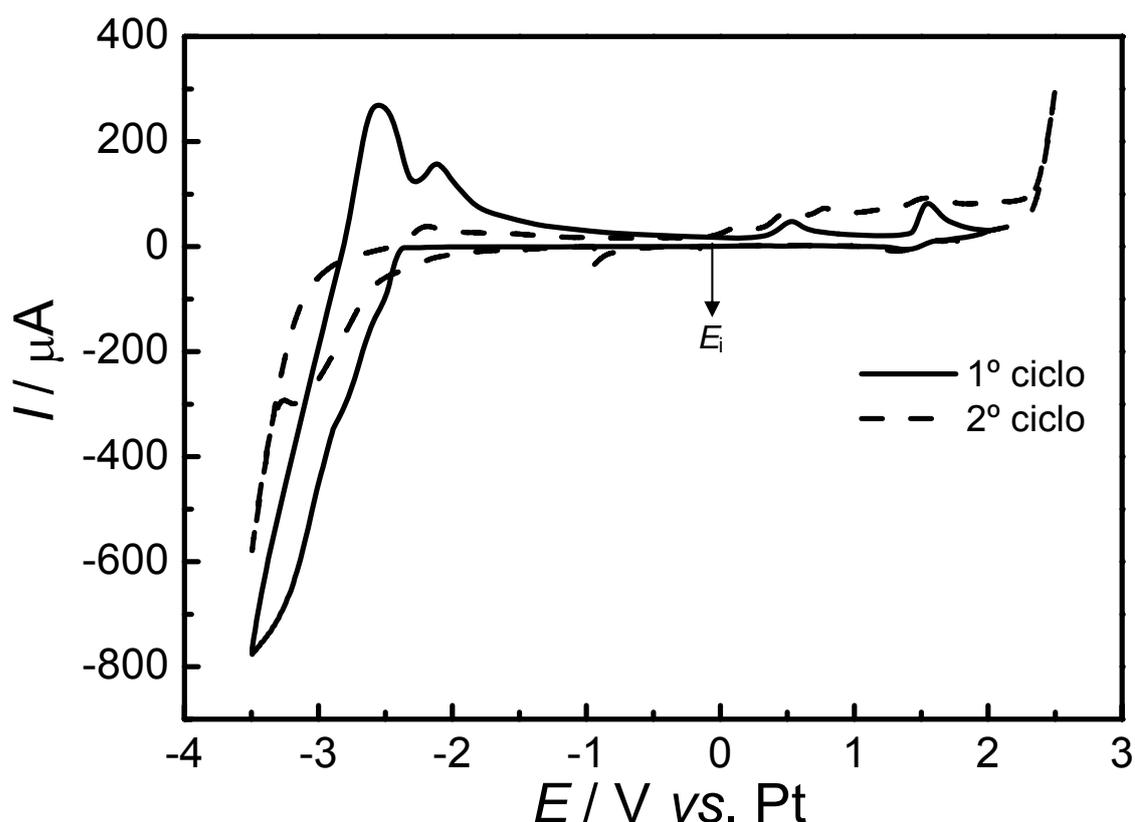


Figura 4.10 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf₂N. E_i (OCP) = -0,1 V vs. Pt. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 4.11 apresenta imagens de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP)Tf₂N no potencial de circuito aberto. Nota-se os planos basais do HOPG bem definidos [Figura 4.11(A)], de altura em torno de 4,0 Å [Figuras 4.11 (B) e (1)], o que significa um monocamada de grafite. Esse valor é um pouco maior que o relatado para a distância interplanar entre camadas de grafite em carbono pirolítico, que é de 3,35 Å^{99,100}, o que é um indicativo de que há pelo menos uma camada de líquido iônico adsorvida na superfície do HOPG. A Figura 4.12 mostra ainda que a superfície do HOPG permanece inalterada quando o potencial é deslocado para valores mais negativos.

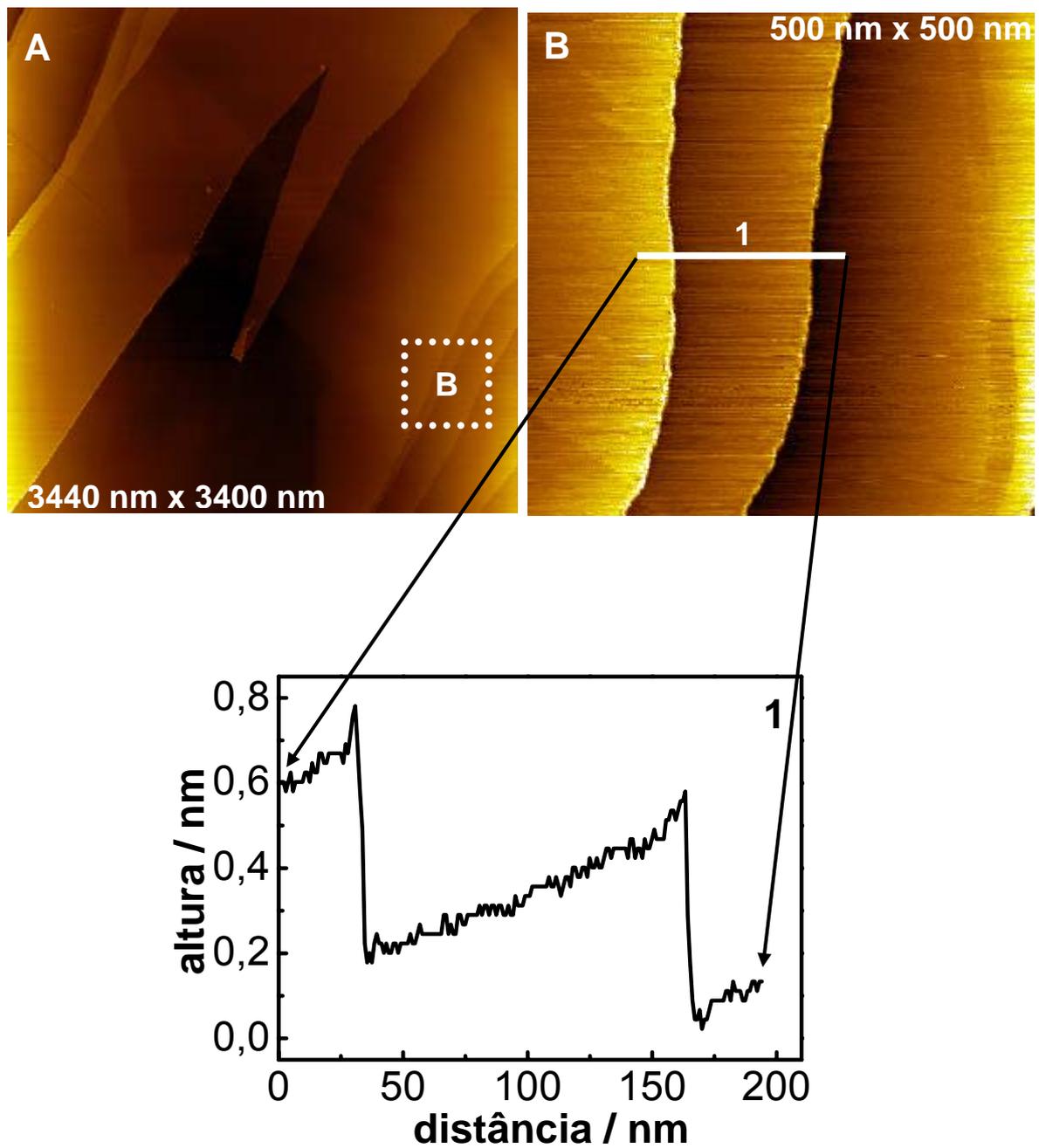


Figura 4.11 – Imagens de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP)Tf₂N. E (OCP) = -0,1 V. (1) Perfil de altura.

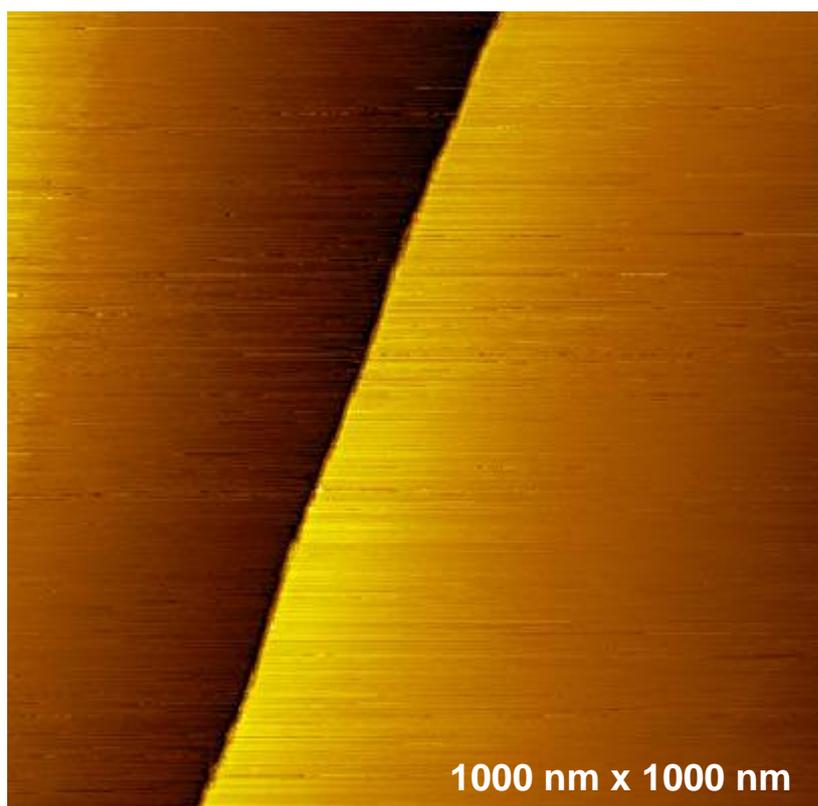


Figura 4.12 – Imagem típica de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP)Tf₂N no intervalo de potencial entre -0,1 V e -1,3 V vs. Pt.

Como o HOPG não sofre re-estruturação e a decomposição do LI ocorre em potenciais mais negativos, a superfície permanece intacta para valores de potenciais entre o OCP e -1,3 V vs. Pt. Endres e colaboradores¹⁰¹ estudaram o comportamento do HOPG para valores de potenciais mais negativos que -1,3 V vs. Pt, onde há decomposição do LI e mostraram a formação de um filme de passivação nos planos basais do HOPG devido à redução do LI.

No presente trabalho, também foi estudado o comportamento do HOPG por STM *in situ* em potenciais mais positivos que o valor de OCP e os resultados são mostrados na Figura 4.13.

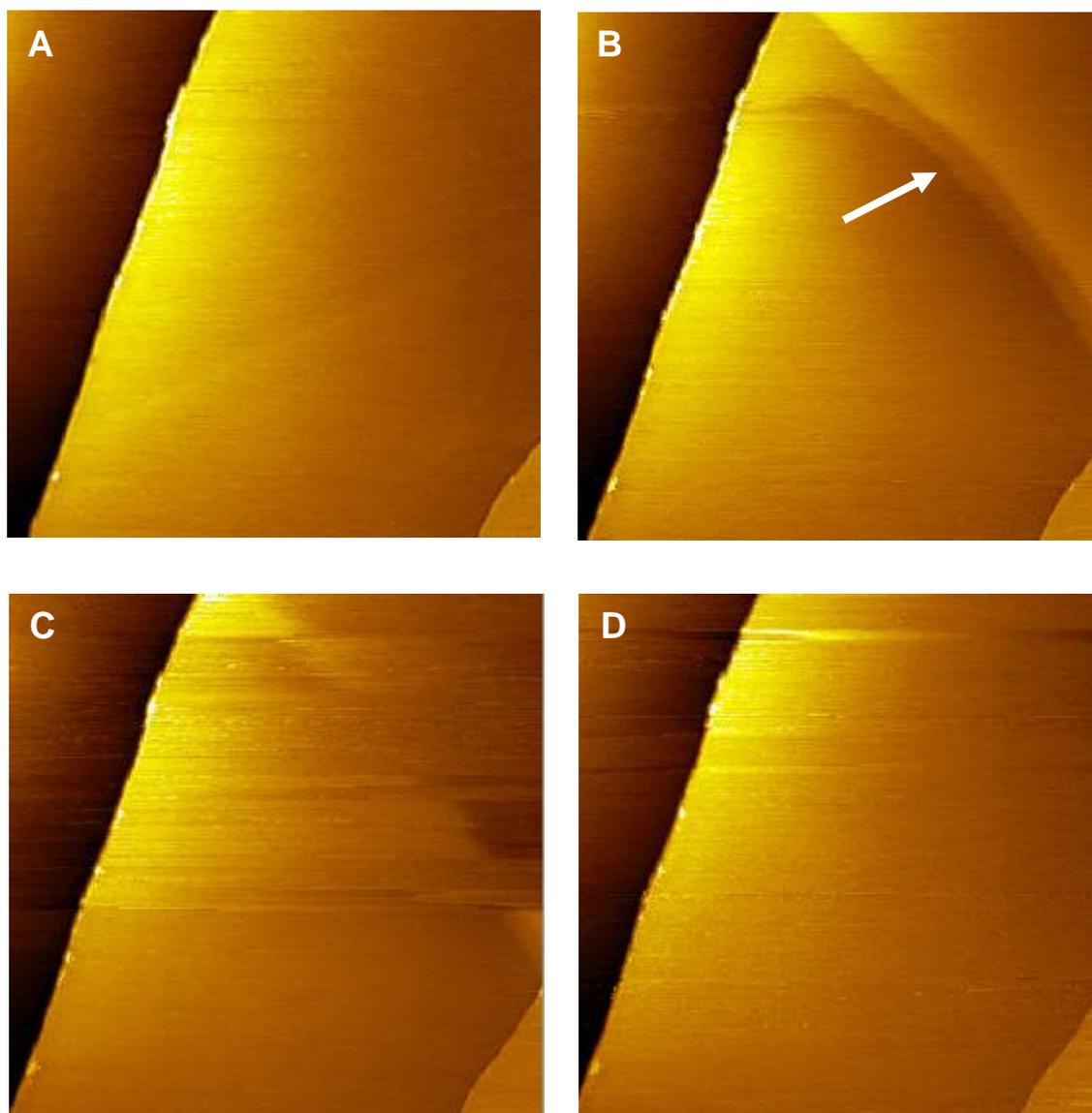


Figura 4.13 – Imagens de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP) Tf_2N em diferentes potenciais. (A) 0,8 V; (B) 1,4; (C) e (D) 1,7 V vs. Pt. Resolução: 1000 nm x 1000 nm. Tempo de aquisição de cada imagem: 5 min.

No potencial de 0,8 V [Figura 4.13 (A)] a superfície é essencialmente igual àquelas mostradas para potenciais negativos. Já no potencial de 1,4 V [Figura 4.13 (B)] observa-se a formação de um filme (indicado pela seta branca) atribuído a um filme de passivação devido à decomposição anódica do LI. Quando o potencial se torna mais positivo [Figura 4.13 (C)] esse filme começa a ocupar o plano basal, porém a resolução da imagem é perdida devido à oxidação do LI que está em curso. Se o potencial é mantido [Figura 4.13 (D)] o filme é completamente formado e a imagem adquire novamente resolução.

Se o potencial é deslocado para um valor bem mais positivo [Figura 3.14 (A)], outro filme de passivação é formado. O perfil de altura apresentado pela Figura 4.14 (B) mostra ainda que a espessura do filme de passivação é em torno de 0,6 nm. Portanto essa estrutura não advém da oxidação do HOPG, cujas monocamadas apresentam espessura de 3,35 Å.

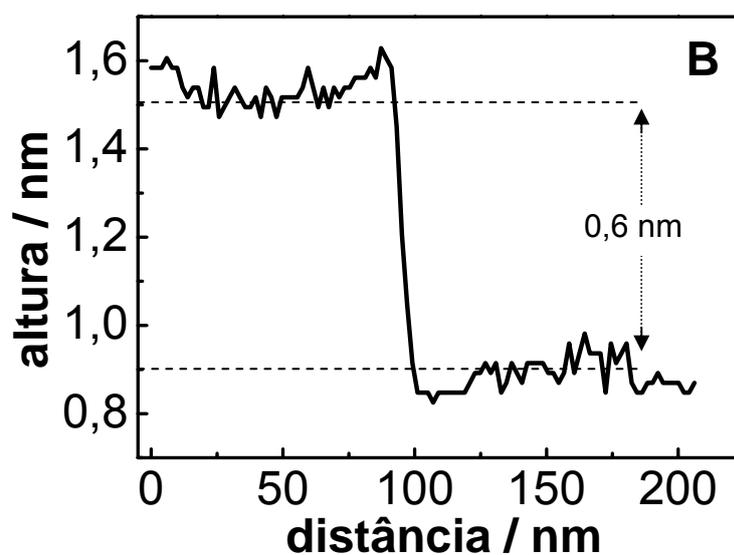
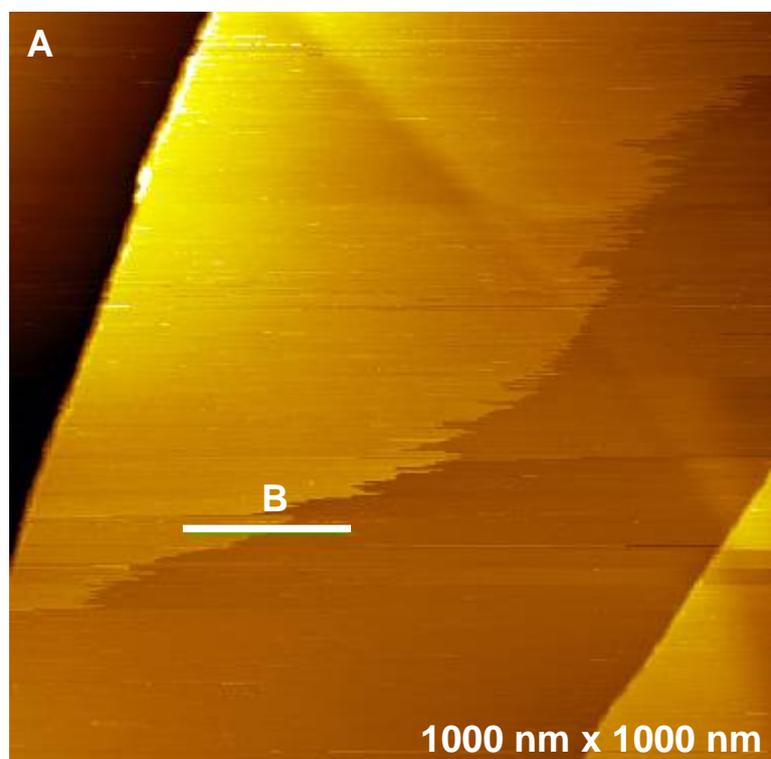


Figura 4.14 – (A) Imagem de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP)Tf₂N no potencial de 2,9 V vs. Pt. (B) perfil de altura.

Conclusões parciais

O voltamograma cíclico para o eletrodo de Au(111) no (BMP)Tf₂N puro mostrou que um filme de passivação se forma devido à redução do cátion orgânico durante o primeiro ciclo voltamétrico. Ambos LIs, (BMP)Tf₂N e (EMIm)Tf₂N, provocam uma estrutura tipo “buracos de minhoca” na superfície do Au(111) em potencial de circuito aberto, porém o cátion (BMP)⁺ se adsorve mais fortemente à superfície do Au(111) do que o cátion (EMIm)⁺, o que retardou a reestruturação do Au(111) em (BMP)Tf₂N. Já a superfície do HOPG não sofre reestruturação e permanece inerte entre os potenciais de circuito aberto (OCP) de -0,1 V e -1,3 V vs. Pt frente ao LI (BMP)Tf₂N, tendo sido possível observar seus planos basais e degraus. No entanto, foram observados filmes de passivação na superfície do HOPG quando o potencial atingiu valores mais positivos do que o OCP.

4.2.2 – Eletrodeposição de gálio sobre Au(111) utilizando o (BMP)Tf₂N

A Figura 4.15 apresenta voltamograma cíclico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹.

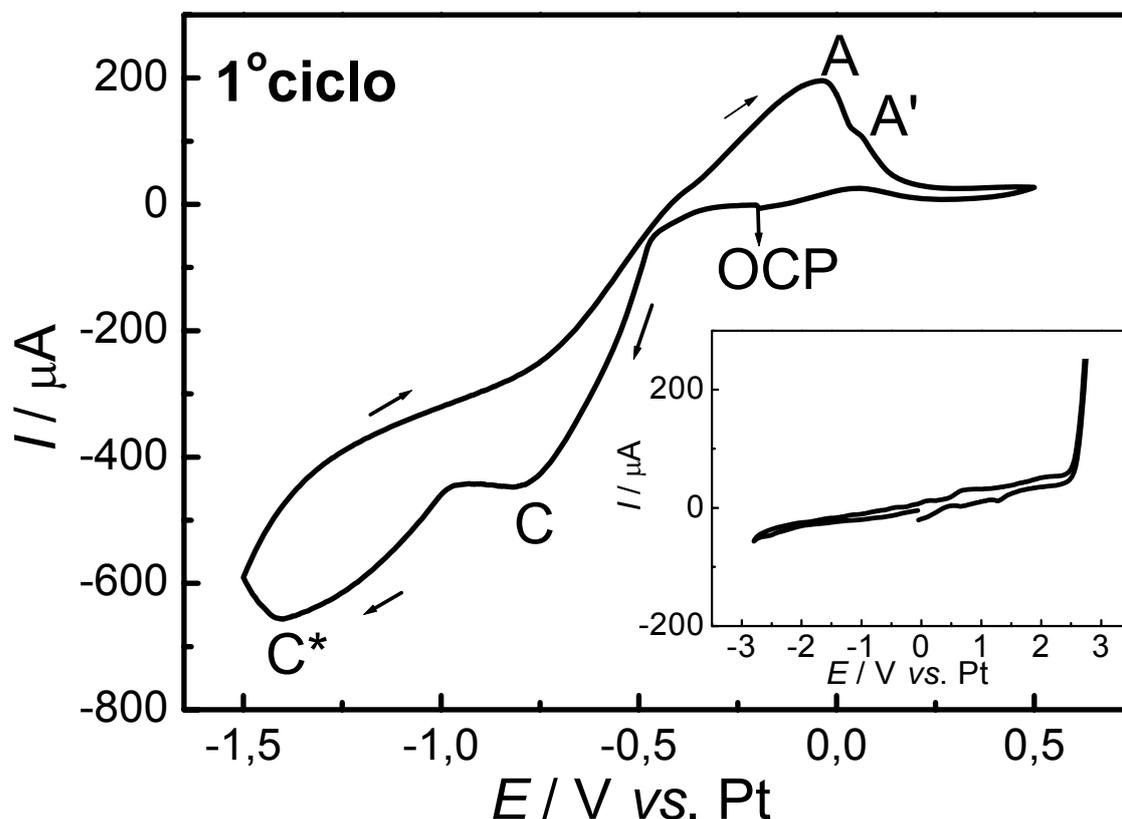


Figura 4.15 – Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E_i (OCP) = -0,2 V vs. Pt. $\nu = 10$ mV s⁻¹. Inseto: janela eletroquímica do LI puro.

Quando se adiciona GaCl₃ ao (BMP)Tf₂N, observam-se (Figura 4.15) dois processos de redução (picos C e C*) e dois processos de oxidação (picos A e A'). Iniciando a varredura no potencial de circuito aberto (OCP = -0,2 V), o primeiro processo catódico começa em torno de -0,3 V e desenvolve um pico (C) em -0,78 V, que é atribuído à deposição de gálio sobre o Au(111), e o processo em -1,40 V (pico C*) pode estar relacionado à eletrodeposição de gálio sobre a fase previamente formada. O pico C também deve estar relacionado à formação da liga Au-Ga, uma vez que sua formação é energeticamente favorável^{102,103}.

Yamanaka e Ino¹⁰⁴ relataram que acima do recobrimento crítico de uma monocamada de Ga sobre Au, a liga Au-Ga é formada. Durante a varredura reversa os picos A e A' são atribuídos às dissoluções do depósito de gálio e da liga, respectivamente. É importante dizer que o eletrodepósito não é totalmente dissolvido durante a varredura reversa, o que pode ser notado até mesmo a olho nú. O voltamograma cíclico da Figura 4.16 mostra que apenas um pico de redução se desenvolveu durante o segundo ciclo, uma vez que a superfície do Au(111) está fortemente alterada pelo eletrodepósito. Em ciclos posteriores apenas um pico de redução foi observado.

Em trabalhos na literatura, a eletrodeposição de gálio sobre tungstênio utilizando líquidos iônicos baseados em cloroaluminatos¹⁰⁵ e sobre carbono vítreo usando (EMIm)Tf₂N¹⁰⁶ ocorreu em apenas um processo de redução. No caso do presente trabalho, dois processos de redução são observados durante o primeiro ciclo devido à forte interação entre ouro e gálio.

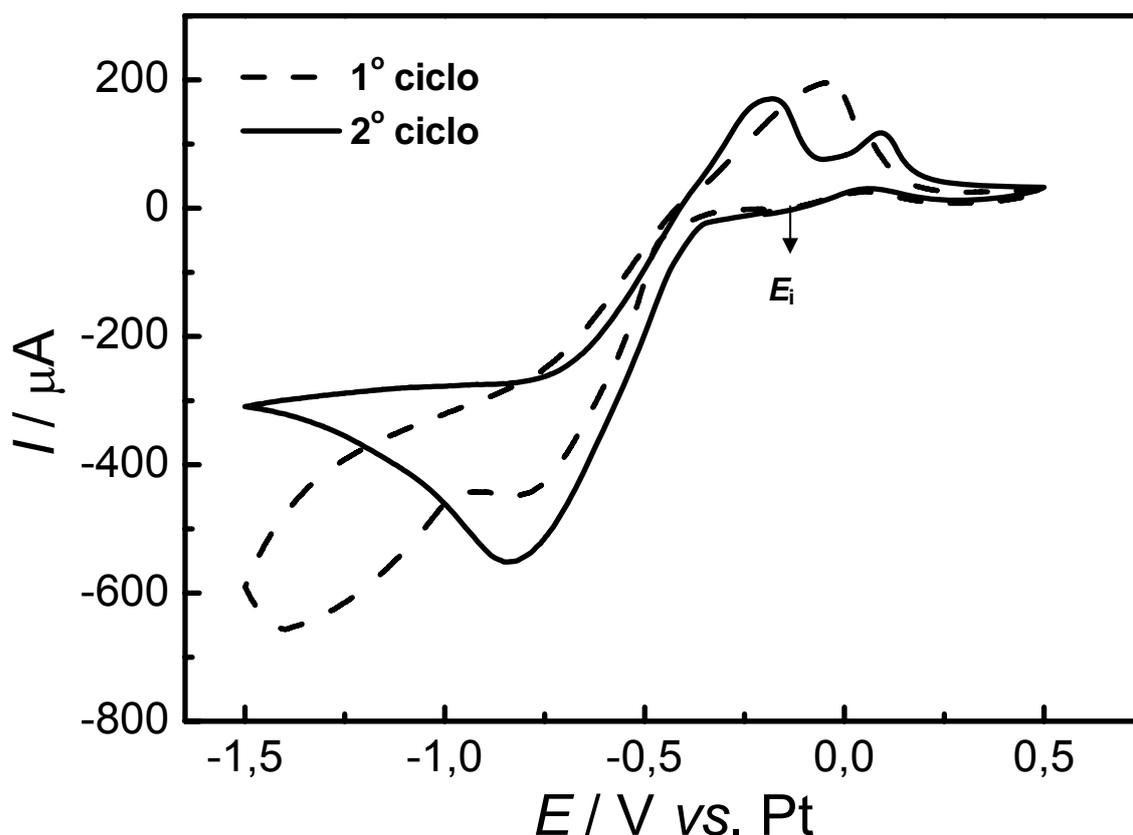


Figura 4.16 – Voltamogramas cíclicos para eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E_i (OCP)= 0,2 V vs. Pt. $\nu = 10$ mV s⁻¹.

Esse mesmo comportamento foi observado por Mann *et al.*⁹⁶ quando estudaram a deposição de Ga sobre Au(111) usando um LI baseado em cloroaluminato. É importante ressaltar que o pico C na Figura 4.15 não é resultado da redução de Ga(III) a Ga(I). No voltamograma da Figura 4.17, varreu-se o potencial até -0,95 V (região do pico C) e durante a varredura reversa observou-se um entrelaçamento (*cross over*) entre as correntes catódicas de ida e de volta, o que caracteriza um processo de nucleação de gálio sobre a superfície do Au(111)¹⁰⁷. Portanto, o voltamograma cíclico da Figura 4.17 mostra que a redução referente ao pico C relaciona-se a um processo de formação de uma nova fase, e não à redução de Ga(III) a Ga(I). Observaram-se ainda três processos de oxidação, que podem estar relacionados às dissoluções de gálio metálico e de diferentes fases da liga Au-Ga. Conduziu-se uma eletrólise por 30 min no potencial de -0,9 V e a analisou-se o eletrodo de Au(111) por MEV e EDX, como mostra a Figura 4.18.

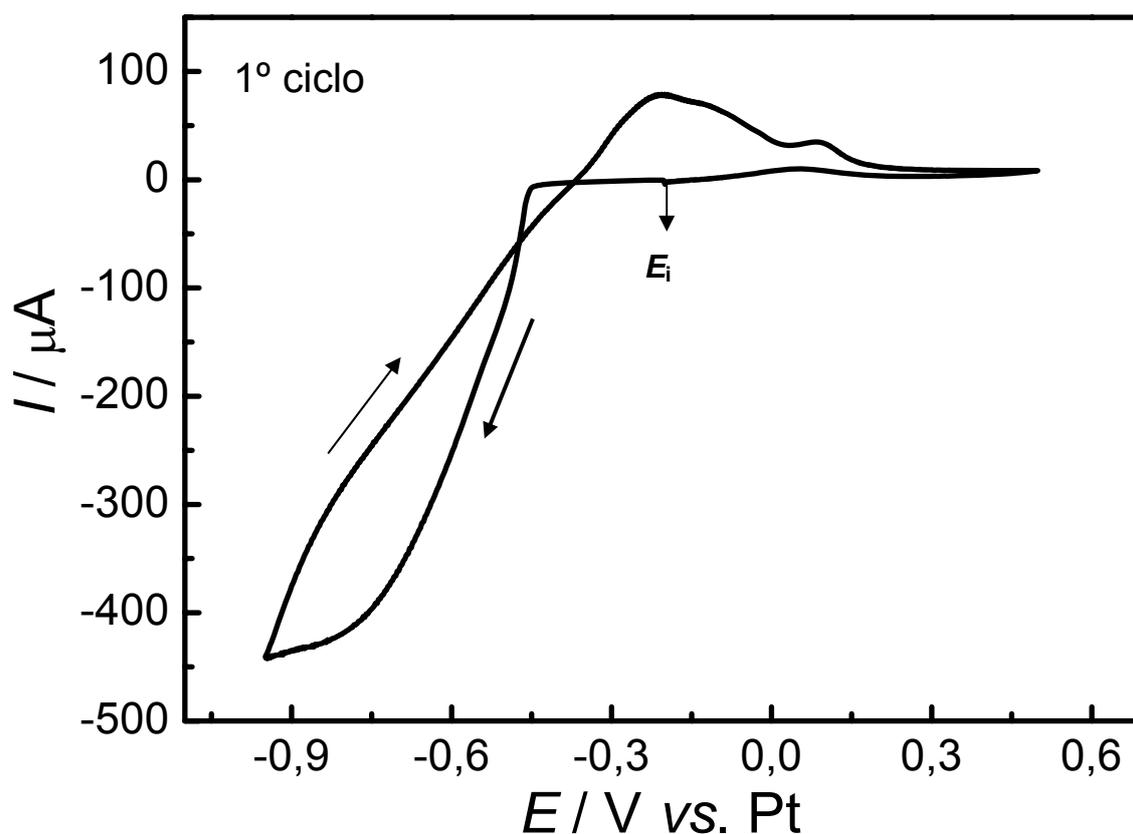


Figura 4.17 - Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. E_i (OCP)= 0,2 V vs. Pt. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

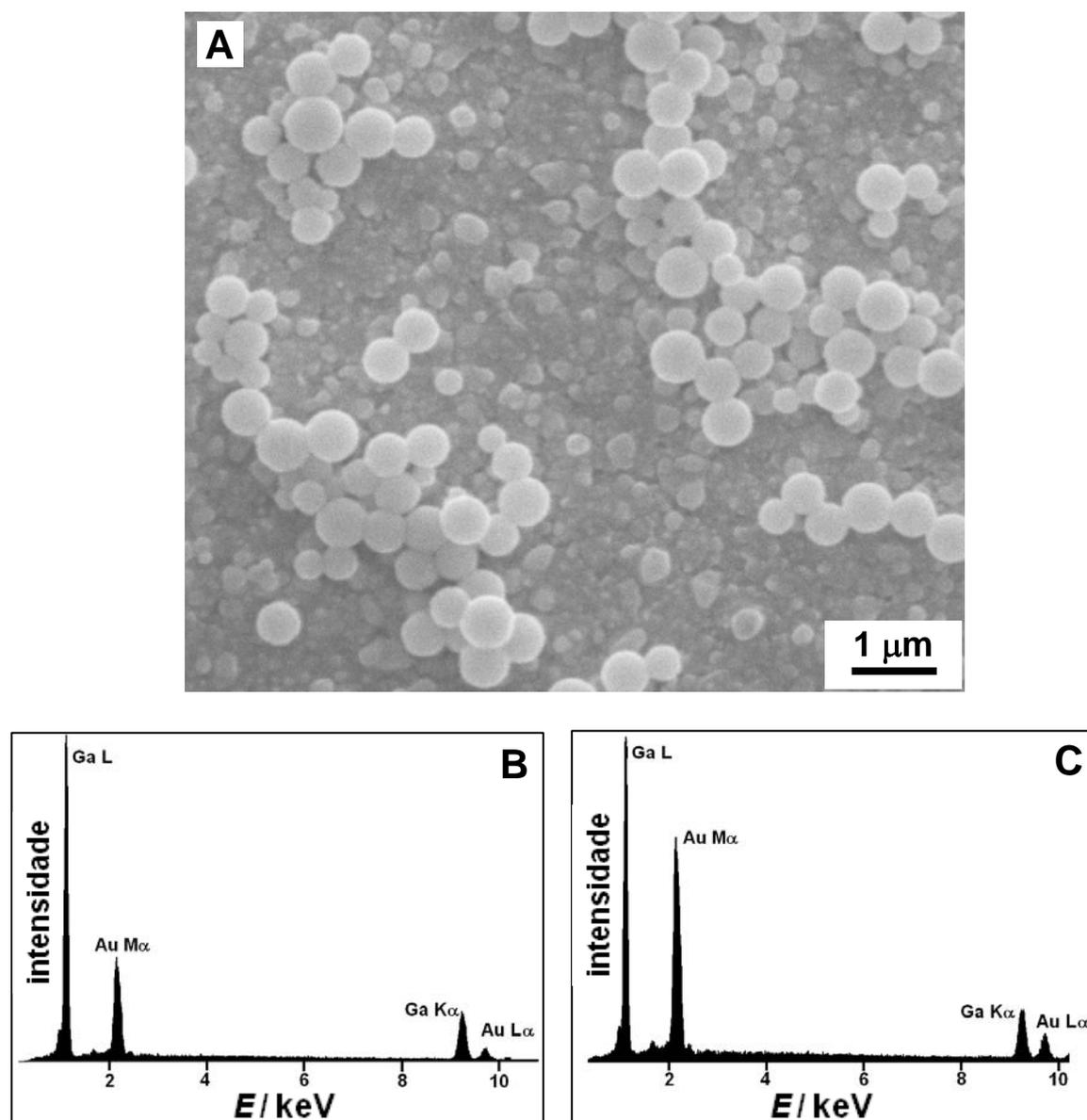


Figura 4.18 – (A) Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre Au(111) obtido em $-0,9$ V por 30 min em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N}$ contendo GaCl_3 $0,5$ mol L^{-1} . (B) Espectro de EDX de uma única esfera e; (C) Espectro de EDX da região inteira.

Como observado na micrografia da Figura 4.18 (A), a superfície é densamente recoberta por gálio com cristalitos esféricos de 100 nm a 700 nm de diâmetro. É importante mencionar que os experimentos foram conduzidos a 25 °C, que é próximo à temperatura de fusão do Ga ($29,8$ °C). Portanto, a forma esférica adquirida pelo eletrodepósito advém da tendência à minimização da energia superficial. A formação das esferas pode também ter ocorrido durante o experimento de MEV, uma vez que foi conduzido *ex situ* e a oxidação superficial pode ter evitado que o gálio molhasse a superfície. Outra possibilidade é que

camadas de solvatação do líquido iônico sobre o eletropósito tenham evitado o coalescimento das esferas. Os espectros de EDX de uma única esfera [Figura 4.18 (B)] bem como da região inteira [Figura 4.18 (C)] mostraram que o eletrodepósito é constituído por gálio. Observou-se também linhas espectrais referentes ao ouro, o que pode ser um indicativo de formação da liga Au-Ga. Outra possibilidade para explicar o sinal do ouro nos espectros é que o EDX não é uma técnica de análise superficial, portanto linhas referentes ao substrato de ouro podem também ser observadas dada a alta energia dos raios X.

Gálio também pode ser depositado em potenciais menos negativos, como mostrado pela micrografia de MEV da Figura 4.19.

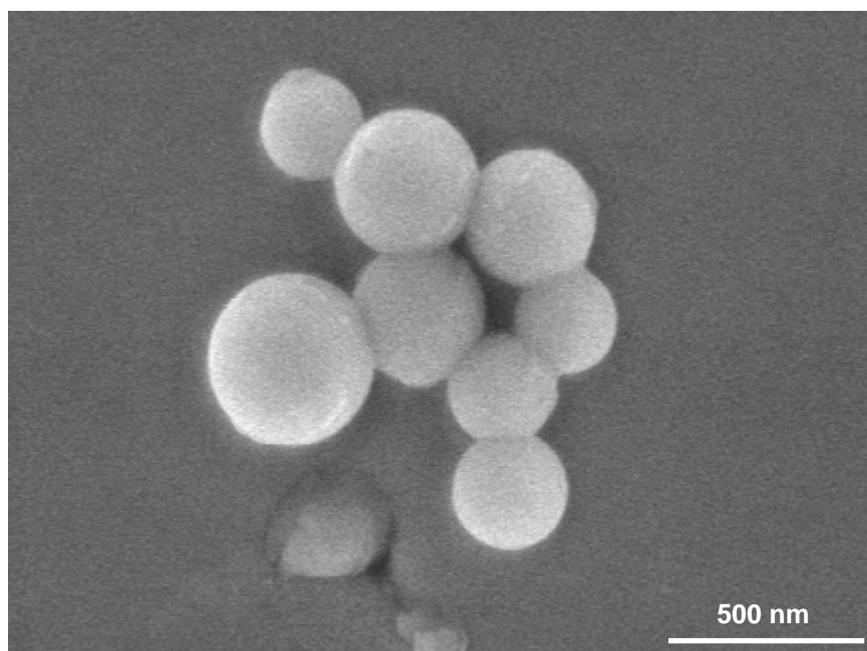


Figura 4.19 – Esferas de Ga sobre Au(111) eletrodepositadas em -0,6 V por 1 min em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹.

Para confirmar que apenas gálio se deposita em potenciais mais negativos, como, por exemplo, em torno do potencial do pico C* da Figura 4.15, promoveu-se uma eletrólise em -1,5 V por 1 h e o eletrodo de Au(111) foi analisado po MEV e EDX (Figura 4.20).

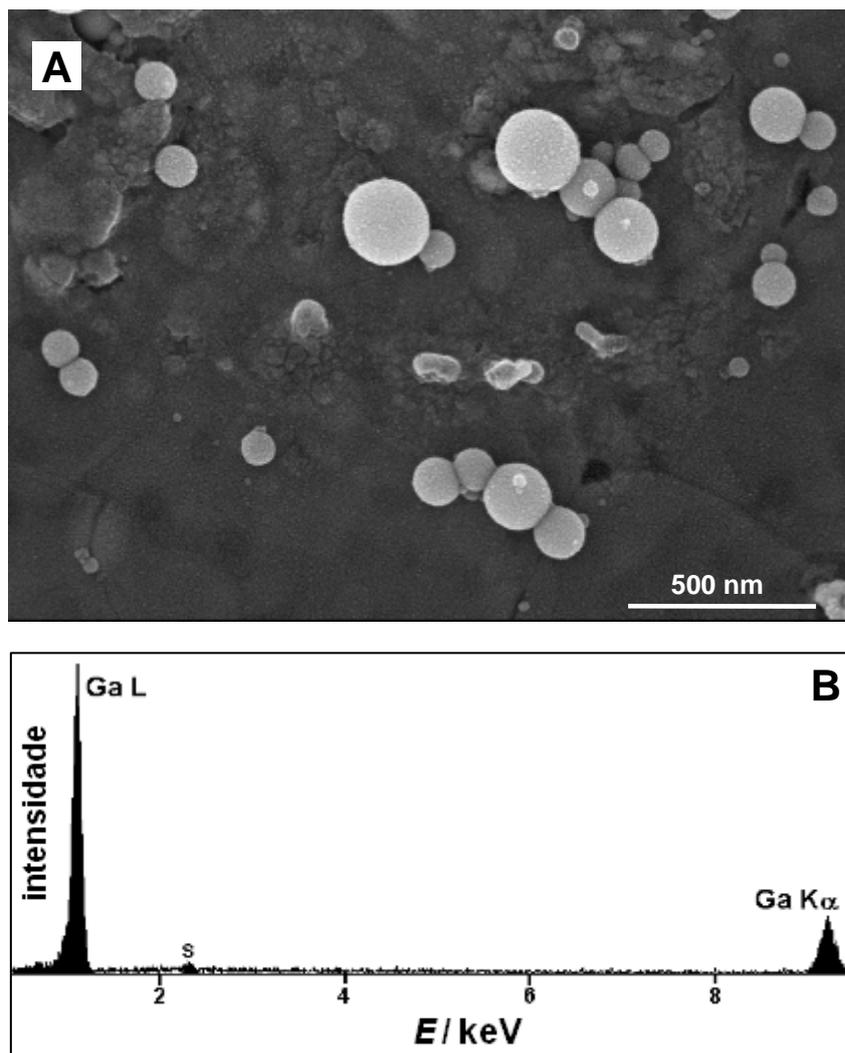


Figura 4.20 – (A) Micrografia de MEV do eletrodepósito de gálio sobre Au(111) obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. (B) Espectro de EDX deste eletrodepósito.

Novamente a superfície foi densamente recoberta pelo depósito de gálio e as esferas apresentam diâmetro na faixa 40 – 220 nm, como mostra a Figura 4.20 (A). Percebe-se também uma estrutura mais compacta abaixo das esferas, que é o eletrodepósito de gálio em contato direto com o Au(111). O pequeno pico de enxofre no espectro da Figura 4.20 (B) advém de resíduos do líquido iônico.

Para estimar a espessura do filme de gálio, utilizou-se a técnica de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), seguida por perfilometria, e os resultados são mostrados na Figura 4.21.

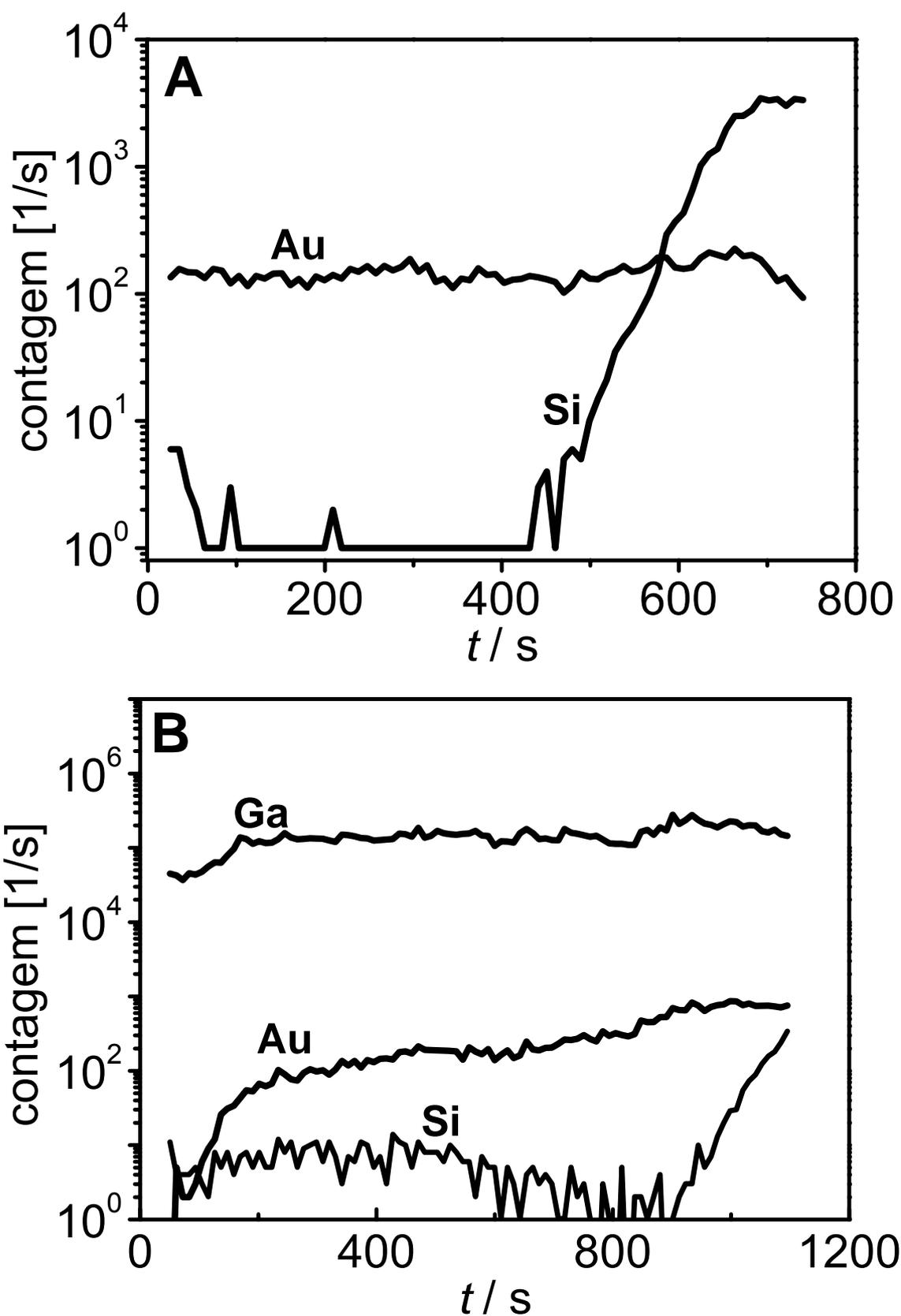


Figura 4.21 – Perfil da quantidade de átomos obtido por SIMS para eletrodos de Au(111) sem (A) e com (B) eletrodeposição de gálio obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹.

SIMS consiste no bombardeamento da superfície com um feixe de íons primários (no caso O^+) seguida de análise por espectrometria de massa dos íons secundários emitidos. Na Figura 4.21 (A) o eletrodo de Au(111) (sem eletrodepósito), que era uma placa de mica recoberta por uma fina camada de ouro, foi bombardeado até que se observasse sinal relativo ao silício. Isso significa que a camada de ouro sobre a mica havia sido retirada e a profundidade da cratera formada foi medida por perfilometria, obtendo-se, assim, a espessura da camada de ouro que foi de 200 nm. Na Figura 4.21 (B), bombardeou-se o eletrodepósito de gálio até que o sinal do silício fosse observado e, pelo mesmo método de perfilometria, a espessura do filme gálio+ouro foi determinada como de 240 nm. Subtraindo-se esses dois valores, chega-se ao valor de 40 nm para o filme de gálio. Porém, cabe ressaltar que este valor está subestimado, pois durante a medida perfilométrica observou-se que a ponta do perfilômetro riscou o eletrodepósito de gálio. Portanto, a espessura do depósito é de no mínimo 40 nm.

Como apresentado anteriormente no estudo do comportamento do eletrodo de Au(111) em (BMP) Tf_2N puro, o líquido mostrou-se extremamente puro e inerte na faixa de potencial estudada. O único processo superficial observado foi a reconstrução do eletrodo de Au(111). Ao adicionar-se $GaCl_3$ ao LI, a superfície do Au(111) torna-se como as apresentadas na Figura 4.22 em potencial de circuito aberto.

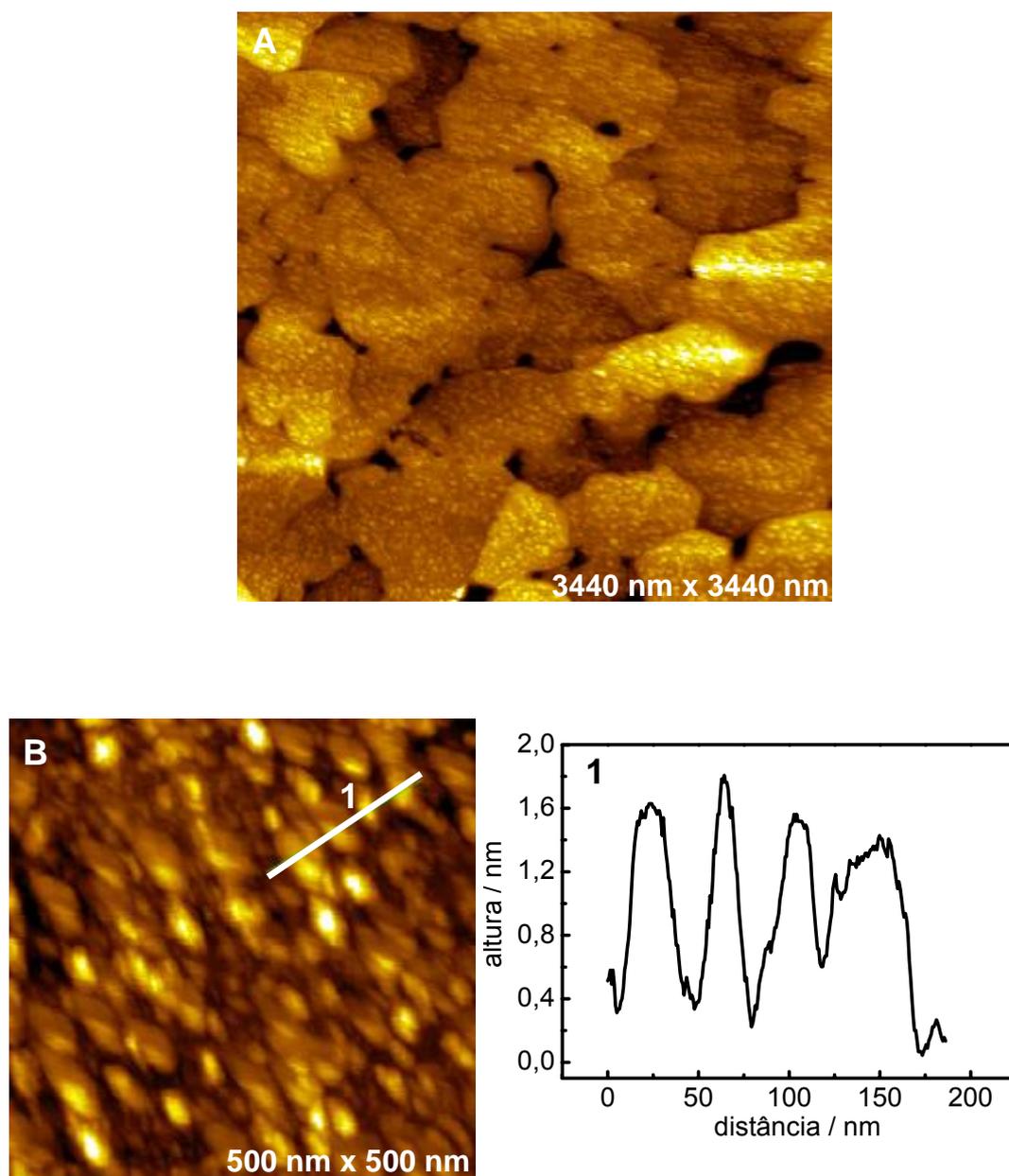


Figura 4.22 - Imagens de STM *in situ* em diferentes ampliações do Au(111) em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N} + \text{GaCl}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $E(\text{OCP}) = -0,14 \text{ V}$; diferença de potencial de tunelamento (bias) = $0,4 \text{ V}$.

A aquisição da Figura 4.22 foi conduzida da seguinte forma: conectou-se o potenciostato ao cilindro de aço inoxidável que continha a cabeça do STM e a célula eletroquímica. Mediu-se o potencial de circuito aberto e, por conseguinte, polarizou-se a célula eletroquímica neste potencial. Após, iniciou-se o processo de aproximação da ponta ao substrato, durante o qual o eletrodo de Au(111) permaneceu polarizado no potencial de circuito aberto. Prontamente observou-se uma superfície totalmente diferente da do ouro. Como visto nas Figuras 4.22 (A) e (B) existe um depósito que recobre uniformemente o substrato e apresenta estruturas com altura em torno de 1 nm, [Figura 4.22 (1)]. A natureza desse depósito (condutor, semi-condutor ou isolante) foi estudada por espectroscopia de tunelamento *in situ* e o resultado é mostrado na Figura 4.23.

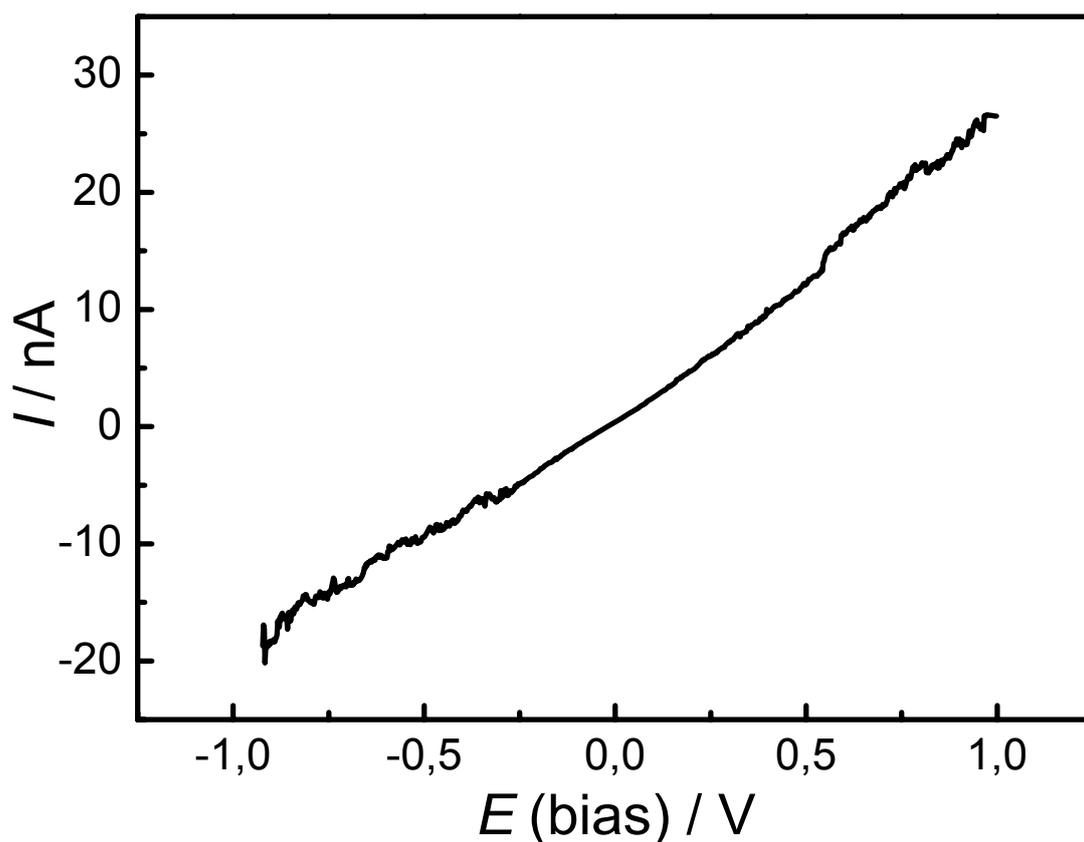


Figura 4.23 – Espectro de tunelamento *in situ* do depósito formado sobre Au(111) apresentado na Figura 4.22 (B).

A espectroscopia de tunelamento funciona da seguinte maneira: posiciona-se a ponta no local de interesse da amostra e registra-se a variação da corrente de tunelamento em função da diferença de potencial de tunelamento [$E(\text{bias})$], o que permite obter informações diretas sobre a densidade de estados (DOS) eletrônicos da superfície da amostra. Se o material de estudo for um semicondutor, por exemplo, a DOS é zero na região de banda proibida (“band gap”) e, portanto, a corrente resultante também é nula. No caso da Figura 4.23, observa-se que a corrente variou linearmente com o potencial aplicado e em nenhum ponto ela foi nula, o que é um comportamento típico de um material metálico⁸⁴. Portanto exclui-se a possibilidade de formação de um filme de passivação (a corrente seria nula para todos os valores de potencial) ou um material semicondutor.

No entanto, se durante a aproximação da ponta a célula eletroquímica permanece desligada (não foi polarizada no potencial de circuito aberto), a superfície do ouro se torna como aquela apresentada na Figura 4.24.

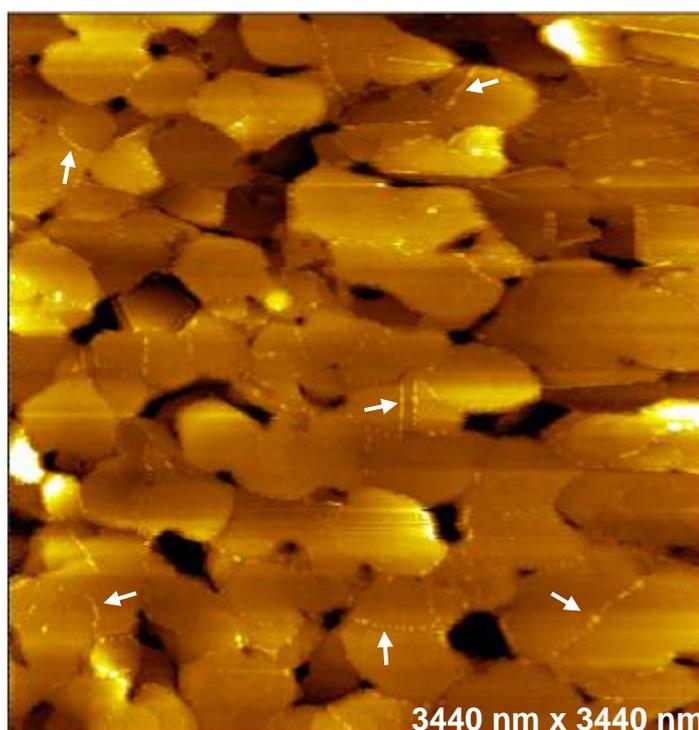


Figura 4.24 – Imagem de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol l⁻¹. $E_i = -0,14$ V; diferença de potencial de tunelamento (bias) = 0,4 V. As setas indicam diferentes estruturas que apareceram ao longo dos degraus.

Diferentemente do depósito da Figura 4.22, o depósito parece agora não recobrir toda a superfície, mas sim preferencialmente ao longo dos degraus entre terraços na superfície do Au(111). Isso sugere que esse processo de deposição ocorre até um determinado ponto e cessa porque não há força motriz aplicada (a célula eletroquímica está desligada). No entanto, se a célula está ligada, o processo continua e avança por toda a superfície, como observado na Figura 4.22. As estruturas observadas na Figura 4.24 apresentam altura entre 0,4 nm e 3 nm, como mostrado na Figura 4.25. Nos terraços observa-se uma fina camada de depósito que deve ser constituída de uma ou duas monocamadas, pois o formato dos terraços ainda pode ser reconhecido. Observando-se o voltamograma da Figura 4.15, percebe-se que o potencial necessário para a deposição de gálio é somente 150 mV mais negativo que o OCP, que evidencia a forte interação entre ouro e gálio. Ademais, ainda é uma questão em aberto como o GaCl_3 se dissolve no líquido iônico e qual espécie é eletroativa.

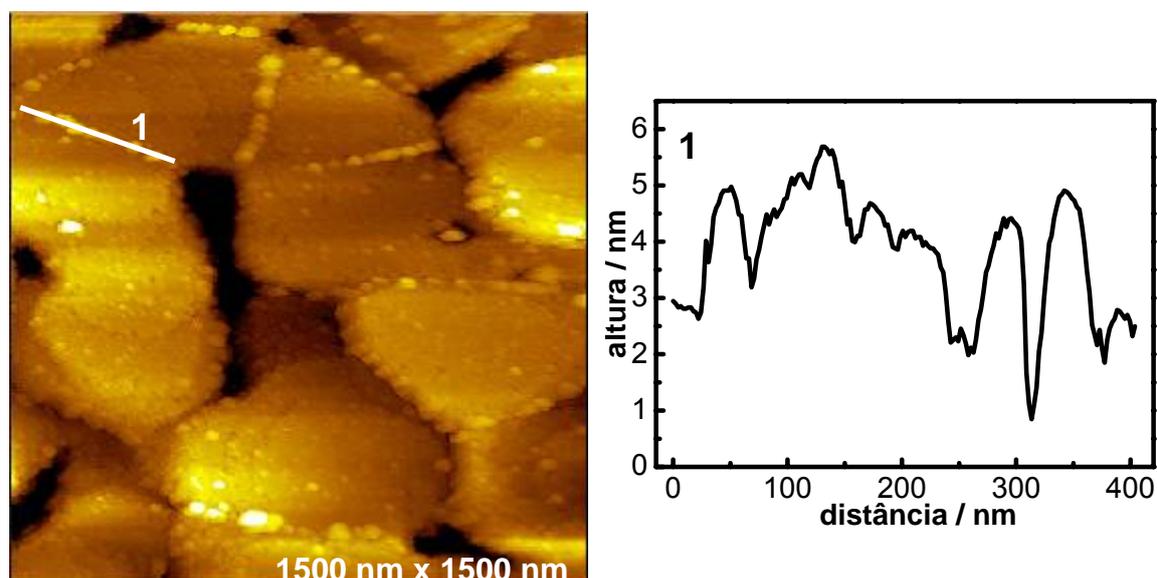


Figura 4.25 – Imagem de STM *in situ* do Au(111) em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N} + \text{GaCl}_3$ 0,5 mol L^{-1} . E_i (OCP) = -0,14 V. (1) Perfil de altura.

As estruturas que aparecem preferencialmente ao longo dos degraus e a fina camada de eletrodepósito nos terraços do Au(111) são atribuídas ao processo de deposição “electroless” de gálio, ou seja, sem passagem de corrente. Vários trabalhos sobre este processo de deposição em meio aquoso têm sido relatados na literatura¹⁰⁸⁻¹¹³. Por definição, ele não requer potencial externo e os metais são predominantemente depositados ao longo dos degraus na superfície dos substratos como consequência da densidade eletrônica superficial não uniforme em tais estruturas¹¹⁴. Abbott *et al.*¹¹⁵ relataram a deposição “electroless” de Ag sobre Cu usando um solvente eutético não aquoso baseado em cloreto de colina. A análise dos potenciais de redução mostrou que enquanto Ag^+ se reduz a Ag, Cu se oxida a Cu^+ . Analogamente, pode ter ocorrido a oxidação do Au durante a deposição de Ga, o que, em princípio, pode parecer surpreendente. No entanto, a solvatação de íons em líquidos iônicos é totalmente diferente da que ocorre em meio aquoso. Portanto, pode-se esperar que GaCl_3 oxide Au na região interfacial. Outra evidência da mudança da natureza do eletrodo foi a variação do potencial de circuito aberto com o tempo (Figura 4.26), o que indicou a mudança da concentração superficial das espécies eletroativas com o tempo.

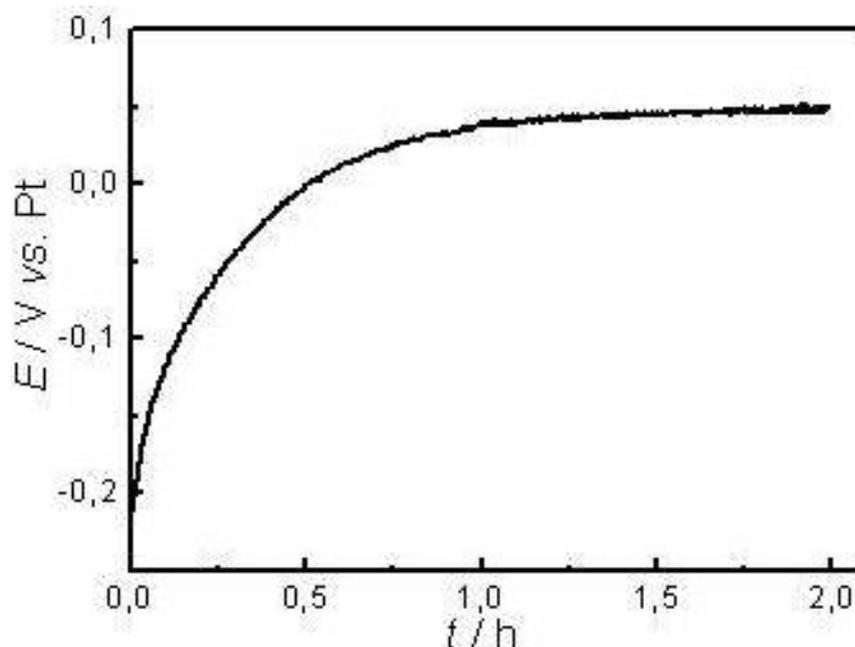


Figura 4.26 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para o eletrodo de Au(111) em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N} + \text{GaCl}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

No trabalho de Mann *et al.*⁹⁶, Ga foi depositado em Au(111) usando um LI baseado em cloroaluminato e nenhum depósito em OCP foi relatado. A Figura 4.27 apresenta imagens de STM *in situ* do substrato de Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹ obtidas em potenciais mais negativos.

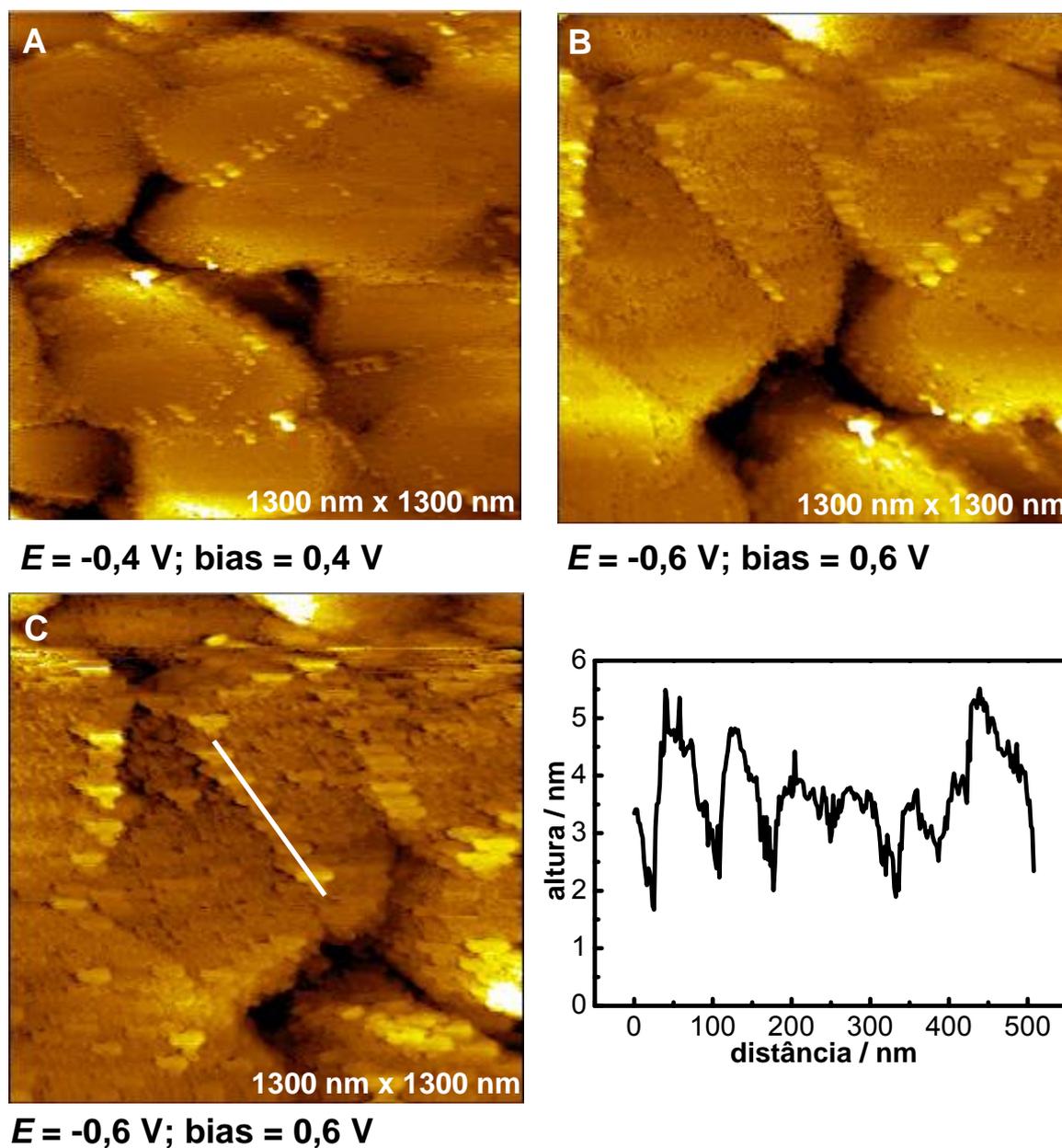
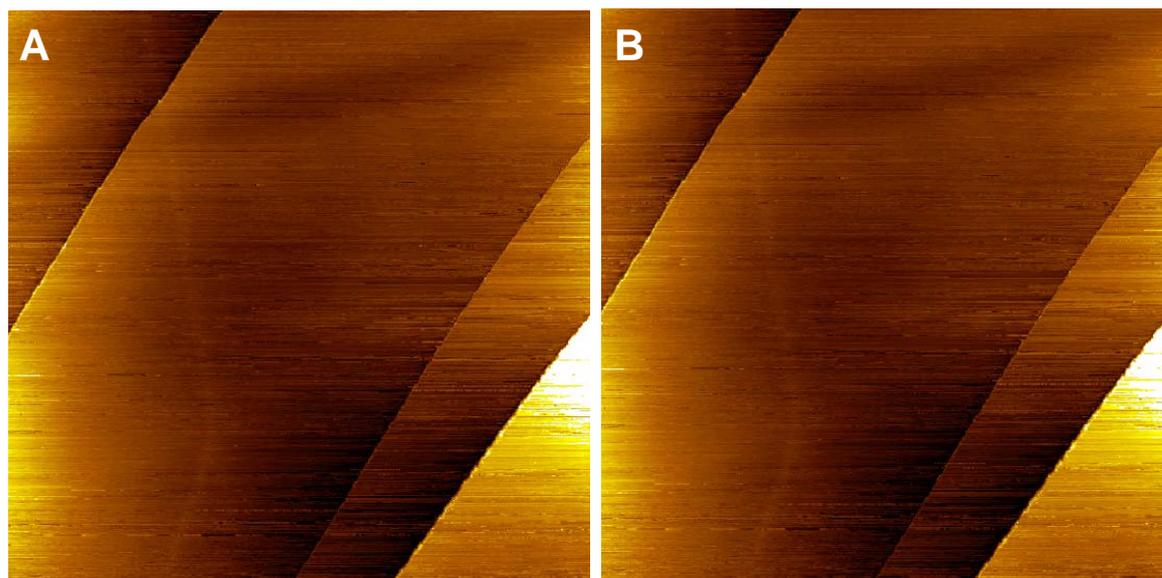


Figura 4.27 – Imagens de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹ em potenciais mais negativos do que o OCP.

Na Figura 4.27 (A) a estrutura do depósito nos terraços muda devido ao início da deposição de gálio. No potencial de $-0,6$ V o depósito se torna mais rugoso e as estruturas ao longo dos degraus começam a se fundir lateralmente, como visto na Figura 4.27 (A). Se o potencial é mantido em $-0,6$ V [Figura 4.27 (C)], ocorre deposição massiva de gálio e os terraços são dificilmente reconhecidos. Como mencionado anteriormente na discussão da Figura 4.20, o eletrodepósito embaixo das esferas é compacto e contínuo. Esse tipo de estrutura deve se formar inicialmente nos terraços do Au(111), enquanto que os degraus devem propiciar a formação das esferas, uma vez que essas últimas estruturas já estão presente no substrato mesmo em OCP e somente se aglomeram e crescem com a imposição de potenciais mais negativos.

Outra evidência da forte interação entra Ga e Au é que não se observou esse depósito no OCP quando trabalhou-se com HOPG. Para que a deposição “electroless” ocorra, é necessário também que a superfície exiba propriedades catalíticas, além da capacidade de reduzir dos redutores em solução. A Figura 4.28 apresenta imagens de STM *in situ* da superfície do HOPG em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ $0,5$ mol L⁻¹. Ao contrário do que ocorreu com o Au(111) quando se adicionou GaCl₃ ao LI, a superfície continuou inalterada [Figura 4.28 (A)] no potencial de circuito aberto (OCP = $-0,1$ V) e os planos basais são ainda perfeitamente perceptíveis. Esse resultado reforça a idéia de que o gálio se deposita no eletrodo de ouro via “electroless”. A superfície não se altera mesmo para potenciais mais negativos [Figura (4.28 (B))]. É necessário dizer que já ocorre deposição de gálio em HOPG no potencial de $-0,8$ V (o voltamograma será mostrado depois), porém não se observam modificações na superfície do eletrodo nesse potencial, pois a ponta deve retirar mecanicamente o eletrodepósito do substrato.



$E = (\text{OCP}) -0,1 \text{ V}; \text{bias} = 0,2 \text{ V}$

$E = -0,8 \text{ V}; \text{bias} = 1,0 \text{ V}$

Figura 4.28 - Imagens de STM *in situ* do HOPG em (BMP) Tf_2N contendo GaCl_3 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ em diferentes potenciais. Resolução das imagens : $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$.

Conclusões parciais

O voltamograma para deposição de gálio sobre Au(111) envolve dois processos de redução, atribuídos à formação da liga Au-Ga e à redução massiva de Ga, respectivamente, e duas ondas de oxidação, referentes às dissoluções de gálio “bulk” e da liga, respectivamente. A espessura do filme de gálio obtido em $-1,5 \text{ V}$ por 1 h foi estimada em no mínimo 40 nm. As imagens de STM *in situ* mostraram que já existe uma fina camada de gálio no OCP, atribuído possivelmente ao processo de deposição “electroless”. A natureza metálica do depósito foi confirmada pela espectroscopia de tunelamento. As imagens de STM *in situ* ainda mostraram que o eletrodepósito cresce para valores de potencial mais negativos.

4.2.3 – Eletrodeposição de gálio sobre HOPG em (BMP)Tf₂N

Ao introduzir-se GaCl₃ no líquido iônico (BMP)Tf₂N, o voltamograma do eletrodo de HOPG adquire o formato do da Figura 4.29. Diferentemente do que ocorreu com o voltamograma para a deposição de gálio sobre Au(111), o voltamograma para a deposição de gálio em HOPG apresentou apenas um pico catódico em -1,4 V e um pico relativo à dissolução do gálio em 0,25 V. Isso é mais um indício de que a liga Au-Ga foi possivelmente formada quando se depositou gálio sobre Au(111). O entrelaçamento das correntes catódicas de ida e volta revela o processo de nucleação de gálio sobre HOPG. Para se obter mais informações sobre o processo de deposição na faixa de potenciais do pico voltamétrico da Figura 4.29, transientes potenciostáticos foram obtidos em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol l⁻¹ e os resultados são mostrados na Figura 4.30.

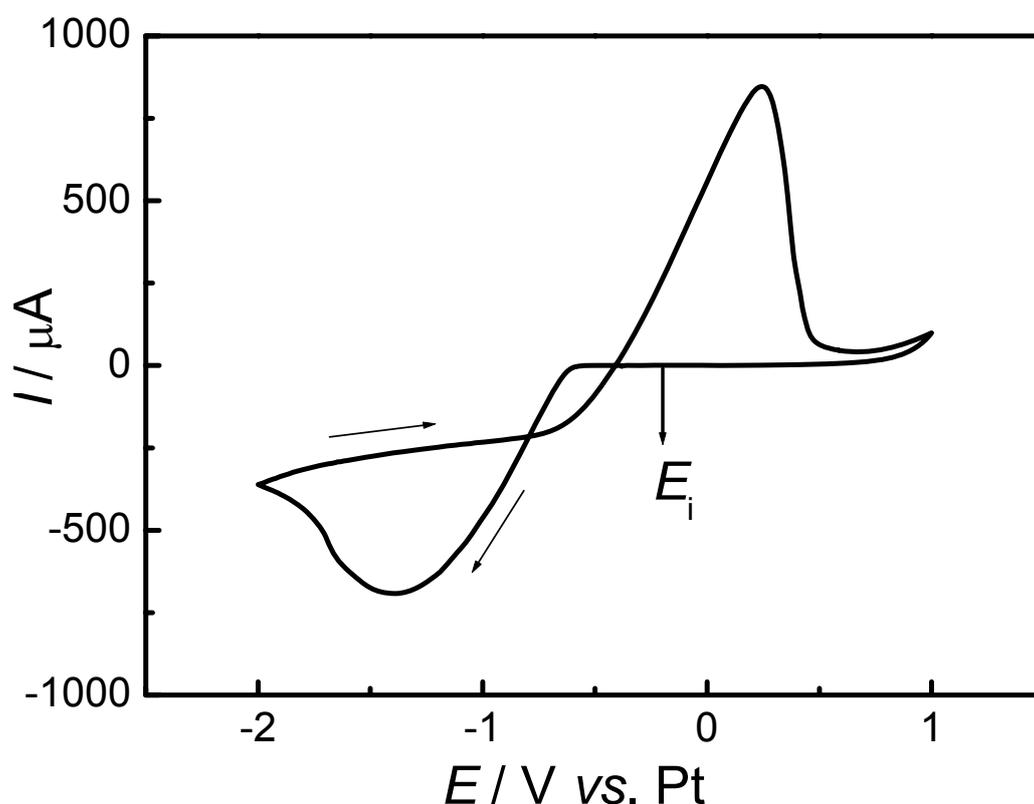


Figura 4.29 - Voltamograma cíclico para eletrodo de HOPG em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

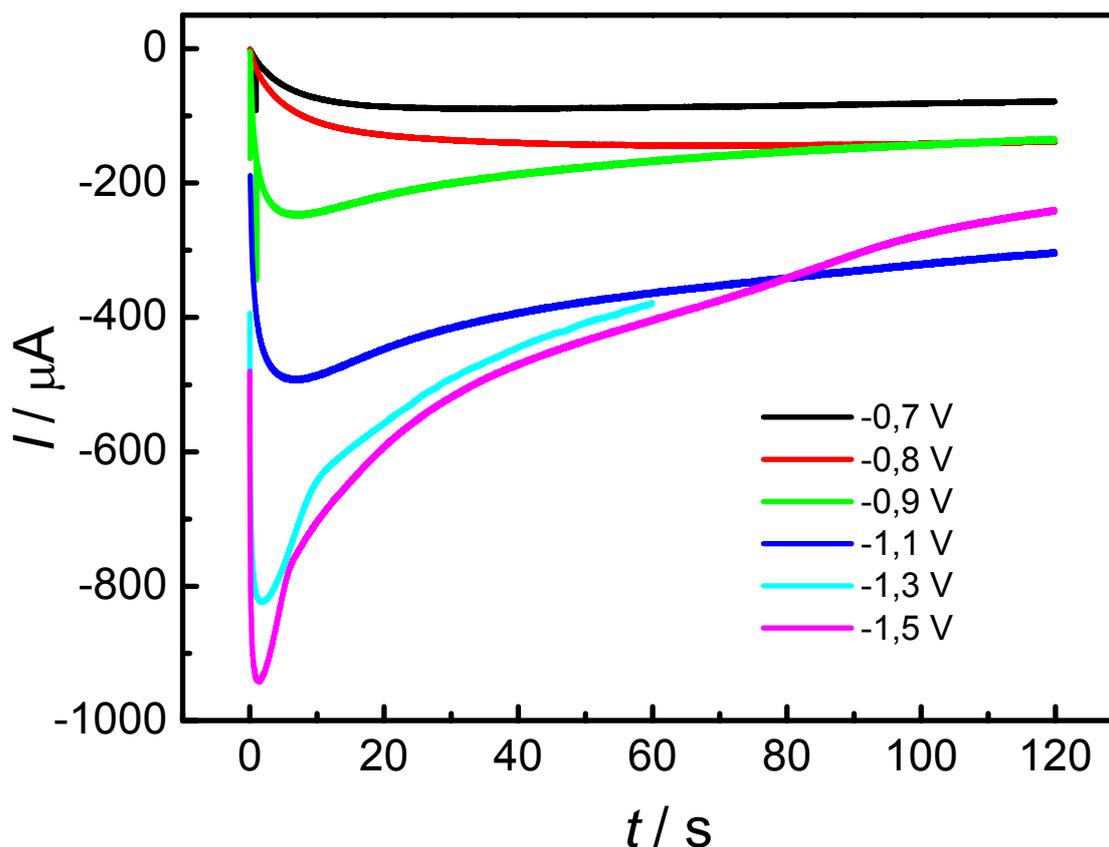


Figura 4.30 – Transientes de corrente resultantes de experimentos potencioestáticos obtidos para o eletrodo de HOPG em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹. $E_{\text{inicial}} = -0,2$ V vs. Pt.

Os transientes apresentaram perfil característico de um processo de nucleação. Nos primeiros instantes, principalmente para potenciais mais negativos, a corrente decresce abruptamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica, seguido pela formação dos núcleos de gálio. A corrente máxima (I_m) indica a sobreposição das zonas de difusão e é alcançada no tempo máximo (t_m). Enquanto o valor de I_m aumenta, o valor de t_m diminui para potenciais mais negativos. É importante notar que os transientes de corrente não convergiram (não se observa o perfil de Cottrel), possivelmente porque o crescimento dos núcleos deve ainda ser cineticamente controlado¹¹⁶ ou que o tempo não foi suficientemente longo para que ocorresse a sobreposição dos transientes. Outra possível explicação para fato de as correntes não convergirem para tempos longos é que o transporte de espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo não deve ser puramente difusional,

uma vez que a concentração do líquido iônico (3,38 mol L⁻¹) não é suficientemente alta para que os efeitos de migração fossem evitados.

Os estágios iniciais de deposição eletroquímica são geralmente associados à nucleação e crescimento bidimensional ou tridimensional. Para deposição de metais, nucleação tridimensional com crescimento controlado por difusão representa o modelo mais comumente utilizado. No entanto, o mecanismo de nucleação pode ser de dois tipos diferentes^{117,118}: nucleação instantânea, em que os adátomos do metal a ser depositado recobrem uniformemente a superfície do eletrodo. Esses adátomos então crescem a uma velocidade constante que é dependente do potencial; ou nucleação progressiva, que assume que os adátomos crescem a velocidades diferentes que dependem do tempo de deposição¹¹⁷. Os transientes de corrente para a deposição de gálio sobre HOPG foram analisadas usando o modelo desenvolvido por Scharifker e Hills¹¹⁹. Esses autores mostraram que os dois tipos de nucleação podem ser distinguidos, comparando-se os dados experimentais com as leis normalizadas de crescimento. No caso de nucleação instantânea:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (4.1)$$

e para o caso de nucleação progressiva,

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (4.2)$$

Os gráficos de $(I/I_m)^2$ vs. (t/t_m) para a redução de gálio sobre HOPG em (BMP)Tf₂N comparados com as previsões teóricas baseadas nas equações (4.1) e (4.2) são mostrados na Figura 4.31.

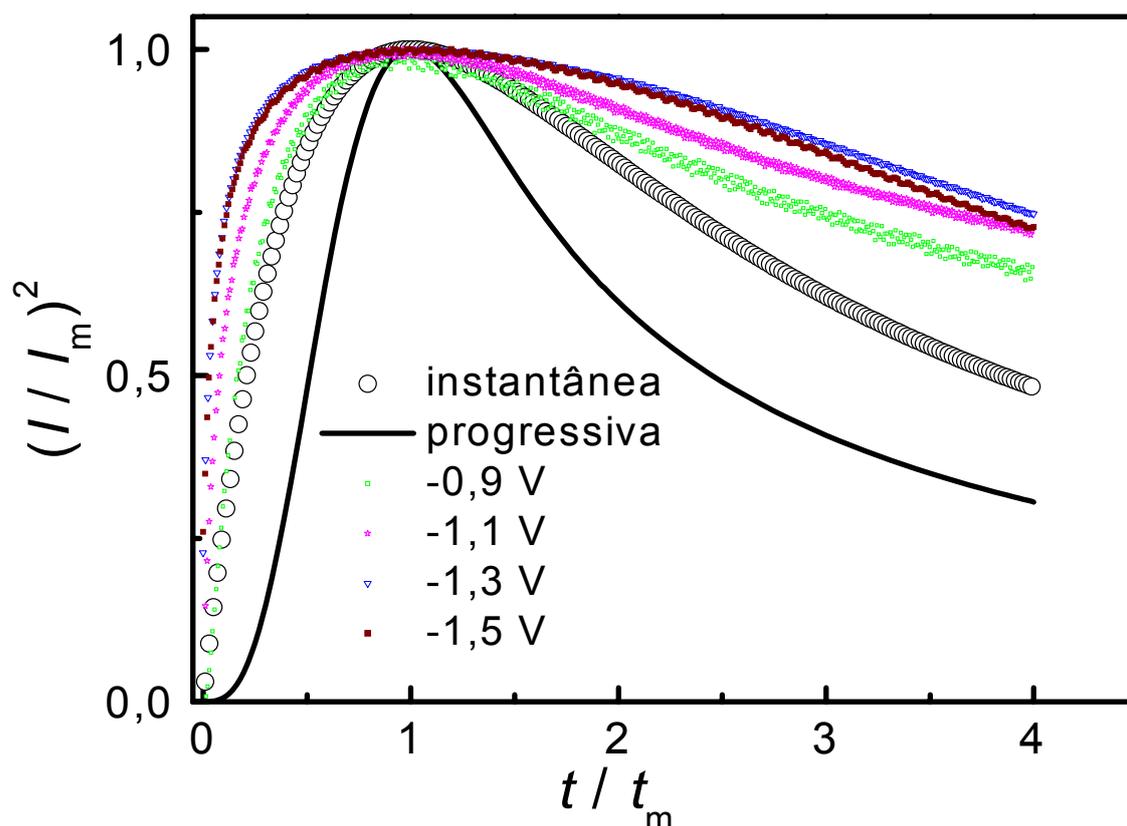


Figura 4.31 – Comparação dos transientes de corrente adimensionais derivados dos cronoamperogramas da Figura 4.30 obtidos para o eletrodo de HOPG em (BMP) Tf_2N contendo $GaCl_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser visto na Figura 4.31, os dados experimentais não podem ser descritos por nenhum dos modelos de nucleação mencionados, sugerindo que o mecanismo de nucleação de gálio sobre HOPG em (BMP) Tf_2N é mais complexo, não estando somente controlado por nucleação e difusão. Observa-se também que ocorre um maior desvio para os transientes obtidos a potenciais mais negativos (-1,3 V e -1,5 V), tanto para tempos curtos como longos, pois esses potenciais situam-se na região do pico de redução do voltamograma da Figura 3.29. Portanto o acúmulo de massa nesses potenciais é bastante intenso, causando o rápido coalescimento dos núcleos. Como comentado anteriormente, o efeito migracional deve contribuir também para o transporte de massa das espécies eletroativas na solução.

O problema encontrado pelos autores que desenvolvem modelos de análise dos perfis dos transientes de corrente reside no fato de que os núcleos, em um determinado momento, não mais crescem independentemente um dos

outros. Este é o caso se os hemisférios depositados coalescem e também quando as zonas de depleção ao redor deles começam a se sobrepor. Essa interferência implica que núcleos serão formados mais lentamente em sítios onde a concentração da espécie que se difunde é menor. Além do mais, a simetria da difusão muda gradualmente de esférica para planar. O modelo de Scharifker não prediz corretamente o transiente de corrente, como já apontado por Sluters-Rehbach et al.¹²⁰, mesmo para tempos bastante curtos, quando, em princípio, não há interferência das zonas de difusão. Isso porque, segundo esses autores, a teoria de Sharifker não modela corretamente o fluxo de espécies quando há sobreposição das zonas de difusão. Portanto, há trabalhos na literatura que buscam melhorar a modelagem da difusão de espécies quando há sobreposição das zonas de difusão.

Há também autores que discordam das bases da teoria de Sharifker e Hills. O conceito de nucleação instantânea e progressiva vem da suposição de que o número de núcleos em função do tempo é dado pela equação (4.3):

$$N(t) = N(\infty)[1 - \exp(-At)] \quad (4.3)$$

onde $N(\infty)$ é o número total de sítios ativos e A é uma constante de velocidade de ativação dos mesmos. No entanto, a equação (4.3) tem sido severamente criticada por Fletcher^{121,122}, que diz que ela não apresenta sentido físico, uma vez que negligencia os efeitos de estado não-estacionário causado por mudanças rápidas da força motriz e supõe que todos os sítios ativos na superfície do eletrodo são igualmente passíveis de sofrer nucleação. Ademais, esse autor ainda argumenta que tal equação não tem base física porque ela sugere que os sítios ativos (que são objetos físicos como defeitos no cristal, riscos na superfície, contornos de grão, etc.) podem mudar sua população em resposta a uma mudança do sobrepotencial, o que segundo o autor seria um absurdo. Por final, o autor ainda argumenta que há evidências suficientes para concluir que “nucleação instantânea não existe”. Em particular, argumenta que a nucleação não “começa e termina” no mesmo momento em que se “liga e desliga” o potencial do eletrodo, mas que sempre há um atraso na taxa de nucleação ao se mudar o sobrepotencial. Apesar do modelo de Scharifker ser

ainda amplamente utilizado devido a sua simplicidade, é necessário levar em consideração que tem sido aperfeiçoado e, mesmo assim, não se ajusta, muitas vezes, aos dados experimentais.

A Figura 4.32 apresenta micrografia de MEV e análise por EDX do eletrodeposição de gálio sobre HOPG obtido por 1h no potencial de -1,5 V.

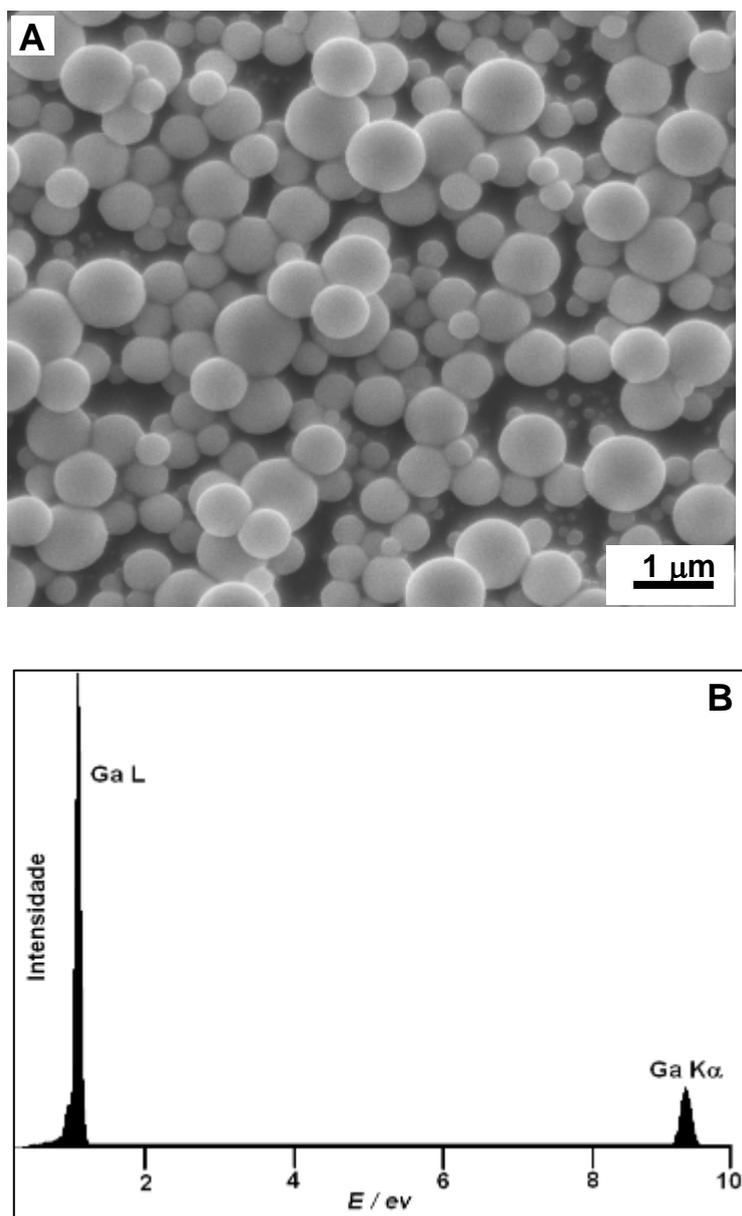


Figura 4.32 - (A) Micrografia de MEV do eletrodeposição de gálio sobre HOPG obtido em -1,5 V por 1 h em (BMP)Tf₂N contendo GaCl₃ 0,5 mol L⁻¹ ; (B) espectro de EDX do eletrodeposição.

Como observado na micrografia da Figura 4.32 (A), a superfície é densamente recoberta por gálio, com cristalitos esféricos de 100 nm a 1000 nm de diâmetro e o espectro de EDX [Figura 4.32(B)] revela que o eletrodepósito é constituído por gálio puro. Sabe-se que o HOPG não é um eletrodo plano, mas apresenta degraus cujas propriedades eletrônicas são diferentes das de seus planos basais e podem, portanto, promover um crescimento preferencial de gálio sobre essas estruturas. A Figura 4.33 apresenta uma série de micrografias de MEV de um eletrodepósito de Ga sobre HOPG obtido em $-0,7$ V por 2 min em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N}$ contendo GaCl_3 $0,5$ mol L^{-1} .

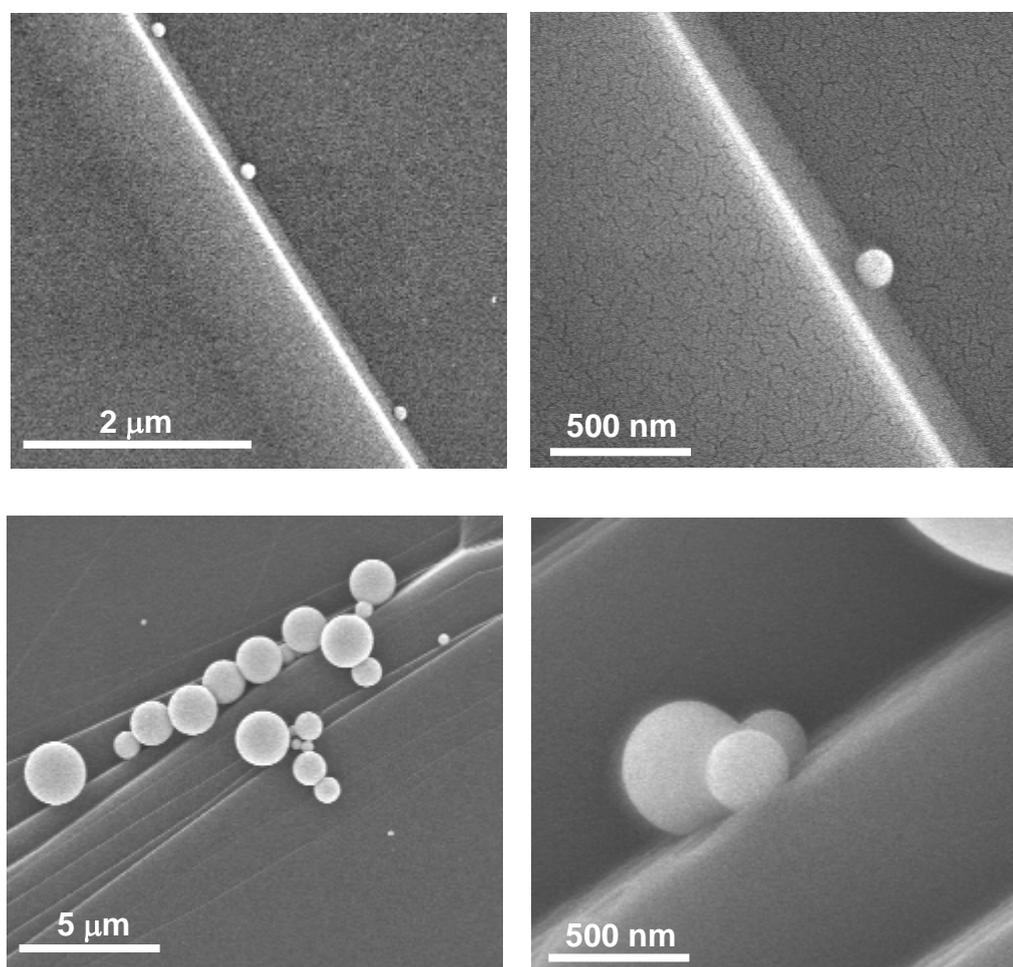


Figura 4.33 - Micrografias de MEV de eletrodepósito de gálio sobre HOPG obtido em $-0,7$ V por 2 min em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N}$ contendo GaCl_3 $0,5$ mol L^{-1} .

Os degraus do HOPG apresentam, geralmente, cinética de transferência de elétrons mais rápida que os planos basais, o que facilita o processo de nucleação¹⁰⁰. Esse efeito é prontamente percebido ao se analisar as micrografias da Figura 4.33, onde as esferas situam-se na superfície predominantemente ao longo dos degraus do HOPG. Para a deposição metálica em superfícies de HOPG, a seletividade dos degraus é também promovida pelo fato deles terem a habilidade de catalisar a transferência de elétrons para íons metálicos em solução¹²³.

A superfície do filme de gálio obtido a $-1,5$ V por 1 h foi ainda analisada por espectroscopia de elétrons excitados por raio x (XPS) e o resultado é mostrado na Figura 4.34.

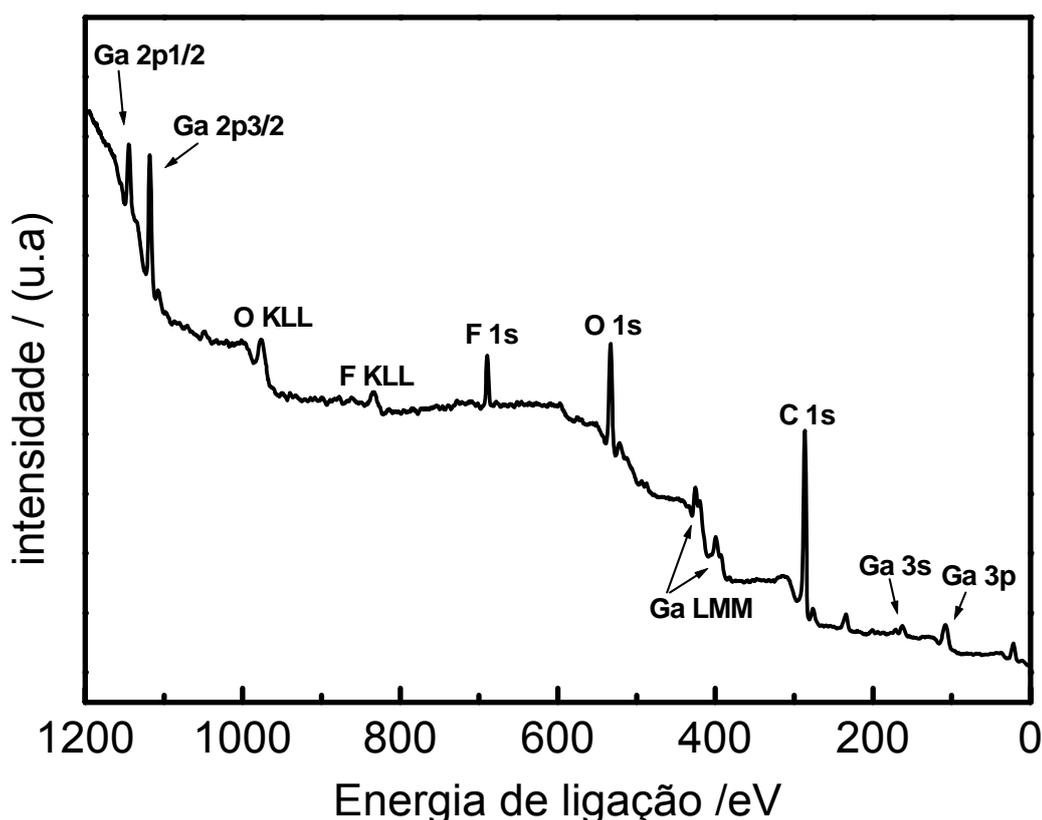


Figura 4.34 – Espectro exploratório de XPS para o filme de gálio sobre HOPG obtido no potencial de $-1,5$ V por 1 h.

Os elementos observados foram gálio, carbono, oxigênio e fluor. Carbono é proveniente do HOPG, pois a área analisada era maior do que a área ocupada pelo eletrodepósito e fluor é devido a resíduos do líquido iônico. As posições energéticas dos picos $Ga_{2p_{3/2}}$ (1118 eV) e $Ga_{2p_{1/2}}$ (1145 eV) estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura^{124,125}. Após esta primeira análise, o filme de gálio foi bombardeado com íons argônio e o resultados são mostrados na Figura 4.35.

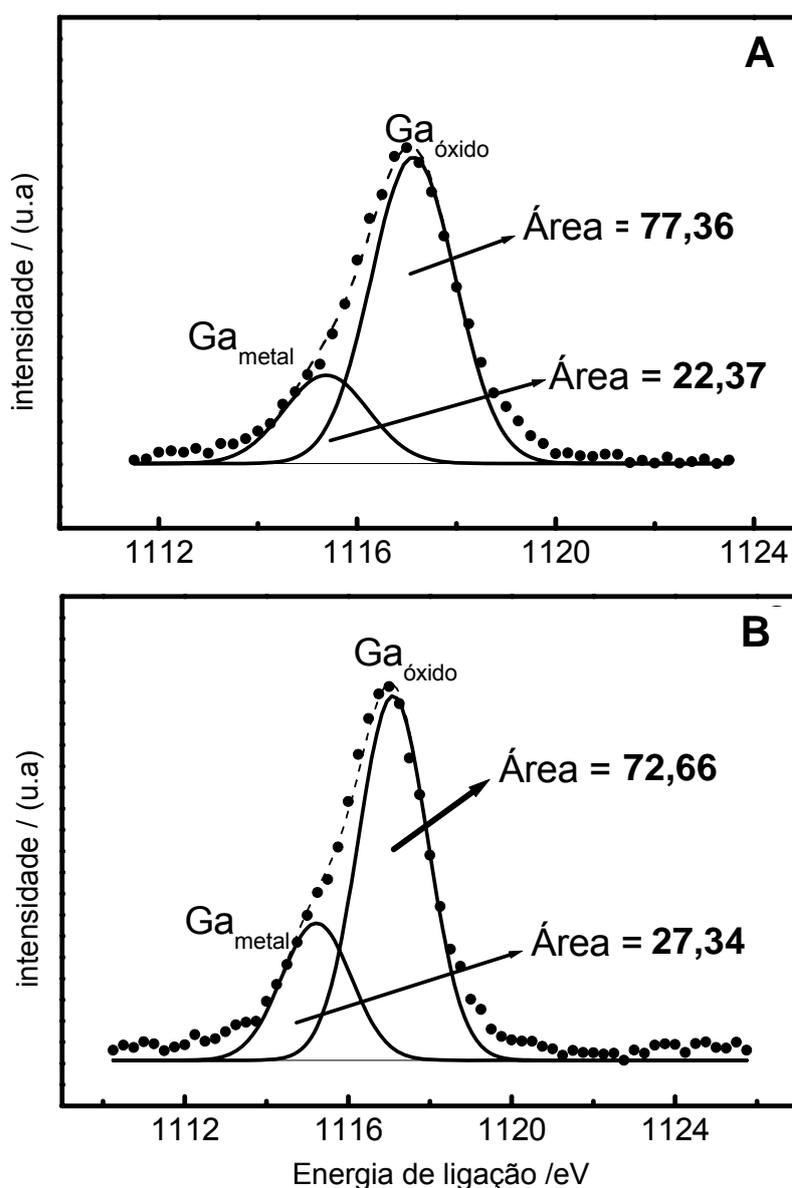


Figura 4.35 – Espectros de alta resolução para o pico $Ga_{2p_{3/2}}$ obtidos após bombardeamento com íons argônio por (A) 15 min e (B) 30 min. As áreas abaixo das curvas representam porcentagens

A Figura 4.35 apresenta uma análise detalhada do pico $Ga2p_{3/2}$, que na verdade é constituído por dois picos. O componente com menor intensidade em torno de 1115 eV (atribuído a gálio metálico¹²⁴) aumentou sua contribuição de 22,37% para 27,34% quando o tempo de bombardeamento passou 15 min para 30 min. Isso significa que houve maior exposição do gálio metálico, o que também é confirmado pela diminuição da contribuição do pico relativo ao óxido de gálio próximo de 1118 eV. A camada de óxido é formada durante o procedimento de limpeza e exposição ao ar.

Conclusões parciais

O voltamograma cíclico para a deposição de gálio sobre HOPG apresentou apenas um pico de redução e um de oxidação. A morfologia do eletrodepósito também foi globular e a análise por EDX confirmou que gálio foi depositado. Para pulsos de potencial de curto tempo, o gálio se deposita primordialmente nos degraus entre os planos basais do HOPG via nucleação instantânea tridimensional e o filme é composto superficialmente por gálio, carbono, oxigênio e fluor, como mostrado pelo espectro de XPS. Os espectros de alta resolução para o pico $Ga2p_{3/2}$ mostraram que este pico era constituído pelos picos de gálio metálico e de óxido de gálio, sendo que a contribuição do gálio metálico aumenta com o tempo de bombardeamento de íons argônio na superfície do filme.

4.2.4 – Eletrodeposição de lítio sobre Au(111) em (BMP)Tf₂N

A Figura 4.36 apresenta o primeiro ciclo do voltamograma obtido para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹.

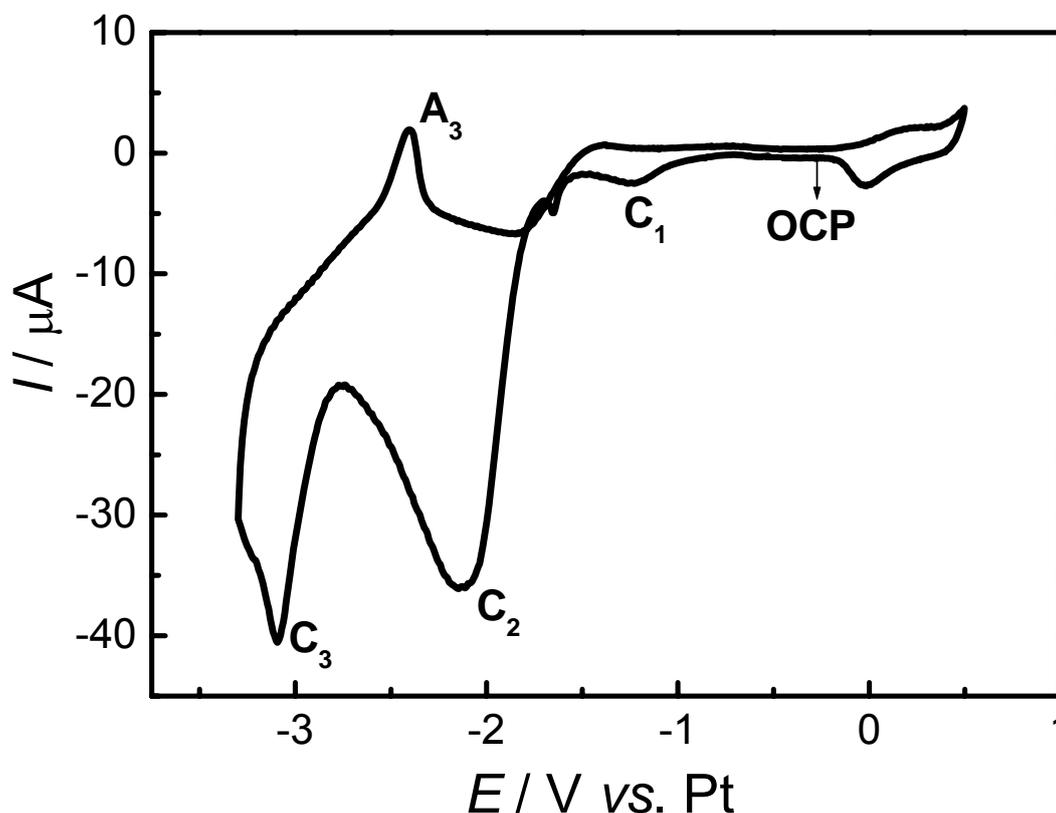


Figura 4.36 – Primeiro ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Iniciando a varredura no OCP em direção a potenciais negativos, observa-se três picos de redução: C₁ (-1,2 V), C₂ (-2,1 V) e C₃ (-3,1 V). C₁ pode ser atribuído ao processo de UPD de lítio. A ocorrência da UPD de lítio neste potencial é reforçada pelo fato de que o potencial de circuito aberto após a deposição de lítio sobre Au(111) era de -1,5 V e, portanto, mais negativo do que o potencial do pico C₁. Imagens de STM in situ, que serão mostradas posteriormente, obtidas em torno do potencial de -1,2 V, também sugerem que o processo que ocorre em C₁ é o de UPD de lítio. O pico C₂, relativo à redução do cátion (BMP)⁺, agora mostra-se menos intenso quando comparado com o da Figura 4.4. C₃ deve estar relacionado à deposição massiva de lítio. Durante a

varredura reversa observa-se o pico anódico A_3 que deve estar relacionado à dissolução do lítio. O segundo ciclo voltamétrico da deposição de lítio é apresentado na Figura 4.37.

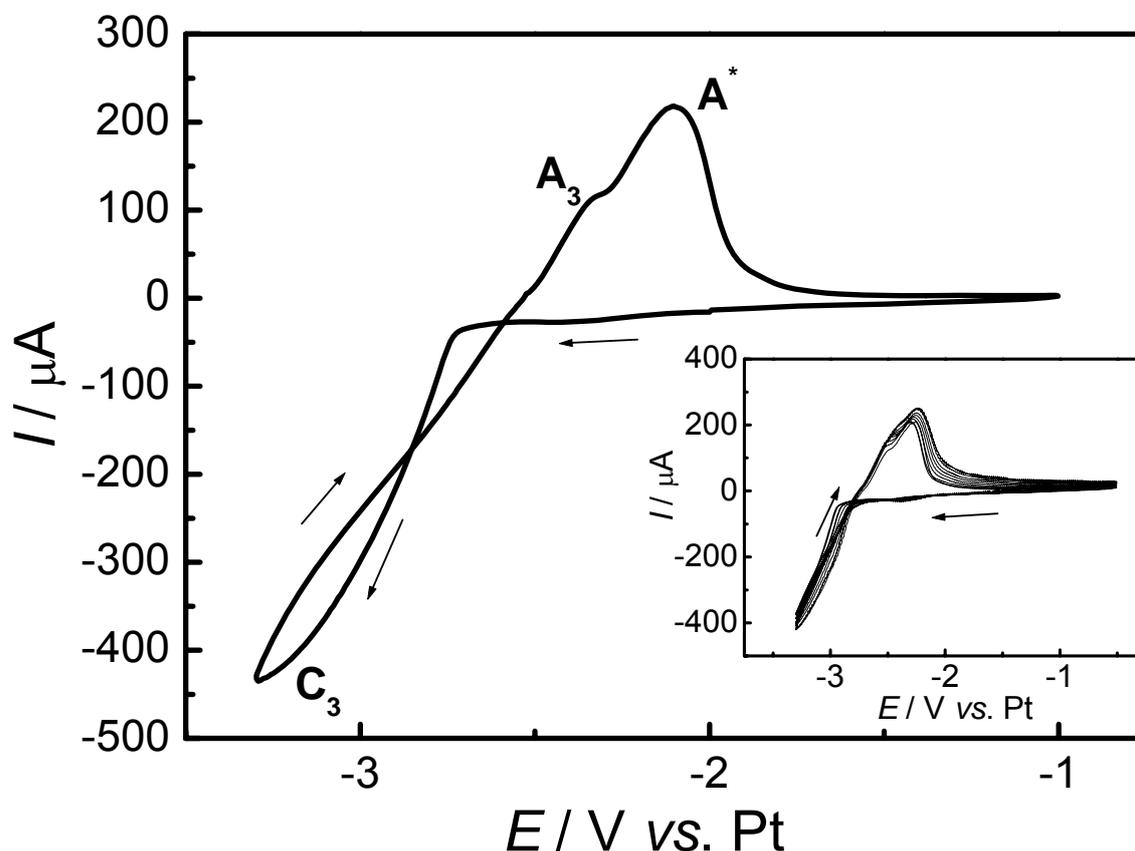


Figura 4.37 – Segundo ciclo voltamétrico para o eletrodo de Au(111) em (BMP) Tf_2N contendo $LiTf_2N$ 0,5 mol L^{-1} . $\nu = 10$ $mV s^{-1}$. Inseto: 2º ao 10º ciclos voltamétricos.

No segundo ciclo, o pico relativo à redução do cátion (BMP) $^+$ desaparece, enquanto que o pico C_3 , relacionado à deposição de lítio permanece e aumenta em intensidade. De acordo com Moshkovich *et al.*¹²⁶, em meios apróticos, concomitantemente com a deposição de lítio forma-se a liga Au-Li. Esse processo não foi observado no primeiro ciclo porque a quantidade de lítio depositada no primeiro ciclo não foi substancial, provavelmente como resultado do processo de formação do filme de passivação. Durante a varredura reversa, o processo de nucleação é revelado pelo entrelaçamento das correntes

catódicas e observa-se os picos A_3 e A^* que estão relacionados à dissolução do lítio e da liga, respectivamente¹²⁶.

A habilidade de depositar e dissolver lítio em potenciais mais negativos do que o potencial de decomposição do cátion orgânico pode ser explicado pela formação de uma interface de eletrólito sólido (IES), que é um filme de passivação. Na ausência de íons Li^+ , foi proposto que a IES contém produtos de redução do cátion BMP^{+88} e algo do ânion $(Tf_2N^-)^{127}$. Na presença de íons Li^+ , que é pequeno e móvel, estes conseguiriam migrar através desse filme, o que permitiria a deposição de lítio e suprimiria, no segundo ciclo voltamétrico, a decomposição redutiva do $(BMP^+)^{88}$. Após os estudos voltamétricos, conduziu-se uma eletrólise no potencial de $-2,9$ V por 1 h e analisou-se por MEV o depósito de lítio sobre Au(111), como mostrado na Figura 4.38. Observa-se um aglomerado de lítio que deve ser um dos primeiros estágios da formação de dendritas.

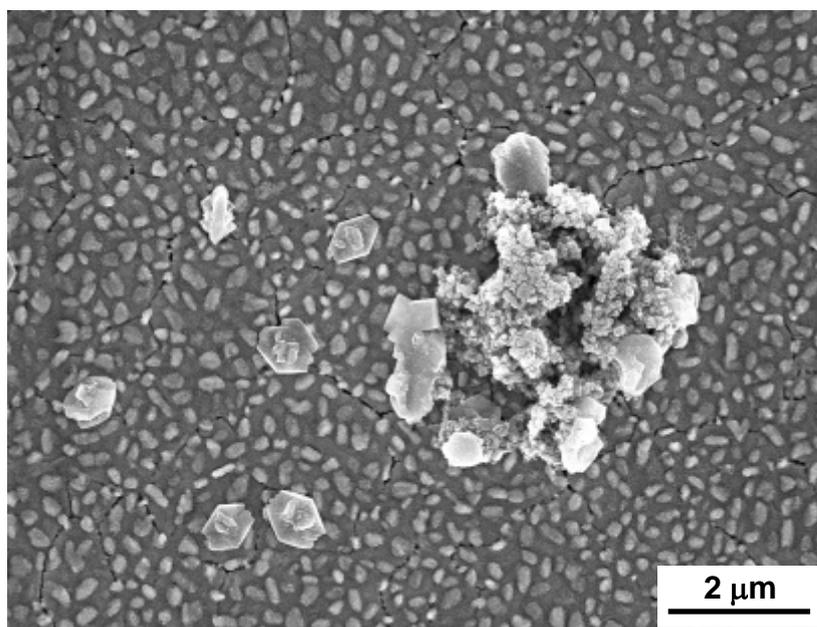


Figura 4.38 - Micrografia de MEV do eletrodepósito de lítio sobre Au(111) obtido em $-2,9$ V por 1 h em $(BMP)Tf_2N$ contendo $LiTf_2N$ $0,5$ mol L^{-1} .

O recobrimento superficial aumenta para potenciais mais negativos, como mostrado pela Figura 4.39 (A). Um aumento da resolução da imagem [Figura 4.39 (B)] revela que o depósito é constituído por cristais poligonais.

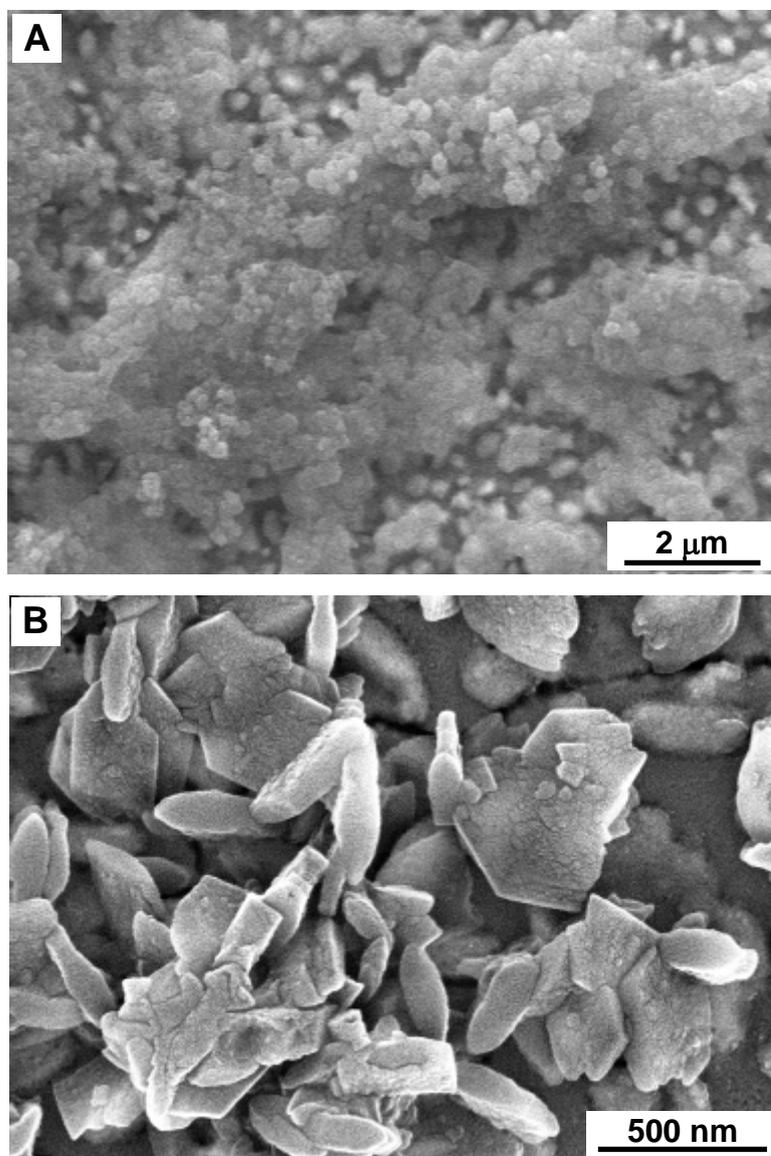


Figura 4.39 - Micrografias de MEV em diferentes magnificações do eletrodepósito de lítio sobre Au(111) obtido em -3,5 V por 1h em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹.

Como a análise de lítio por EDX e XPS é difícil dado seu pequeno número atômico, utilizou-se a técnica SIMS para constatar-se que lítio metálico havia sido realmente depositado. A Figura 4.40 apresenta os perfis obtidos para os isótopos de ^6Li e ^7Li no eletrodepósito de lítio sobre Au(111), confirmando a deposição de lítio. A deposição de lítio também foi confirmada por teste de chama. Utilizou-se um fio de platina (previamente limpo pela exposição a uma chama de hidrogênio) para riscar o eletrodepósito de lítio. Depois, o mesmo fio de platina, agora contendo o depósito, foi exposto à chama de hidrogênio, que apresentou coloração magenta característica do lítio.

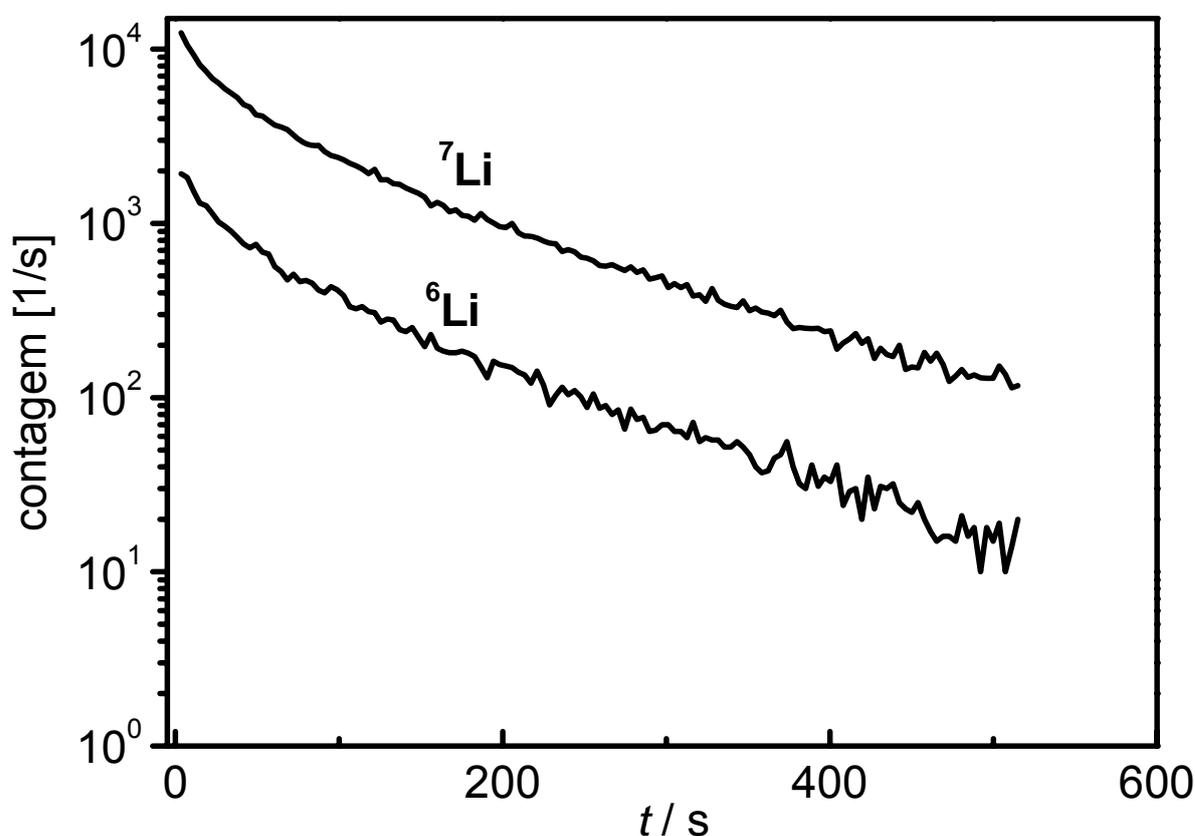


Figura 4.40 – Perfil da quantidade de átomos obtido por SIMS para o eletrodo de Au(111) com o eletrodepósito de lítio obtido em $-3,5$ V por 1 h em $(\text{BMP})\text{Tf}_2\text{N}$ contendo LiTf_2N $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O processo de nucleação de lítio foi também analisado pelo modelo de Scharifker e Hills¹¹⁹ e os resultados são mostrados na Figura 4.41.

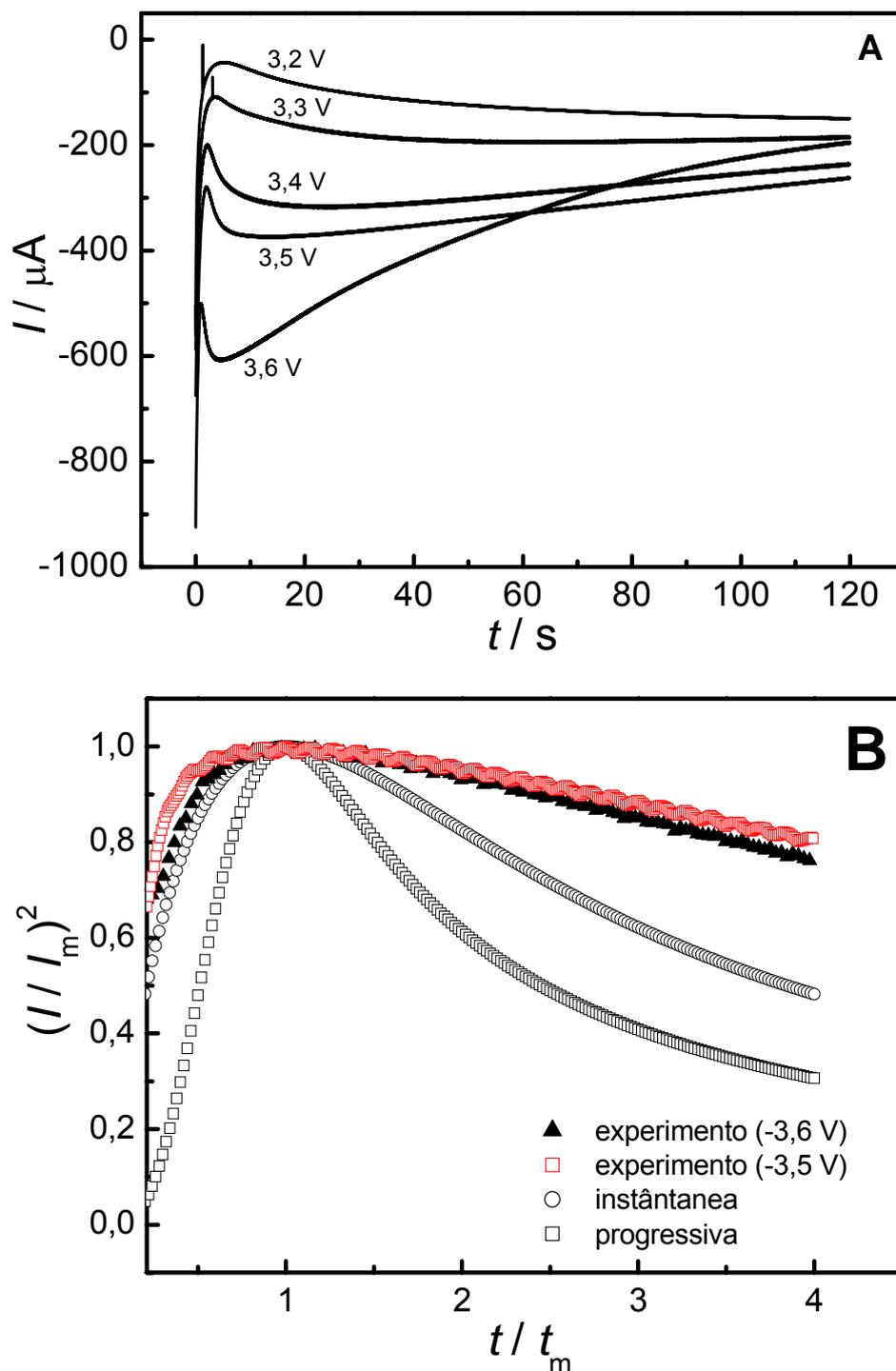


Figura 4.41 – (A) Transientes de corrente resultantes de experimentos potencioestáticos obtidos para o eletrodo de Au(111) em (BMP)Tf₂N contendo LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹. (B) Comparação dos transientes de corrente adimensionais derivado do cronoamperograma em -3,6 V.

Os transientes da Figura 4.41 (A) apresentam perfis característicos de processo de nucleação. Nos primeiros instantes a corrente decresce abruptamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica, seguido pela formação dos núcleos de lítio. No caso desta deposição, deve-se levar em consideração a formação da IES e, conseqüentemente, as correntes medidas têm uma certa contribuição desse processo. O transporte das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo também devem ter uma contribuição da migração pois, como mencionado anteriormente, a concentração do Li não era alta o suficiente para que os efeitos de migração fossem negligenciados. Portanto, os transientes não convergem para longos tempos, uma vez que as correntes catódicas geradas durante o processo de formação da IES somam-se às correntes catódicas relativas à redução de lítio e também há contribuição da migração. Esse desvio para longos tempos pôde também ser observado nos transientes adimensionais da Figura 4.41 (B). Comparando-se os modelos teóricos adimensionais de nucleação e crescimento desenvolvidos por Scharifker e Hills, novamente nenhum dos modelos (nucleação progressiva ou instantânea) se ajustam aos dados experimentais. Como já comentado para o caso do gálio, o processo de nucleação de lítio sobre Au(111) em (BMP)Tf₂N deve ser mais complexo, não estando somente controlado por difusão. Os experimentos realizados nos potenciais de -3,2 V, -3,3 V e -3,4 V não foram utilizados dada a dificuldade de se encontrar os máximos de corrente catódica nesses potenciais.

Passando à análise das medidas por STM *in situ*, primeiramente, deve-se mencionar que não foi possível observar a deposição massiva de lítio por STM *in situ* porque as imagens não foram claras para potenciais mais negativos que -1,2 V. No entanto, pôde-se observar claramente mudanças na superfície do Au(111) na faixa de potencial entre -0,8 V e -0,9 V, como mostrado pela seqüência de imagens de STM da Figura 4.42.

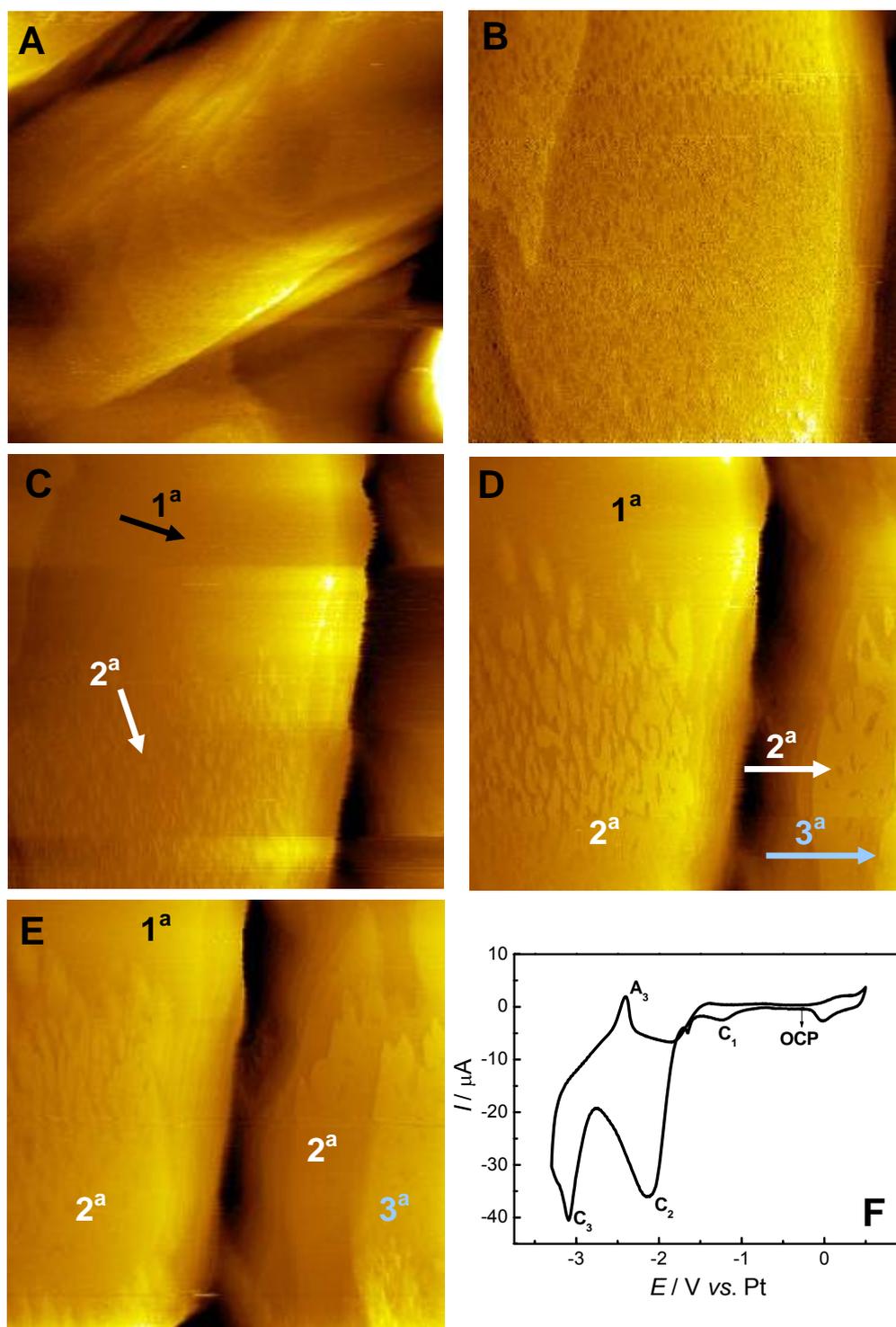


Figura 4.42 – Sequência de imagens de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹. (A) OCP = -0,2 V, (B) -0,8 V, (C – E) -0,9 V e (F) Reprodução da figura 4.36. Resolução de todas as imagens: 500 nm x 500 nm. Os números ordinais nas figuras indicam o número da monocamada.

No potencial de circuito aberto [Figura 4.42(A)], a superfície do Au(111) está reconstruída e as vacâncias monoatômicas são observadas, como ocorrido com o líquido iônico puro (Figura 4.7). Ao se impor o potencial de -0,8 V [Figura 4.42(B)], um processo de deposição de lítio inicia-se ao redor dos buracos e completa uma monocamada, que está indicada pela seta negra, quando o potencial atinge -0,9 V [Figura 4.42 (C)]. Nesse ponto não mais se observa os buracos na superfície do Au(111). É importante ressaltar que o desaparecimento dos buracos não se deve à re-estruturação da superfície (Figuras 4.6 e 4.7), pois, como anteriormente apresentado, no potencial de -0,9 V a superfície ainda não está totalmente re-estruturada. Ainda nesse ponto observa-se o início da formação da segunda monocamada, que está indicada pela seta branca. São ilhas bidimensionais que se fundem lateralmente, como apresentado pela Figura 4.42 (D), onde também observa-se a formação da terceira monocamada, que está indicada pela seta azul. Mantendo-se o potencial em -0,9 V [Figura (4.42 (E))], observa-se as três monocamadas ainda em formação. Correlacionando-se esses resultados com o voltamograma da Figura 4.36, nota-se que o referido processo de deposição de lítio se inicia em potenciais mais positivos do que o do pico C_1 , que está em -1,2 V vs. Pt. Dado que o potencial de circuito aberto medido para o eletrodo de Au(111) submetido a uma eletrólise em (BMP)Tf₂N + LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹ é cerca de -1,5 V vs. Pt, pode-se inferir que a deposição de lítio que ocorre no intervalo de -0,8 V e -0,9 V vs. Pt trata-se de um processo de deposição a subpotencial (UPD).

A Figura 4.43 mostra uma imagem de STM *in situ* do Au(111) no potencial de -1,2 V.

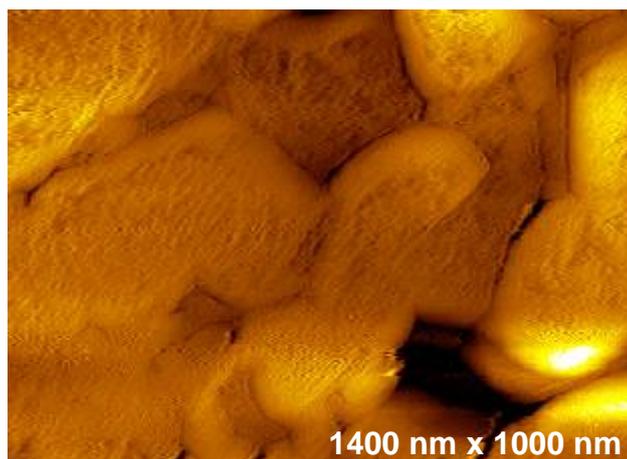


Figura 4.43 – Imagem de STM *in situ* do Au(111) em (BMP)Tf₂N + LiTf₂N 0,5 mol L⁻¹ no potencial de -1,2 V (pico C₁ da Figura 4.36).

Esta figura mostra a superfície do Au(111) totalmente recoberta por lítio depositado durante o processo de UPD. Os degraus entre os terraços ainda podem ser reconhecidos, uma vez que pelo menos três monocamadas foram depositadas. Dogel e Freyland¹²⁸ observaram a deposição subpotencial de três monocamadas de zinco sobre Au(111) por STM *in situ*. Tal deposição camada por camada ocorreu seguida da deposição massiva de zinco, porém no presente trabalho não foi possível observar a eletrodeposição massiva de lítio. Endres e colaboradores¹²⁹ observaram o processo de UPD camada por camada de alumínio sobre Au(111) utilizando (BMP)Tf₂N como eletrólito. Estes autores argumentam que, apesar de em geral apenas uma monocamada ser formada no processo de UPD, para sistemas cujos elementos apresentem forte interação, o processo de UPD pode não se limitar a apenas uma monocamada dada a forte interação entre o adsorbato e o substrato. Scherson e colaboradores¹³⁰ estudaram o processo de UPD de lítio sobre Au(111) em carbonato de propileno. Por meio de medidas de microbalança de cristal de quartzo, os autores propuseram que durante o processo de UPD depositam-se entre uma e duas monocamadas de lítio. As imagens de STM *in situ* da Figura 4.42 confirmaram realmente que o processo de UPD de lítio sobre Au(111) não se limita a apenas uma monocamada, e sim a pelo menos três monocamadas em configuração camada por camada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os estudos dos processos de eletrodeposição de lítio e gálio sobre os substratos de Au(111) e grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) foram conduzidos no líquido iônico (LI) bis (trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-1-metilpirrolidínio [(BMP)Tf₂N] e, a seguir, estão descritas as principais conclusões destes estudos.

O tratamento térmico ao qual os LIs tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)BF₄] e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [(BMIm)PF₆] foram submetidos se mostrou eficiente. Para todos os pares eletrodos/LIs estudados, verificou-se que a água afeta drasticamente os perfis voltamétricos dos sistemas, aumentando as correntes anódicas e catódicas e diminuindo as janelas eletroquímicas. Observou-se um aumento de cerca de 1,0 V na janela do sistema Au(111)/(BMIm)BF₄ e de cerca de 1,5 V do sistema Au(111)/(BMIm)PF₆. Portanto, o tratamento térmico é indispensável para LIs sensíveis à água.

Previamente às deposições de lítio e gálio, estudou-se o comportamento do eletrodo de Au(111) por STM *in situ* frente aos LIs puros bis (BMP)Tf₂N e bis (trifluorometilsulfonilimida) de 1-etil-3-metilimidazólio [(EMIm)Tf₂N], bem como do eletrodo de HOPG frente ao LI puro (BMP)Tf₂N. Ambos LIs provocam uma estrutura tipo “buracos de minhoca” na superfície do Au(111) em potencial de circuito aberto, porém a superfície do Au(111) em contato com o (BMP)Tf₂N se re-estrutura em potenciais muito mais negativos do que em (EMIm)Tf₂N. Já a superfície do HOPG não sofre re-estruturação e permanece inerte entre os potenciais de circuito aberto (OCP) de -0,1 V e -1,3 V vs. Pt frente ao LI (BMP)Tf₂N, tendo sido possível observar seus planos basais e

degraus. No entanto, observaram-se filmes de passivação na superfície do HOPG quanto o potencial atingiu valores bastante mais positivos do que o OCP.

O voltamograma cíclico referente à deposição de gálio sobre Au(111) apresentou duas ondas de redução, atribuídas à formação da liga Au-Ga e à redução massiva de Ga, respectivamente, e duas ondas de oxidação, referentes às dissoluções de gálio e da liga, respectivamente. As micrografias de MEV mostraram que o eletrodepósito de gálio é compacto e apresentam cristалitos globulares com diâmetros na faixa 20 nm – 700 nm. O espectro de EDX mostrou que o depósito é constituído predominantemente por gálio. A espessura do filme de gálio depositado foi estimada em no mínimo 40 nm. As imagens de STM *in situ* revelaram que uma fina camada de gálio já está presente sobre o substrato de Au(111) em potencial de circuito aberto (OCP), o que foi relacionado a um processo de deposição de gálio sem passagem de corrente (*electroless*). Em contrapartida, o voltamograma cíclico para a deposição de gálio sobre HOPG apresentou apenas um pico de redução e um de oxidação. A morfologia do eletrodepósito também foi globular. Para pulsos de potencial de curto tempo, o gálio se deposita primordialmente nos degraus entre os planos basais do HOPG. Ainda, para esse mesmo substrato, a análise dos transientes de corrente pela metodologia de Scharifker e Hills sugere que o processo de eletrodeposição de gálio sobre HOPG ocorre via nucleação instantânea tridimensional. O espectro de XPS revelou que gálio, carbono, oxigênio e fluor compõem a superfície do filme. Não foi possível estudar a eletrodeposição de gálio por STM *in situ* dada a fraca interação entre o gálio e a superfície do HOPG.

O primeiro ciclo voltamétrico para a deposição de lítio sobre Au(111) mostrou um processo de UPD de lítio, a formação de uma interface de eletrólito sólido (IES) e os processos de deposição da liga Li-Au e lítio, bem como os respectivos processos de oxidação. A análise por MEV mostrou que o eletrodepósito de lítio é constituído por cristais poligonais. A análise por SIMS confirmou que lítio metálico realmente deposita-se sobre Au(111). A análise adimensional dos transientes de corrente potenciostáticos mostrou que a eletrodeposição lítio sobre Au(111) ocorre via nucleação instantânea

tridimensional. As imagens de STM *in situ* confirmaram um processo de deposição a subpotencial (UPD) de lítio sobre Au(111) e que este processo ocorre em configuração camada sobre camada com a formação de três monocamadas.

CAPÍTULO 6

ETAPAS FUTURAS

Futuramente, pretende-se estudar os seguintes aspectos que não foram abordados no presente trabalho:

- Estudar o processo de eletrodeposição de gálio sobre Au(111) por meio da técnica de microbalança de cristal de quartzo. Isso permitirá uma melhor caracterização do processo “electroless” e dos processos de redução mostrados pela voltametria cíclica.
- Utilizar a técnica de microbalança de cristal de quartzo para confrontar com as imagens de STM *in situ*.
- Realizar a eletrodeposição de Ga em (EMIm)Tf₂N, para saber se o cátion orgânico influencia a morfologia do eletrodepósito.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MURASE, K.; NITTA, K.; HIRATO, T. & AWAKURA, Y., "Electrochemical behaviour of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt". *J. Appl. Electrochem.* **31**(10): 1089, 2001.
2. ENDRES, F., "Ionic liquids: Promising solvents for electrochemistry". *Z. Phys. Chem.* **218**(2): 255, 2004.
3. BOCKRIS, J.O.M. & REDDY, A.K.N., *Modern electrochemistry 1: Ionics*. second ed. 1998, Nova York: Plenum Press. 607.
4. PLETCHER, D. & WALSH, F., *Industrial Electrochemistry*. second ed. 1990, Nova York: Chapman and Hall. 211
5. LINCOT, D., "Electrodeposition of semiconductors". *Thin Solid Films.* **487**(1-2): 40, 2005.
6. ITO, Y. & NOHIRA, T., "Non-conventional electrolytes for electrochemical applications". *Electrochim. Acta.* **45**(15-16): 2611, 2000.
7. JOHNSTON, M.; LEE, J.J.; CHOTTINER, G.S.; MILLER, B.; TSUDA, T.; HUSSEY, C.L. & SCHERSON, D.A., "Electrochemistry in ultrahigh vacuum: Underpotential deposition of Al on polycrystalline W and Au from room temperature $\text{AlCl}_3/1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$ chloride melts". *J. Phys. Chem. B.* **109**(22): 11296, 2005.
8. LIPSZTAJN, M. & OSTERYOUNG, R.A., "Electrochemistry in neutral ambient-temperature ionic liquids. 1. Studies of iron(III), neodymium(III), and lithium(I)". *Inorg. Chem.* **24**(5): 716, 1985.

9. EL ABEDIN, S.Z. & ENDRES, F., "Electrodeposition of metals and semiconductors in air- and water-stable ionic liquids". *Chemphyschem.* **7**(1): 58, 2006.
10. ENDRES, F. & EL ABEDIN, S.Z., "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**(18): 2101, 2006.
11. BUZZEO, M.C.; EVANS, R.G. & COMPTON, R.G., "Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review". *Chemphyschem.* **5**(8): 1106, 2004.
12. HOLBREY, J.D., "Industrial applications of ionic liquids". *Chim. Oggi.* **22**(6): 35, 2004.
13. EARLE, M.J.; ESPERANCA, J.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; REBELO, L.P.N.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R. & WIDEGREN, J.A., "The distillation and volatility of ionic liquids". *Nature.* **439**(7078): 831, 2006.
14. SMITH, E.F.; RUTTEN, F.J.M.; VILLAR-GARCIA, I.J.; BRIGGS, D. & LICENCE, P., "Ionic liquids in vacuo: Analysis of liquid surfaces using ultra-high-vacuum techniques". *Langmuir.* **22**(22): 9386, 2006.
15. BONHOTE, P.; DIAS, A.P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K. & GRATZEL, M., "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts". *Inorg. Chem.* **35**(5): 1168, 1996.
16. HAGIWARA, R. & ITO, Y., "Room temperature ionic liquids of alkyylimidazolium cations and fluoroanions". *J. Fluorine Chem.* **105**(2): 221, 2000.
17. IGNAT'EV, N.V.; WELZ-BIERMANN, U.; KUCHERYNA, A.; BISSKY, G. & WILLNER, H., "New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions". *J. Fluorine Chem.* **126**(8): 1150, 2005.
18. SUAREZ, P.A.Z.; CONSORTI, C.S.; DE SOUZA, R.F.; DUPONT, J. & GONCALVES, R.S., "Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate". *J. Braz. Chem. Soc.* **13**(1): 106, 2002.
19. SUAREZ, P.A.Z.; SELBACH, V.M.; DULLIUS, J.E.L.; EINLOFT, S.; PIATNICKI, C.M.S.; AZAMBUJA, D.S.; DESOUZA, R.F. & DUPONT, J.,

- "Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts". *Electrochim. Acta.* **42**(16): 2533, 1997.
20. MUKHOPADHYAY, I.; ARAVINDA, C.L.; BORISSOV, D. & FREYLAND, W., "Electrodeposition of Ti from $TiCl_4$ in the ionic liquid 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis (trifluoro methyl sulfone) imide at room temperature: study on phase formation by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy". *Electrochim. Acta.* **50**(6): 1275, 2005.
21. MUKHOPADHYAY, I. & FREYLAND, W., "Electrodeposition of Ti nanowires on highly oriented pyrolytic graphite from an ionic liquid at room temperature". *Langmuir.* **19**(6): 1951, 2003.
22. NG, K.H. & PENNER, R.M., "Electrodeposition of silver-copper bimetallic particles having two archetypes by facilitated nucleation". *J. Electroanal. Chem.* **522**(1): 86, 2002.
23. LEE, S.Y.; YONG, H.H.; LEE, Y.J.; KIM, S.K. & AHN, S., "Two-cation competition in ionic-liquid-modified electrolytes for lithium ion batteries". *J. Phys. Chem. B.* **109**(28): 13663, 2005.
24. WELTON, T., "Ionic liquids in catalysis". *Coord. Chem. Rev.* **248**(21-24): 2459, 2004.
25. WEI, G.T.; YANG, Z.S. & CHEN, C.J., "Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions". *Anal. Chim. Acta.* **488**(2): 183, 2003.
26. WELTON, T., "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis". *Chem. Rev.* **99**(8): 2071, 1999.
27. WILKES, J.S.; LEVISKY, J.A.; WILSON, R.A. & HUSSEY, C.L., "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts - A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis". *Inorg. Chem.* **21**(3): 1263, 1982.
28. WASSERSCHIED, P. & KEIM, W., "Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis". *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**(21): 3773, 2000.

29. PRINGLE, J.M.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D.R.; WAGNER, K.; HALL, S.B. & OFFICER, D.L., "The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene". *Polymer*. **46**(7): 2047, 2005.
30. DUPONT, J.; DE SOUZA, R.F. & SUAREZ, P.A.Z., "Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis". *Chemical Reviews*. **102**(10): 3667, 2002.
31. KAMAVARAM, V.; MANTHA, D. & REDDY, R.G., "Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids: Effect of process variables on current efficiency and deposit characteristics". *Electrochim. Acta*. **50**(16-17): 3286, 2005.
32. BOXALL, D.L. & OSTERYOUNG, R.A., "Electrochemical properties of alkali metals in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *J. Electrochem. Soc.* **149**(6): E185, 2002.
33. FREYLAND, W.; ZELL, C.A.; EL ABEDIN, S.Z. & ENDRES, F., "Nanoscale electrodeposition of metals and semiconductors from ionic liquids". *Electrochim. Acta*. **48**(20-22): 3053, 2003.
34. HASEGAWA, H. & SATO, T., "Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III-V semiconductor nanostructures". *Electrochim. Acta*. **50**(15): 3015, 2005.
35. ZACH, M.P.; INAZU, K.; NG, K.H.; HEMMINGER, J.C. & PENNER, R.M., "Synthesis of molybdenum nanowires with millimeter-scale lengths using electrochemical step edge decoration". *Chem. Mater.* **14**(7): 3206, 2002.
36. THIELER, E., *Method of producing lithium*. 1967: United States.
37. DEYOUNG, D.H., *Production of lithium by direct electrolysis of lithium carbonate*. 1991: United States.
38. RODRIGUES, C.G.; VASCONCELLOS, A.R.; LUZZI, R. & FREIRE, V.N., "Nonlinear transport properties of doped III-N and GaAs polar semiconductors: A comparison". *J. Appl. Phys.* **98**(4) 2005.
39. WALDEN, P., "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts". *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*. **22**: 1800, 1914.

40. GARLITZ, J.A.; SUMMERS, C.A.; FLOWERS, R.A. & BORGSTAHL, G.E.O., "Ethylammonium nitrate: a protein crystallization reagent". *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **55**: 2037, 1999.
41. HURLEY, F.H. & WIER, T.P., "The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature". *J. Electrochem. Soc.* **98**(5): 207, 1951.
42. CHUM, H.L.; KOCH, V.R.; MILLER, L.L. & OSTERYOUNG, R.A., "Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room-temperature molten-salt". *J. Am. Chem. Soc.* **97**(11): 3264, 1975.
43. NOEL, M.A.M.; TRULOVE, P.C. & OSTERYOUNG, R.A., "Removal of protons from ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids". *Anal. Chem.* **63**(24): 2892, 1991.
44. ROBINSON, J. & OSTERYOUNG, R.A., "Electrochemical and spectroscopic study of some aromatic-hydrocarbons in the room-temperature molten-salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride". *J. Am. Chem. Soc.* **101**(2): 323, 1979.
45. CONSORTI, C.S.; DE SOUZA, R.F.; DUPONT, J. & SUAREZ, P.A.Z., "Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução." *Quim. Nova.* **24**(6): 830, 2001.
46. ENDRES, F. & FREYLAND, W., "Electrochemical scanning tunneling microscopy investigation of HOPG and silver electrodeposition on HOPG from the acid room-temperature molten salt aluminum chloride 1-methyl-3-butyl-imidazolium chloride". *J. Phys. Chem. B.* **102**(50): 10229, 1998.
47. KOURA, N.; ENDO, T. & IDEMOTO, Y., "The electrodeposition of amorphous Co-Zn alloy from ambient temperature molten salt electrolytes". *J. Non-Cryst. Solids.* **207**: 650, 1996.
48. SIMANAVICIUS, L.; STAKENAS, A. & SARKIS, A., "The initial stages of aluminum and zinc electrodeposition from an aluminum electrolyte

- containing quaternary aralkylammonium compound". *Electrochim. Acta.* **42**(10): 1581, 1997.
49. LIN, Y.F. & SUN, I.W., "Electrodeposition of zinc from a Lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt". *Electrochim. Acta.* **44**(16): 2771, 1999.
50. CHEN, P.Y.; LIN, M.C. & SUN, I.W., "Electrodeposition of Cu-Zn alloy from a Lewis acidic ZnCl₂-EMIC molten salt". *J. Electrochem. Soc.* **147**(9): 3350, 2000.
51. HSIU, S.I.; HUANG, J.F.; SUN, I.W.; YUAN, C.H. & SHIEA, J., "Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids". *Electrochim. Acta.* **47**(27): 4367, 2002.
52. HUANG, J.F. & SUN, I.W., "Electrodeposition of Pt-Zn in a Lewis acidic ZnCl₂-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid". *Electrochim. Acta.* **49**(19): 3251, 2004.
53. HUANG, J.F. & SUN, I.W., "Nonanomalous electrodeposition of zinc-iron alloys in an acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid". *J. Electrochem. Soc.* **151**(1): C8, 2004.
54. HUANG, J.F. & SUN, I.W., "Electrochemical studies of tin in zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids". *J. Electrochem. Soc.* **150**(6): E299, 2003.
55. HUANG, J.F. & SUN, I.W., "Electrochemical study of cadmium in acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids". *J. Electrochem. Soc.* **149**(9): E348, 2002.
56. WILKES, J.S. & ZAWOROTKO, M.J., "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (13): 965, 1992.
57. SWEENEY, B.K. & PETERS, D.G., "Cyclic voltammetric study of the catalytic behavior of nickel(I) salen electrogenerated at a glassy carbon electrode in an ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIM+BF₄⁻)". *Electrochem. Commun.* **3**(12): 712, 2001.

58. KATAYAMA, Y.; DAN, S.; MIURA, T. & KISHI, T., "Electrochemical behavior of silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt". *J. Electrochem. Soc.* **148**(2): C102, 2001.
59. YANG, M.H.; YANG, M.C. & SUN, I.W., "Electrodeposition of indium antimonide from the water-stable 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate ionic liquid". *J. Electrochem. Soc.* **150**(8): C544, 2003.
60. HSIU, S.I. & SUN, I.W., "Electrodeposition behaviour of cadmium telluride from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid". *J. Appl. Electrochem.* **34**(10): 1057, 2004.
61. KAZEMINEZHAD, I.; BARNES, A.C.; HOLBREY, J.D.; SEDDON, K.R. & SCHWARZACHER, W., "Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **86**(3): 373, 2007.
62. ENDRES, F., "Electrodeposition of a thin germanium film on gold from a room temperature ionic liquid". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(15): 3165, 2001.
63. ENDRES, F. & SCHRODT, C., "In situ STM studies on germanium tetraiodide electroreduction on Au(111) in the room temperature molten salt 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**(24): 5517, 2000.
64. ENDRES, F. & EL ABEDIN, S.Z., "Nanoscale electrodeposition of germanium on Au(111) from an ionic liquid: an in situ STM study of phase formation - Part II. Ge from GeCl₄". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**(9): 1649, 2002.
65. EL ABEDIN, S.Z.; FARAG, H.K.; MOUSTAFA, E.M.; WELZ-BIERMANN, U. & ENDRES, F., "Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**(11): 2333, 2005.
66. EL ABEDIN, S.Z.; WELZ-BIERMANN, U. & ENDRES, F., "A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy". *Electrochem. Commun.* **7**(9): 941, 2005.

67. BORISENKO, N.; EL ABEDIN, S.Z. & ENDRES, F., "In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide". *J. Phys. Chem. B.* **110**(12): 6250, 2006.
68. ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; MUNRO, H.L.; RASHEED, R.K. & TAMBYRAJAH, V., "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains". *Chem. Commun.*, (19): 2010, 2001.
69. ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. & RASHEED, R.K., "Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts". *Chem. Eur. J.* **10**(15): 3769, 2004.
70. NODA, A.; HAYAMIZU, K. & WATANABE, M., "Pulsed-gradient spin-echo H-1 and F-19 NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids". *J. Phys. Chem. B.* **105**(20): 4603, 2001.
71. EVERY, H.A.; BISHOP, A.G.; MACFARLANE, D.R.; ORADD, G. & FORSYTH, M., "Room temperature fast-ion conduction in imidazolium halide salts". *J. Mater. Chem.* **11**(12): 3031, 2001.
72. CARLIN, R.T. & OSTERYOUNG, R.A., "Microelectrodes in the examination of anodic and cathodic limit reactions of an ambient-temperature molten-salt". *J. Electroanal. Chem.* **252**(1): 81, 1988.
73. CARDA-BROCH, S.; BERTHOD, A. & ARMSTRONG, D.W., "Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid". *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **375**(2): 191, 2003.
74. EARLE, M.J. & SEDDON, K.R., "Ionic liquids. Green solvents for the future". *Pure Appl. Chem.* **72**(7): 1391, 2000.
75. MACFARLANE, D.R.; MEAKIN, P.; SUN, J.; AMINI, N. & FORSYTH, M., "Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases". *J. Phys. Chem. B.* **103**(20): 4164, 1999.

-
76. MARSH, K.N.; BOXALL, J.A. & LICHTENTHALER, R., "Room temperature ionic liquids and their mixtures - a review". *Fluid Phase Equilibria*. **219**(1): 93, 2004.
77. LEWANDOWSKI, A. & STEPNIAK, I., "Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**(19): 4215, 2003.
78. MATSUMOTO, H.; YANAGIDA, M.; TANIMOTO, K.; NOMURA, M.; KITAGAWA, Y. & MIYAZAKI, Y., "Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide". *Chemistry Letters*, (8): 922, 2000.
79. BARISCI, J.N.; WALLACE, G.G.; MACFARLANE, D.R. & BAUGHMAN, R.H., "Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes". *Electrochem. Commun.* **6**(1): 22, 2004.
80. DYMEK, C.J. & KING, L.A., "Transport numbers in molten aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures". *J. Electrochem. Soc.* **132**(6): 1375, 1985.
81. MCFARLANE, D.R.; SUN, J.; GOLDING, J.; MEAKIN, P. & FORSYTH, M., "High conductivity molten salts based on the imide ion". *Electrochim. Acta.* **45**(8-9): 1271, 2000.
82. LIPSZTAJN, M. & OSTERYOUNG, R.A., "Increased electrochemical window in ambient-temperature neutral ionic liquids". *J. Electrochem. Soc.* **130**(9): 1968, 1983.
83. BINNIG, G. & ROHRER, H., "Scanning Tunneling Microscopy". *Helv. Phys. Acta.* **55**: 726, 1982.
84. BORISENKO, N., *STM supported electrodeposition in air and water stable ionic liquids: silicon selenium and poly(para)phenylene*, in *Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften*. 2006, Technischen Universität Clausthal: Clausthal-Zellerfeld. p. 122.
85. KOLB, D.M., "Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces". *Prog. Surf. Sci.* **51**(2): 109, 1996.

-
86. CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. & BOCKRIS, J.O.M., *Modern aspects of electrochemistry* Nº 16. 1985, New York: Plenum Press. 511.
87. SCHRODER, U.; WADHAWAN, J.D.; COMPTON, R.G.; MARKEN, F.; SUAREZ, P.A.Z.; CONSORTI, C.S.; DE SOUZA, R.F. & DUPONT, J., "Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids". *New J. Chem.* **24**(12): 1009, 2000.
88. KATAYAMA, Y.; MORITA, T.; YAMAGATA, M. & MIURA, T., "Electrodeposition of metallic lithium on a tungsten electrode in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfone)imide room-temperature molten salt". *Electrochemistry.* **71**(12): 1033, 2003.
89. KLEINERT, H., *GAUGE FIELDS IN CONDENSED MATTER, Vol II: STRESSES AND DEFECTS*. 1989, Singapore: World Scientific. 743
90. LIN, L.G.; WANG, Y.; YAN, J.W.; YUAN, Y.Z.; XIANG, J. & MAO, B.W., "An in situ STM study on the long-range surface restructuring of Au(111) in a non-chloroaluminated ionic liquid". *Electrochem. Commun.* **5**(12): 995, 2003.
91. KOLB, D.M., "An atomistic view of electrochemistry". *Surf. Sci.* **500**(1-3): 722, 2002.
92. PRADO, C.; PRIETO, F.; RUEDA, M.; FELIU, J. & ALDAZ, A., "Adenine adsorption on Au(111) and Au(100) electrodes: Characterisation, surface reconstruction effects and thermodynamic study". *Electrochim. Acta.* **52**(9): 3168, 2007.
93. ENDRES, F.; EL ABEDIN, S.Z. & BORISSENKO, N., "Probing lithium and alumina impurities in air- and water stable ionic liquids by cyclic voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy". *Z. Phys. Chem.* **220**(10-11): 1377, 2006.
94. EL ABEDIN, S.Z.; MOUSTAFA, E.M.; HEMPELMANN, R.; NATTER, H. & ENDRES, F., "Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium

- in three different air and water stable ionic liquids". *Chemphyschem.* **7**(7): 1535, 2006.
95. EIDEN, P.; LIU, Q.X.; EL ABEDIN, S.Z. & ENDRES, F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, no prelo.
96. MANN, O.; PAN, G.-B. & FREYLAND, W., "Nanoscale electrodeposition of metals and compound semiconductors from ionic liquids". *Electrochim. Acta.* no prelo.
97. ZELL, C.A.; ENDRES, F. & FREYLAND, W., "Electrochemical in situ STM study of phase formation during Ag and Al electrodeposition on Au(111) from a room temperature molten salt". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**(4): 697, 1999.
98. ATKIN, R.; EL ABEDIN, S.Z.; HAYES, R.; GASPAROTTO, L.; BORISENKO, N. & ENDRES, F., "AFM and STM studies on the surface interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA ionic liquids with Au(111)". *J. Phys. Chem. B.* submetido.
99. BANKS, C.E.; DAVIES, T.J.; WILDGOOSE, G.G. & COMPTON, R.G., "Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites". *Chem. Commun.*, (7): 829, 2005.
100. JI, X.B.; BANKS, C.E.; XI, W.; WILKINS, S.J. & COMPTON, R.G., "Edge plane sites on highly ordered pyrolytic graphite as templates for making palladium nanowires via electrochemical decoration". *J. Phys. Chem. B.* **110**(45): 22306, 2006.
101. EL ABEDIN, S.Z.; SAAD, A.Y.; FARAG, H.K.; BORISENKO, N.; LIU, Q.X. & ENDRES, F., "Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures". *Electrochim. Acta.* **52**(8): 2746, 2007.
102. PETRO, W.G.; KENDELEWICZ, T.; LINDAU, I. & SPICER, W.E., "Au-GaAs(110) interface: Photoemission studies of the effects of temperature". *Physical Review B.* **34**(10): 7089, 1986.

103. SHOJI, D.; SHINOHARA, M.; KONDO, Y.; NIWANO, M. & MIYAMOTO, N., "Photoemission study of the metal deposition on the (NH₄)₂S_x-treated GaAs(100) surface at room temperature". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**: 315, 1999.
104. YAMANAKA, T. & INO, S., "Transition from Overlayer Growth to Alloying Growth of Ga on Si(111)- α -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Au". *Phys. Rev. Lett.* **89**(19): 196101, 2002.
105. CHEN, P.Y.; LIN, Y.F. & SUN, I.W., "Electrochemistry of gallium in the Lewis acidic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room-temperature molten salt". *J. Electrochem. Soc.* **146**(9): 3290, 1999.
106. CARPENTER, M.K. & VERBRUGGE, M.W., "Electrochemical Codeposition of Gallium and Arsenic from a Room-Temperature Chlorogallate Melt". *J. Electrochem. Soc.* **137**(1): 123, 1990.
107. GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D. & ROBINSON, J., *Instrumental methods in electrochemistry*. 1985, Chichester: Ellis Horwood. 25.
108. BHUVANA & KULKARNI, G.U., "Optimizing growth conditions for electroless deposition of Au films on Si(111) substrates". *Bull. Mater. Sci.* **29**(5): 505, 2006.
109. HOMMA, T.; WADE, C.P. & CHIDSEY, C.E.D., "Nucleation of trace copper on the H-Si(111) surface in aqueous fluoride solutions". *J. Phys. Chem. B.* **102**(41): 7919, 1998.
110. NAGAHARA, L.A.; OHMORI, T.; HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA, A., "Effects of Hf solution in the electroless deposition process on silicon surfaces". *J. Vac. Sci. Technol.* **11**(4): 763, 1993.
111. MORINAGA, H.; SUYAMA, M. & OHMI, T., "Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical-processing". *J. Electrochem. Soc.* **141**(10): 2834, 1994.
112. NORGA, G.J.; PLATERO, M.; BLACK, K.A.; REDDY, A.J.; MICHEL, J. & KIMERLING, L.C., "Mechanism of copper deposition on silicon from dilute hydrofluoric acid solution". *J. Electrochem. Soc.* **144**(8): 2801, 1997.

-
113. SHACHAM-DIAMOND, Y.Y., "Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralarge scale integration metallization". *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**(6): 279, 2000.
114. BOXLEY, C.J.; WHITE, H.S.; LISTER, T.E. & PINHERO, P.J., "Electrochemical deposition and reoxidation of Au at highly oriented pyrolytic graphite. Stabilization of Au nanoparticles on the upper plane of step edges". *J. Phys. Chem. B.* **107**(2): 451, 2003.
115. ABBOTT, A.P.; NANDHRA, S.; POSTLETHWAITE, S.; SMITH, E.L. & RYDER, K.S., "Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid : a study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**: 3735, 2007.
116. GOU, S.-P. & SUN, I.W., "Electrodeposition behavior of nickel and nickel-zinc alloys from the zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride low temperature molten salt". *Electrochim. Acta.* **53**(5): 2538, 2008.
117. BHATT, A.; BOND, A. & ZHANG, J., "Electrodeposition of lead on glassy carbon and mercury film electrodes from a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB". *J. Solid State Electrochem.* **11**(12): 1593, 2007.
118. BULHÕES, L.O.S. & MASCARO, L.H., "Electrochemical nucleation of lead and copper on indium-tin oxide electrodes". *J. Solid State Electrochem.* **8**(4): 238, 2004.
119. SCHARIFKER, B. & HILLS, G., "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation". *Electrochim. Acta.* **28**(7): 879, 1983.
120. SLUYTERS-REHBACH, M.; WIJENBERG, J.H.O.J.; BOSCO, H. & SLUYTERS, J.H., "The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth." *J. Electroanal. Chem.* **236**: 1, 1987.
121. FLETCHER, S., "Extracting nucleation rates from current-time transients. Comments on three papers by Abyaneh and Fleischmann published in this issue". *J. Electroanal. Chem.* **530**(1-2): 105, 2002.

122. FLETCHER, S., "Extracting nucleation rates from current-time transients. Concluding remarks". *J. Electroanal. Chem.* **530**(1-2): 119, 2002.
123. WALTER, E.C.; MURRAY, B.J.; FAVIER, F.; KALTENPOTH, G.; GRUNZE, M. & PENNER, R.M., "Noble and coinage metal nanowires by electrochemical step edge decoration". *J. Phys. Chem. B.* **106**(44): 11407, 2002.
124. SCHÖN, G., "Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of Zinc, Zinc oxide, Gallium and Gallium oxide ". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**: 75, 1973.
125. WAGNER, C.D. & RIGGS, W.M., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1979: Perkin Elmer.
126. MOSHKOVICH, M.; GOFER, Y. & AURBACH, D., "Investigation of the electrochemical windows of aprotic alkali metal (Li,Na,K) salt solutions". *J. Electrochem. Soc.* **148**(4): E155, 2001.
127. HOWLETT, P.C.; MACFARLANE, D.R. & HOLLENKAMP, A.F., "High lithium metal cycling efficiency in a room-temperature ionic liquid". *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**(5): A97, 2004.
128. DOGEL, J. & FREYLAND, W., "Layer-by-layer growth of zinc during electrodeposition on Au(111) from a room temperature molten salt". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**(12): 2484, 2003.
129. MOUSTAFA, E.M.; EL ABEDIN, S.Z.; SHKURANKOV, A.; ZSCHIPPANG, E.; SAAD, A.Y.; BUND, A. & ENDRES, F., "Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids: In situ STM and EQCM studies". *J. Phys. Chem. B.* **111**(18): 4693, 2007.
130. MO, Y.B.; GOFER, Y.; HWANG, E.J.; WANG, Z.H. & SCHERSON, D.A., "Simultaneous microgravimetric and optical reflectivity studies of lithium underpotential deposition on Au(111) from propylene carbonate electrolytes". *J. Electroanal. Chem.* **409**(1-2): 87, 1996.