UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

MARCOS CRAMER ESTEVES

Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 06/03/2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

MARCOS CRAMER ESTEVES

Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Doutor em

Química (Físico-Química)

Orientador: Prof.. Dr. Paulo Teng An Sumodjo

São Paulo 2009 Marcos Cramer Esteves

.

Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio

> Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Doutor em Química (Físico-Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr.	
Instituição:	
Assinatura:	
Prof. Dr.	
Instituição:	
Assinatura:	
Prof. Dr.	
Instituição:	
Assinatura:	
Prof. Dr.	
Instituição:	
Assinatura:	
Prof. Dr.	
Instituição:	
Assinatura:	

A criatividade é a maior qualidade dos seres humanos, e não importa muito em qual problema ela esteja sendo depositada, mas sim que seja usada e explorada em seu máximo potencial.

Salvador Nogueira

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Paulo Sumodjo pelo integral apoio ao longo de mais de oito anos e pelos diversos ensinamentos de vida.

A prof. Elizabeth Podlaha por me abrir as portas de seu laboratório e pela ativa colaboração como co-orientador estrangeiro.

Aos profs. Roberto Torresi e Márcia Temperini pelas críticas e sugestões dadas durante o exame de qualificação.

Aos amigos do laboratório André, Fernanda e Mauro pela animada convivência do dia a dia e também pelas discussões científicas.

Aos amigos estagiários que passaram pelo laboratório nesses anos.

A CNPq, Capes e PRPG – USP pelo imprescindível auxílio financeiro.

Aos meus pais, irmãos e avô pelo constante apoio e por toda base familiar.

A Aline pela paciência, compreensão e, principalmente, pelo amor.

RESUMO

Esteves, M.C. Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio. 2009. 116 págs. Tese – Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho trata do estudo da eletrodeposição de filmes finos e nanofios magnéticos compostos de cobalto, níquel e molibdênio. Foi avaliada a influência da composição química das soluções utilizadas nas propriedades do material obtido. O uso de uma célula de Hull com eletrodo cilíndrico rotativo permitiu também que fosse estudado com mais detalhe o mecanismo de eletrodeposição da liga CoNiMo. Os filmes finos magnéticos de CoNi e CoNiMo foram eletrodeposição, microestrutura, morfologia e propriedades magnéticas dos depósitos foram analisados e a influência da composição das soluções e das densidades de corrente aplicadas foi avaliada. Soluções contendo citrato e/ou baixo pH não resultaram em filmes com boas propriedades. O uso de glicina e pH 7 resultou em filmes amorfos e com melhores propriedades magnéticas: magnetização de saturação de 1,2 T e coercividade de 50 Oe.

Com o uso da célula de Hull rotativa foi possível avaliar como variava a composição da liga e as densidades de corrente parciais de cada um dos elementos. Notou-se que a deposição de Ni era menor quanto maior a concentração de Co^{+2} na solução e que o aumento na concentração de glicina favorece a deposição de Co e Mo e prejudica a deposição de Ni. Além disso, a deposição de Mo foi mais influenciada pela concentração de Co^{+2} do que pela de Ni⁺². Tais observações podem ser analisadas com base nos mecanismos já propostos para deposição de Co, Ni e Mo.

Nanofios das ligas CoNi e CoNiMo foram preparados através de eletrodeposição potenciostática utilizando membranas comerciais de alumina como molde. Glicina foi utilizada como agente complexante nos eletrólitos. Fios amorfos com diâmetro médio de 200 nm e até 50 μ m de comprimento foram obtidos. Em comparação com os filmes finos estudados previamente, os nanofios apresentaram maiores coercividade e cristalinidade. A coercividade medida foi de 220 Oe com o campo magnético aplicado em paralelo aos fios e de 350 Oe com o campo aplicado perpendicularmente. A presença do molibdênio não afetou as características magnéticas dos nanofios.

Palavras-Chave: nanofios, molibdênio, materiais magnéticos, eletrodeposição, célula de Hull

ABSTRACT

Esteves, M.C. Electrodeposition of CoNi and CoNiMo Magnetic Alloys Thin Films and Nanowires. 2009. 116 pages. PhD. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work focuses on the electrodeposition of CoNi and CoNiMo thin films and nanowires. The influence of the chemical composition of several tested solutions over the properties of the material were evaluated. A rotating cylinder Hull cell allowed a more detailed study of the deposition mechanism. The thin films were galvanostatic electrodeposited from solutions containing either citrate or glycine as additives. The composition, microstructure, morphology and magnetic properties of the deposits were analyzed and related with the different bath compositions used and the applied current densities. Baths containing citrate and/or at low pH are not suitable conditions to produce magnetic films with reasonable good properties to be used in magnetic devices. Generally, use of glycine in the bath and pH 7 yielded better films. Magnetic saturation values around 1.2 T and coercivities as low as 50 Oe were obtained for films prepared using baths containing glycine. Films electrodeposited with the citrate containing baths showed higher coercivity: 125 Oe.

The investigation of a wide variation of parameters the electrodeposition of the CoNiMo alloys was performed using a rotating cylinder Hull cell. Alloy composition, current efficiency and partial currents of each metal were analyzed. The nickel deposition rate decreased by increasing Co ions and glycine in the electrolyte. The latter also resulted in an augmented concentration of Ni-Gly complexed species. Molybdenum induced codeposition was verified for both excess Ni and excess Co electrolytes. The results indicate that Mo reduction was affected by the Co/Ni ratio in the electrolyte. With an excess Ni in solution, Mo wt. % increased with an increase in cobalt ion electrolyte concentration. On the other hand, with an excess of cobalt in solution, Mo wt. % was not significantly affected by nickel ion concentration. These results were analysed based on the current proposed mechanisms for Co, Ni and Mo deposition.

CoNi and CoNiMo nanowires were electrodeposited using commercial alumina templates and a pH 7 glycine-ammonia electrolyte. The resulting magnetic properties and composition were compared with thin film counterparts. The nanowires had larger coercivity (220 Oe) and more crystallinity than the thin. The presence of molybdenum had no significant influence over the coercivity and remanence in the nanowires, unlike thin films.

Keywords: nanowires, molibdenum, magnetic materials, electrodeposition, Hull cell

1) Introdução	10
2) Objetivos	14
3) Revisão Bibliográfica	16
3.1 A célula de Hull com cilindro rotativo	16
3.2 Definição de algumas propriedades magnéticas	21
3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
3.4 Codeposição Anômala	
3.5 Codeposição Induzida	34
3.6 A liga CoNiMo	
4) Parte Experimental	
4.1 Materiais e Métodos	
4.2 Deposição de filmes em chapas de latão	40
4.3 Deposição de filmes em cilindros de latão usando a célula	de Hull rotativa42
4.4 Voltametria cíclica com microeletrodo	44
4.5 Deposição de nanofios	44
4.6 Caracterização dos filmes e nanofios	45
4.7 Estudos de corrosão	46
5) Resultados e Discussão	48
5.1 Deposição de filmes em chapas de latão	
5.1.1 Citrato de sódio como aditivo	
5.1.1 Citrato de sódio como aditivo 5.1.2 Glicina como aditivo	
 5.1.1 Citrato de sódio como aditivo 5.1.2 Glicina como aditivo 5.2 Estudos com a célula de Hull rotativa 	
 5.1.1 Citrato de sódio como aditivo 5.1.2 Glicina como aditivo 5.2 Estudos com a célula de Hull rotativa 5.3 Voltametria cíclica com microeletrodo 	

SUMÁRIO

5.5 Propriedades magnéticas	91
5.5.1 Filmes finos	91
5.5.2 Nanofios	93
5.6 Estudos de corrosão	95
6) Conclusões	
7) Sugestões para trabalhos futuros	
8) Referências	111
Apêndice	115

1) Introdução

Às vezes é difícil mensurar a importância da Físico-Química para o nosso cotidiano. Desde as Leis da Termodinâmica, até o mais elaborado estudo de Mecânica Quântica, muito do que é considerado como uma "vida confortável" teve ou tem influência da Físico-Química. A área de informática, por exemplo, teve notáveis evoluções nas décadas passadas por causa do surgimento de novas tecnologias embasadas em fenômenos ou modelos fisico-químicos.

Desde o desenvolvimento dos primeiros computadores, dispositivos de memória passaram a desempenhar função de destaque, com contínua expansão ao longo do tempo, até culminar em sua presença em massa no nosso dia-a-dia, na forma de discos rígidos (HD's) e *pen-drives*. O surgimento e evolução desses dispositivos apresenta uma estreita relação com a físico-química e com fenômenos de magnetismo. No caso específico dos discos rígidos, a gravação dos dados é feita de modo magnético e em sua fabricação são utilizados filmes finos de ligas magnéticas compostas pelos metais do grupo do ferro (Fe, Co e Ni) com possível adição de outros elementos. (Osaka, 2000). Porém, a demanda atual por maiores capacidades de memória atreladas a dispositivos de tamanho cada vez menores, exige que os materiais empregados apresentem maior densidade de saturação magnética, maior capacidade de se magnetizar. Portanto, é interessante avançar para estruturas com escala nanométrica que apresentem altíssima capacidade de gravação magnética por unidade de espaço, pois assim será possível ao mesmo tempo ampliar a capacidade de memória dos HD's e reduzir seu tamanho (volume físico).

Considerando agora outro ambiente, não relacionado com informática, o desenvolvimento de nanotecnologia aliada ao domínio da tecnologia de materiais magnéticos, ao que tudo indica, será de grande importância no futuro. Em uma recente revisão, apresentada por Šafařík e Šafařiková (2002), consta diversos trabalhos que mostram os

benefícios trazidos pelo uso de medicamentos imobilizados sobre nanopartículas magnéticas ou em fluidos magnéticos. Com a aplicação de um campo magnético externo, seria possível limitar a ação da droga ao local exato onde ela deve atuar. Com isso, efeitos colaterais tornarse-iam menores e menos quantidade de medicamento precisaria ser ministrada. Estudos para cura de câncer também envolvem o uso de fluidos magnéticos (Jordan et al., 1999; Hiergeist et al., 1999; Şincai et al., 2001). Em geral, esses fluidos são compostos por ferritas ($MO.Fe_2O_3$, sendo M = Ni, Co, Mg, Mn, Zn), magnetita (Fe_3O_4) ou maguemita (γ -Fe₂O₃). Contudo, estima-se que é possível utilizar fluidos compostos pelas mesmas ligas magnéticas metálicas utilizadas nos HD's, desde que encapsulados com algum tipo de membrana biocompatível para minimizar qualquer problema de contaminação por metais.

A imobilização de biomoléculas sobre nanopartículas magnéticas também é interessante para determinados processos bioquímicos que envolvem separação de espécies, como em processos catalisados por enzimas (Liao e Chen, 2002), que geralmente são recuperadas ao fim do processo. Assim, se as enzimas forem imobilizadas sobre partículas magnéticas, a simples aplicação de um campo magnético externo bastaria para acumulá-las e recuperá-las. A imobilização de DNA sobre partículas magnéticas também vem sendo estudada (Mornet et al., 2000). Diversas aplicações são possíveis, entre elas, o teste da presença de uma determinada seqüência genética em uma amostra pode vir a revolucionar os popularmente chamados "testes de DNA"(Alivisatos, 2002). A imobilização de biomoléculas no interior de nanotubos também parece ser interessante, uma vez que já foi demonstrado que dessa maneira é possível construir membranas seletivas para separação de enantiômeros (Lee et al., 2002), sendo que a separação dos produtos se daria da mesma forma já exemplificada para a recuperação de enzimas. Portanto, a síntese de partículas magnéticas de dimensões nanométricas é um campo muito importante do conhecimento para os dias de hoje. Assim, diversas publicações recentes tratam da síntese e caracterização de nanopartículas e também

nanofios com propriedades magnéticas (Tourillon et al., 2000; Gambardella et al., 2003; Yuan et al., 2004; Ghanem et al., 2004; Ji et al., 2004; Pirota et al., 2004).

Como dito anteriormente, ligas magnéticas geralmente são compostas por elementos do grupo do ferro (Fe, Co Ni). Neste caso, ferro e cobalto são os principais responsáveis pela resposta magnética porque apresentam maior valor de magnetização de saturação e o níquel é o principal responsável por melhorar a resistência à corrosão, sendo que sua magnetização de saturação é inferior à do cobalto e do ferro. No entanto, como o ferro é um dos metais mais susceptíveis à corrosão, o desenvolvimento de ligas que não contêm ferro é interessante porque estas apresentam melhor resistência à corrosão. Com isso, o estudo de ligas baseadas somente em cobalto e níquel torna-se importante.

As propriedades das ligas são também influenciadas pela estrutura cristalina, como mostram alguns estudos (Armyanov, 2000; Bubendorff et al., 2000; Langlais et al., 2001). A variação da composição química e o método de preparação aplicado influem diretamente na estrutura do material final, fazendo com que o estudo das condições de preparação seja fundamental. Dentre os métodos de preparação, a eletrodeposição apresenta uma boa relação custo/benefício. A eletrodeposição apresenta baixo custo de equipamentos, pouco gasto de energia e a possibilidade de trabalhar com geometrias complexas. Se comparado com métodos mais consagrados como sputtering e CVD (deposição química em fase gasosa), a eletrodeposição demanda menos gasto energético, além de não requerer aplicação de altas temperaturas, o que limita o tipo de substrato a ser usado. Por outro lado, com a eletrodeposição é mais difícil obter estrututas cristalinas homogêneas, sendo bastante comum a obtenção de material policristalino composto por mais de uma fase cristalina. Além disso, as soluções utilizadas para eletrodeposição precisam ser estudadas em detalhe, pois, o pH, a temperatura e o uso de diferentes agentes complexantes influem diretamente sobre a composição química e a estrutura cristalográfica do material obtido. Neste momento, é importante destacar que algumas propriedades magnéticas de interesse podem estar diretamente relacionadas a uma determinada fase cristalina, o que faz com que não só a composição química tenha de ser controlada.

Estudos mostram que a inclusão de fósforo ou boro pode colaborar para tornar as ligas menos cristalinas (Fujita et al., 1998; Tarozaitė et al., 2001; Marinho et al., 2002; Park et al., 2002). A amorfização das ligas pode aumentar o número de domínios magnéticos (descritos na seção 3.2), o que pode aumentar a saturação magnética e diminuir a coercividade (facilidade de magnetizar e desmagnetizar; ver seção 3.2). A inclusão de metais mais nobres, como o tungstênio e o molibdênio, também é bom. Esses metais possuem alto ponto de fusão (em torno de 3000° C), baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência à tensão mecânica e à corrosão. Assim, a presença destes metais na liga pode melhorar a resistência à corrosão e também contribuir para o aumento do número de domínios magnéticos. Estudos recentes mostram que a eletrodeposição da liga cobalto-molibdênio é possível e que a presença do molibdênio reduz a coercividade da liga (Gómez et al., 2004; Gómez; Pellicer; Vallés, 2004). Como a maioria das ligas magnéticas moles (baixa coercividade) contém ferro, a possibilidade de produzir um bom material mole sem ferro é conveniente. Portanto, como descrito acima, o estudo das ligas magnéticas CoNiMo, CoNiW, CoNiP e CoNiB pode trazer resultados muito promissores. A liga CoNiMo, particularmente, é muito interessante porque apresenta a codeposição induzida do Mo e também apresenta o comportamento anômalo do Co e do Ni, dois diferentes modelos de deposição de metais, descritos nas seções 3.4 e 3.5. Quando esses dois tipos de deposição ocorrem simultaneamente, podem surgir efeitos acoplados, com um modelo de deposição podendo ou não ser influenciado pelo outro. Tratase de um estudo inédito que pode contribuir com novos detalhes para ambos os modelos de eletrodeposição.

Por tudo que foi descrito nos parágrafos anteriores, o estudo da eletrodeposição de ligas de cobalto-níquel apresenta diversos campos pouco ou nada explorados até então. Assim, o estudo da influência de um terceiro elemento, no caso, o molibdênio, e também da composição do banho eletroquímico sobre as propriedades magnéticas, estruturais e químicas foi explorado nesse projeto. Uma célula de Hull rotativa foi utilizada, com objetivo de obter resultados mais completos sobre os mecanismos de redução das ligas metálicas estudadas. Além disso, o estudo de rotas eletroquímicas para produção de material com dimensões nanométricas também foi explorado. Constumeiramente, a apresentação dos resultados é precedida de uma breve revisão bibliográfica sobre os assuntos presentes no escopo dessa tese e sucedida pela conclusão e sugestão de trabalhos futuros.

2) Objetivos

- Eletrodepositar filmes finos das ligas CoNi e CoNiMo a partir de diferentes banhos.
 Estes irão diferir quanto ao pH, complexantes e concentração dos componentes.
- Caracterizar os filmes finos quanto à sua estrutura e propriedades magnéticas.
- Estudar os banhos que apresentaram melhores resultados de maneira mais rigorosa com intuito de avaliar o mecanismo de redução da liga e a influência de cada um dos componentes dos banhos.
- Sintetizar e caracterizar de partículas e/ou fios de dimensões nanométricas das liga CoNi e CoNiMo.
- Comparar as propriedades dos filmes finos e do material nanométrico.

3) Revisão Bibliográfica

3.1 A célula de Hull com cilindro rotativo

Em eletrodeposição de ligas, diversos fatores influenciam a composição e a morfologia do depósito obtido. Alguns deles são a concentração das espécies, a densidade de corrente ou o potencial aplicado, e os fenômenos de transporte de massa. A célula de Hull original, de forma trapezoidal, permite um arranjo entre os eletrodos de tal maneira que um gradiente de distribuição de corrente seja obtido. A Figura 3.1.1 mostra a célula de Hull e também o gradiente de corrente ao longo do cátodo (eletrodo de trabalho) devido ao ângulo entre os eletrodos. Experimentos de eletrodeposição utilizando a célula de Hull são muito práticos, uma vez que permitem que uma faixa ampla de densidades de correntes seja explorada em um único ensaio. Aplica-se uma densidade de corrente média, calculada dividindo-se a corrente aplicada pela área do eletrodo, para que a mesma seja distribuída irregularmente ao longo do eletrodo. Regiões mais próximas ao contra-eletrodo recebem uma densidade de corrente maior que a média; o inverso ocorre nos pontos mais distantes. Uma simples análise visual do filme obtido permite avaliar qual região ficou com melhor aspecto e assim determinar qual a corrente aproximada que levou a tal resultado. Equações empíricas descrevem a variação da corrente ao longo do eletrodo.

Um aspecto crítico da célula de Hull é a impossibilidade de quantificar a influência do transporte de massa, uma vez que a agitação por meio de barrinhas magnéticas não apresenta controle rígido e reprodutível das condições hidrodinâmicas. Uma alternativa é o uso de eletrodos rotativos, que são bem difundidos em eletroquímica justamente por permitirem um estudo detalhado de um sistema submetido a condições controladas de transporte de massa. A idéia de elaborar uma célula tipo a de Hull utilizando



Figura 3.1.1: Célula de Hull clássica, com as dimensões em mm (esquerda) e esquema do posicionamento dos eletrodos e formação do gradiente de corrente, indicado pelas setas (direita).



Figura 3.1.2: Célula de Hull com cilindro rotativo projetada por Madore *et al.* (1992).

eletrodos rotativos foi explorada por alguns cientistas e evoluiu ao longo do tempo até culminar nos trabalhos de Madore, Landolt e colaboradores (1992). Essa célula utiliza um eletrodo cilíndrico rotativo, com o contra-eletrodo posicionado de forma perpendicular, em uma das pontas do cilindro, como mostra a Figura 3.1.2. Esse modelo de célula foi posteriormente aperfeiçoado pelos seus criadores para ser vendido comercialmente pela empresa Autolab-Ecochemie sob o nome HT RotaHull. A Figura 3.1.3 traz uma foto do aparato comercial e um esquema mostrando sua estrutura física. O contra-eletrodo é posicionado de forma concêntrica ao eletrodo cilíndrico sobre um isolante plástico. O gradiente de corrente forma-se de tal maneira que a densidade de corrente é maior na parte inferior do eletrodo. Uma tabela, que é fornecida junto com o equipamento, relaciona a porcentagem da corrente aplicada e a efetivamente presente em cada posição ao longo do cilindro. Os valores dessa tabela são baseados na equação empírica de distrubuição de corrente do trabalho original (Madore *et al.*, 1992),

$$\frac{i(x/h)}{i_{avg}} = \frac{(0.535 - 0.458 x/h)}{[0.0233 + (x/h)^2]^{1/2}} + 8.52 \times 10^{-5} \exp[7.17 (x/h)].$$
(Eq 3.1)

em que *x* é a posição em relação ao comprimento total *h* (em centímetros)e i_{avg} é a densidade de corrente média aplicada (mA cm⁻²). Essa equação é válida para casos em que a distribuição de corrente é primária, ou seja, só depende da geometria da célula eletroquímica. Essa situação pode ser considerada como quase ideal, uma vez que fenômenos de polarização sempre ocorrem, resultando na chamada distribuição secundária de corrente. Se, além de polarização, houver limitações no transporte de massa, a distribuição de corrente torna-se terciária. Entretanto, como mostrado por Madore, Matlosz e Landolt (1992), é possível trabalhar em situações de distribuição de corrente secundária próximas à situação ideal de distribuição primária. Como mostra a Figura 3.1.4, extraída do trabalho em questão, se o número de Wagner (Wa_T) for mantido abaixo de 0,20, tal situação é atingida.



Figura 3.1.3: Foto da HT RotaHull da Autolab (esquerda), acompanhada com o esquema detalalhado de sua construção (direita). As setas mostram como é formado o gradiente de corrente.



Figura 3.1.4: Influência do número de Wagner sobre o tipo de distribuição de corrente. A linha pontilhada indica a corrente calculada com a equação 2.1, que considera a distribuição de corrente como sendo primária. Os pontos experimentais referem-se à deposição de cobre com distribuição secundária de corrente. Extraído de Madore, Matlosz e Landolt (1992).

O número de Wagner é um parâmetro adimensional, definido como:

$$Wa_{T} = (\beta_{c} \kappa) \cdot (|i_{avg}| h)^{-1}$$
(Eq. 3.2)

onde, κ é a condutividade do eletrólito (S cm⁻¹), i_{avg} é a densidade de corrente média aplicada (A cm⁻²), *h* é o comprimento do eletrodo (cm) e β_c é a constante de Tafel (V) para a reação de redução (catódica). Nota-se que um aumento da corrente aplicada implica em redução do Wa_T, ou seja, contribui para a aproximação do estado ideal de distribuição de corrente primária. Entretanto, não se pode aumentar a corrente além da corrente limite da espécie eletroativa em estudo, o que faria com que a reação em questão passasse a ser controlada por transporte de massa. A corrente limite depende de diversos parâmetros, e pode ser definida como:

$$i_{\lim} = n F D c \delta^{-1}$$
 (Eq. 3.3)

em que n = número de eléctrons envolvidos na redução, D = coeficiente de difusão do íon (cm² s⁻¹), F = constante de Faraday (C mol⁻¹), c = concentração da espécie (mol L⁻¹) e $\delta =$ espessura da camada de difusão sobre o eletrodo (µm). Para o cálculo deste último parâmetro, deve-se utilizar a equação empírica apresentada por Eisenberg, Tobias e Wilke (1954), que estima a espessura da camada de difusão em um eletrodo cilíndrico rotativo pela expressão:

$$\delta = 99,62 \text{ d}^{-0.4} \text{ v}^{0.344} \text{ D}^{0.356} \text{ S}^{-0.7}$$
(Eq. 3.4)

em que d = diâmetro do cilindro (cm), v = viscosidade cinemática (cm² s⁻¹) e S = velocidade de rotação (rpm).

Com as equações 3.3 e 3.4 é possível calcular a corrente limite de cada um dos íons presentes, e com isso utilizar densidades de correntes que garantam um baixo Wa_T . Assim, em estudos com a célula de Hull com cilindro rotativo, deve-se utilizar soluções com alta concentração iônica, o que contribui duplamente para a redução do Wa_T : no aumento da condutividade do eletrólito e na possibilidade de aplicar correntes mais altas.

3.2 Definição de algumas propriedades magnéticas (Callister, 2007)

Fenômenos magnéticos estão diretamente relacionados com a distribuição eletrônica dos átomos. Todo elétron possui momento magnético, que é gerado tanto pelo movimento de translação ao redor do núcleo atômico como pelo *spin* do próprio elétron. Como se sabe, existem dois momentos de *spin*: + ¹/₂ e - ¹/₂, sendo que elétrons emparelhados em um orbital apresentam *spin* contrário, o que resulta em momento magnético nulo. Entretanto, alguns elementos possuem elétrons desemparelhados, o que faz com que se forme um dipolo magnético, tornando esses elementos sensíveis à presença de um campo magnético externo. A forma como esses dipolos reagem ao campo é uma característica intrínseca de cada material, sendo que existem cinco diferentes grupos para classificar esse comportamento: materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Os materiais **diamagnéticos** apresentam momento magnético fraco na presença de um campo magnético externo. Além disso, o momento magnético não é permanente, ou seja, os dipolos formados são fracos e perdem o alinhamento quando o campo externo é retirado. Os dipolos se alinham no sentido contrário ao do campo aplicado. A água, a maioria dos nãometais e alguns metais como Cu, Au, Ag e Hg são exemplos de materiais diamagéticos.

Em outros materiais, como os metais Cr, Mn, Al e Pt, por exemplo, existem dipolos permanentes devido à presença de elétrons desemparelhados. Contudo, esses dipolos estão orientados ao acaso, fazendo com que o material não apresente momento magnético líquido. Quando submetidos a um campo magnético externo, esses dipolos se alinham na mesma direção do campo, ficando então magnetizados. No momento em que o campo magnético é retirado, o material perde a magnetização, pois os dipolos não interagem entre si e voltam a ficar desordenados. Materiais com esse tipo de comportamento são classificados como **paramagnéticos**.

Certos materiais apresentam momento magnético permanente, ou seja, após magnetizados por um campo magnético externo, mantêm essa magnetização quando o mesmo é retirado. Esses materiais são classificados como **ferromagnéticos**. Também possuem elétrons desemparelhados que resultam em dipolos, só que desta vez os dipolos interagem entre si e, após se alinharem pelo campo externo, retêm esse ordenamento. Fazem parte desse grupo os metais Fe, Ni e Co e também lantanídeos como Sm, Gd e Tb.

Existem ainda os materiais **antiferromagnéticos** e os **ferrimagnéticos**. Os antiferromagnéticos caracterizam-se por possuírem dipolos permanentes que interagem entre si e organizam-se de maneira antiparalela. Com isso, a resultante do momento magnético torna-se nula. Óxidos de metais de transição tais como MnO e FeO são exemplos desse tipo de material. Os compostos ferrimagnéticos são similares aos antiferromagnéticos porque também apresentam dipolos permanentes alinhados de maneira antiparalela. A diferença é que os dipolos não se anulam por completo, fazendo com que exista um momento magnético resultante. Esse comportamento ocorre com as ferritas, compostos derivados da magnetita, de fórmula Fe₃O₄. Nesta, o ferro apresenta-se em dois estados de oxidação, Fe⁺² e Fe⁺³, que possuem diferentes momentos magnéticos. Na estrutura cristalina da magnetita, os dipolos do Fe⁺³ se organizam de modo antiparalelo, com resultante magnética nula. Já os dipolos dos íons Fe⁺² es alinham de modo paralelo e são os responsáveis pelo momento magnético do composto.

Os materiais ferromagnéticos, e também os ferrimagnéticos, são compostos por pequenas regiões onde os dipolos estão todos alinhados entre si, como mostra Figura 3.2.1(a). Essas regiões são chamadas domínios magnéticos, sendo que cada domínio, devido ao alinhamento paralelo dos dipolos, apresenta-se com máxima saturação magnética. Os diversos domínios que compõem um material são separados por regiões interfaciais chamadas de paredes de domínio, cujo esquema pode ser visto na Figura 3.2.1(b), onde a orientação dos

dipolos muda gradualmente até alinhar-se com os dipolos do domímio adjacente. Compostos policristalinos possuem inúmeros domínios microscópicos, com diversas orientações. A soma vetorial da magnetização de cada domínio resulta no momento magnético da amostra inteira.

Um material ferromagnético recém preparado, que nunca tenha estado sob ação de um campo magnético externo, apresenta um dado estado inicial de orientação dos domínios. Em alguns casos, o material pode estar desmagnetizado, com os domínios orientados de tal forma que a resultante da força magnética é nula. Quando um campo externo é aplicado, os domínios passam a se orientar conforme esse campo. Essa mudança de orientação envolve mudança tanto na forma do domínio como também nas paredes entre os domínios. Quanto mais intenso o campo externo, maior a orientação entre os domínios e, conseqüentemente, maior a magnetização do material. É evidente que o tamanho e disposição dos domínios vai determinar quão fácil é mudar a orientação de cada um. Eventualmente, a orientação entre os domínios atinge um ponto máximo e não é mais afetada pelo campo externo. Esse ponto é chamado de **magnetização de saturação** (M_s). Um ímã é tão melhor quanto maior for sua M_s . Como já dito anteriormente, se o campo externo for retirado nesse momento, o material ferromagnético mantém o seu estado de saturação, isto é, continua magnetizado. A Figura 3.2.2 mostra uma representação da ação de um campo externo H sobre um material ferromagnético que inicialmente apresentava resultante magnética nula.



Figura 3.2.1: (a) Representação dos domínios magnéticos de um material ferromagnético. As setas são os dipolos magnéticos, alinhados entre si dentro de cada domínio. (b) Representação da interface (parede) entre domínios. Uma mudança gradual da orientação dos dipolos ocorre ao longo da parede.



Figura 3.2.2: Representação da ação de um campo magnético externo H sobre de um material ferrimagnético inicialmente desmagnetizado. Os pontos de U a Z mostram a variação da orientação dos domínios: em U os domínios estão alinhados ao acaso; em Z os domínios estão todos alinhados na direção do campo externo e a amostra atingiu sua magnetização de saturação M_s .

Algumas propriedades magnéticas dos materiais podem ser avaliadas através de curvas de histerese, como mostra a Figura 3.2.3. Inicialmente, o material é magnetizado até sua saturação, no ponto *S* da figura. Em seguida, o campo externo passa a ser reduzido e depois aplicado na direção oposta. Quando o campo aplicado é nulo (H = 0), o material ainda apresenta alguma magnetização (M > 0), representada na figura por B_r . Esse valor é chamado de magnetização remanescente ou simplesmente remanescência. Com o campo aplicado na direção inversa (H < 0), o material finalmente perde toda sua magnetização (M = 0). A intensidade do campo neste momento, no ponto H_C da figura, é chamada de coercividade. Com o contínuo aumento da intensidade do campo externo, chega-se ao ponto *S'* da figura, onde o material atinge novamente a saturação, desta vez com os domínios magnéticos alinhados em sentido oposto. O campo é então aplicado novamente no sentido oposto até o material atingir a saturação novamente (ponto *S*) e a curva de histerese está completa. Assim sendo, a avaliação da curva de histerese de uma amostra de material ferromagnético permite que três importantes características sejam analisadas: o valor da magnetização de saturação, a remanescência e a coercividade.

As curvas de histerese podem variar para um mesmo material dependendo da posição em que o campo externo é aplicado devido ao fenômeno chamado de anisotropia magnética. Em geral, curvas de histerese são registradas com o campo aplicado de forma paralela e de forma perpendicular à amostra. Se as curvas apresentam formato diferente, diz-se que o material apresenta anisotropia magnética. A estrutura cristalina do material é que causa esse fenômeno, pois o alinhamento dos domínios magnéticos depende das fases cristalinas presentes e dos seus respectivos planos de orientação. Em geral, existe uma direção cristalográfica onde a magnetização do material é atingida mais facilmente. Essa direção é chamada de eixo de magnetização fácil. A Figura 3.2.4 mostra duas curvas de histerese obtidas aplicando o campo em posição paralela e em posição perpendicular à amostra de um



Figura 3.2.3: Curva de histerese de um material ferromagnético submetido à ação de um campo H. Os pontos $S \in S'$ referem-se ao material em estado de saturação magnética. Os valores $B_r \in H_C$ referem-se à remansecência magnética e à coercividade do material analisado.



Figura 3.2.4: Curvas de histerese de um material ferromagnético submetido à ação de um campo *H*. (\bullet) campo aplicado em posição paralela à amostra; (O) campo aplicado em posição perpendicular à amostra.

material que apresenta anisotropia magnética. Quando o campo é aplicado em direção perpendicular, a saturação magnética é atingida mais facilmente do que quando o campo é aplicado na outra posição.

A área dentro da curva de histerese equivale à energia magnética que é perdida na forma de calor a cada vez que um ciclo de magnetização-desmagnetização é realizado. Como as curvas de histerese variam conforme o material e sua estrutura cristalina, uma classificação pode ser dada dependendo do tipo do formato da curva. Materiais magnéticos são classificados como moles quando apresentam curvas de histerese com área reduzida. Esses materiais em geral são aplicados em dispositivos que dependem de rápida magnetização com aplicação de um campo de intensidade mínima possível. As cabeças de gravação dos discos de memória (HD) de computadores utilizam esse tipo de material (Osaka, 2000), pois a velocidade de gravação e leitura dos dados depende do quão rápido um ciclo magnetização pode ser realizado. Por outro lado, os materiais magnéticos são classificados como duros quando apresentam curvas de histerese com grande área. Esse tipo de material só atinge a saturação com aplicação de campos mais intensos e precisa ser submetido a um campo inversamente intenso para que se desmagnetize. Com isso, esses materiais são aplicados em dispositivos de memória onde a informação fica gravada de forma magnética. Nos HD's dos computadores, o disco de memória é formado por filmes de material magnético duro e o código binário de informação é gravado em bits desses filmes que podem estar em estado magnetizado ou em estado desmagnetizado. A Figura 3.2.5 mostra a comparação de duas curvas de histerese típicas de materiais moles e duros.

Essa diferença de comportamento entre os materiais duros e moles ocorre porque, dependendo da estrutura cristalina e de características intrínsecas dos materiais, os domínios magnéticos se alinham com mais ou menos facilidade. Além disso, na prática não se utiliza o valor da área da curva de histerese para determinar se um material é mole ou duro. O valor da coercividade é a medida mais comum utilizada para comparar materiais, uma vez que curvas com menor área apresentam valores reduzidos de H_C . Não existe uma definição acerca dos valores de H_C , mas grosso modo um material mole apresenta H_C abaixo de 1 Oe, enquanto os materiais duros apresentam H_C acima dos 1000 Oe. Obviamente, tudo depende da aplicação que o material terá.



Figura 3.2.5: Curvas de histerese típicas de um material ferromagnético *duro* e de um material ferromagnético *mole* submetido à ação de um campo *H*.

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Macdonald, 1987)

A impedância (Z) é uma medida física que se refere à facilidade de se passar corrente por um sistema. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) trata da análise da resposta física de um sistema eletroquímico em estado estacionário, ou no equilíbrio, quando este é submetido a uma pequena perturbação, seja de corrente, seja de potencial. Assim, quando o sistema é submetido a uma perturbação senoidal de tensão com freqüência *@*:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t)$$
(Eq. 3.5)

ele fornece uma resposta sinusoidal de corrente de mesma freqüência:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi)$$
 (Eq. 3.6)

em que V_0 é o potencial inicial do sistema, I_0 a corrente inicial que passa pelo sistema, t é o tempo e ϕ o deslocamento de fase, que é determinado pelo processo de relaxação do sistema. Após receber o pulso de tensão, o sistema sofre uma variação e depois relaxa, voltando ao estado anterior ao pulso. A função que rege essa resposta é dada pela impedância, definida como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$
(Eq. 3.7)

e medida em Ohm (Ω). Como mostra a equação 3.7, a impedância é uma função complexa da freqüência. Assim, os dados de Z são uma representação gráfica das respostas obtidas dentro de uma determinada faixa de freqüência estudada, que em geral vai de alguns mHz até a faixa de MHz. A representação da Z como um número complexo pode ser dada por:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega)$$
 (Eq. 3.8)

ou

_ _

$$Z(\omega) = |Z|(\omega) \exp[j \phi(\omega)]$$
 (Eq. 3.9)

onde

$$|Z| = \sqrt{\frac{2}{Z_{\rm re}} + \frac{2}{Z_{\rm im}}}$$
 (Eq. 3.10)

e

$$\phi(\omega) = \arctan \left(Z_{im}(\omega) / Z_{re}(\omega) \right)$$
 (Eq. 3.11)

onde Z_{re} e Z_{im} representam a parte real e imaginária dada pelo número complexo e $j = \sqrt{-1}$ por definição. Classicamente, dois tipos de representação gráfica são utilizados. A representação de Nyquist, que segue a equação 3.8, apresentando um eixo real e um eixo imaginário. Já a representação de Bode relaciona o módulo de Z com o logaritmo de ω . Um exemplo destas representações está na figura 3.3.1, que será discutida mais adiante.

Uma das vantagens do uso da EIE é a natureza não destrutiva da técnica. A aplicação de perturbações infinitesimais sobre o estado estacionário de um sistema não traz qualquer tipo de prejuízo, tanto que a técnica é muito utilizada no estudo e restauração de obras de arte. Outra vantagem é poder trabalhar no domínio freqüência, que apresenta equações matemáticas muito mais simples do que se o sistema fosse estudado no domínio tempo. Mesmo assim, os resultados obtidos geralmente são complexos, de difícil interpretação. Muitas vezes os números obtidos não têm significado físico plausível. A varredura de freqüências executada durante a aquisição dos dados permite que os mais diferentes processos ao qual um sistema está sujeito possam ser detectados. Difusão, transferência de cargas, formação de dupla camada elétrica e até movimento de cargas dentro de um sólido são alguns dos processos que podem ser identificados pela EIE. Teoricamente, os dados obtidos podem ser interpretados como funções matemáticas. Entretanto, a complexidade destas é tanta que torna esse tipo de tratamento matemático inviável para a maioria dos sistemas reais.

30

Para solucionar o problema, Boukamp (1989) desenvolveu um algoritmo computacional que relaciona os diagramas de impedância com respostas de circuitos elétricos, os chamados circuitos equivalentes. O programa busca ajustar os dados à resposta de um circuito elétrico que forneceria uma resposta de Z semelhante. Assim, a presença de um resistor pode estar relacionada com o eletrólito suporte, um capacitor com a dupla camada elétrica, e assim por diante. Um sistema simples, como um eletrodo metálico em contato com um eletrólito qualquer, pode ser representado por um resistor em série com um par resistor/capacitor (RC). O eletrólito age como um resistor, que dificulta a passagem da corrente. Já a dupla camada elétrica pode ser vista como um par RC, uma vez que a corrente deve vencer sua resistência, ao mesmo tempo que o pareamento de cargas existente age como um capacitor. A figura 3.3.2 ilustra melhor o exemplo. A resposta de impedância esperada para este circuito foi mostrada nos diagramas da figura 3.3.1. No diagrama de Nyquist, o valor de Z_{re} onde o arco se inicia é o valor da resistência do eletrólito. Já o valor de Z_{re} onde o arco termina indica o valor da resistência da dupla camada. A presença de um capacitor paralelo a um resistor é a responsável pelo aparecimento do arco. A representação da impedância como um número complexo faz com que o capacitor gere valores imaginários de impedância, pois sua resposta não está em fase com a do resistor.

Mas não é assim tão simples quanto parece, uma vez que a complexidade de um sistema eletroquímico nem sempre pode ser representada por um simples circuito elétrico. Além disso, mais de um circuito equivalente pode representar uma mesma resposta, o que pode trazer problemas de interpretação dos dados. Assim, muito cuidado deve ser tomado ao atribuir um circuito equivalente ao sistema eletroquímico em estudo.



Figura 3.3.1: Representações gráficas clássicas para a impedância de um sistema.



Figura 3.3.2. Circuito equivalente para uma interface metal eletrólito.

3.4 Codeposição Anômala

O fenômeno da codeposição anômala ocorre quando o metal menos nobre acaba sendo depositado preferencialmente ao metal mais nobre quando ambos estão numa mesma solução, apesar do metal mais nobre apresentar potencial de redução maior. Esse tipo de comportamento é constantemente verificado em ligas envolvendo metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co). A deposição do metal mais nobre é inibida pela presença do elemento menos nobre, fazendo com que a composição da liga seja diferente ou até mesmo inversa à proporção entre as concentrações de cada espécie em solução. Esse efeito é maior quando a reação de redução do metal menos nobre está sob controle cinético e é menor caso a velocidade de tal reação passe a ser controlada por transporte de massa. Diversos modelos para explicar esse comportamento vêm sendo publicados desde a década de 1960, principalmente para o sistema NiFe. Inicialmente, Dahms e Croll (1965) sugeriram que a formação de hidróxidos dos elementos menos nobres na superfície do eletrodo bloqueava a redução do outro metal. A redução de H_3O^+ poderia ocorrer em paralelo com a redução de metais, dependendo do potencial ou da corrente aplicada, e causaria o aumento do pH local, ocasionando a formação de tais hidróxidos. Mais tarde, Horkans (1981) mostrou que o fenômeno ocorria mesmo em condições nas quais a formação de H_{2(g)} seria insignificante para causar uma variação abrupta no pH. Veio então a proposta de diversos autores (a síntese desses trabalhos pode ser vista em Zech, Podlaha e Landolt, 1999; Sasaki e Talbot, 2000) de que uma das etapas da transferência de carga do eletrodo para o íon poderia envolver uma espécie do tipo MOH⁻. Essa reação ocorreria em paralelo à redução do íon M^{+2} . Foi mostrado que, para um dado pH, a formação dessas espécies segue a ordem FeOH⁻ > CoOH⁻ > NiOH⁻, exatamente a ordem de eletrodeposição preferencial.

Como alternativa a esse modelo Zech, Podlaha e Landolt (1999) apresentaram uma proposta que envolve a adsorção de espécies intermediárias sobre o eletrodo. Esse modelo

assume uma forma mais geral, pois não explicita como são esses intermediários. Por outro lado, permite explicar porque, além da inibição, em alguns casos é verificado que a corrente parcial de deposição dos metais na forma de liga é maior do que quando cada metal é depositado individualmente. Seguem abaixo as reações do modelo para a deposição de uma liga entre os metais M_1 (mais nobre) e M_2 (menos nobre):

$$M_1^{+2} + e^- \rightarrow M_1^{+1}_{(ads)}$$
 (Eq. 3.12)

$$M_1^{+1}_{(ads)} + e^- \to M_{1(s)}$$
 (Eq. 3.13)

$$M_2^{+2} + e^- \rightarrow M_2^{+1}_{(ads)}$$
 (Eq. 3.14)

$$M_2^{+1}_{(ads)} + e^- \to M_{2(s)}$$
 (Eq. 3.15)

$$M_1^{+2} + M_2^{+2} + e^- \rightarrow [M_2 M_1]^{+3}_{(ads)}$$
 (Eq. 3.16)

$$[M_2M_1]^{+3}_{(ads)} + e^{-} \rightarrow M_{2(s)} + M_1^{+2}$$
 (Eq. 3.17)

Assim, esse modelo não entra em conflito com o que já fora estudado sobre a formação de hidróxidos e prevê um caminho de reação que explica porque em alguns casos o metal menos nobre é reduzido mais facilmente na presença do metal mais nobre (reações 3.16 e 3.17).

3.5 Codeposição Induzida

Uma característica interessante do Mo (e também do W) é que não é possível eletrodepositar o metal puro a partir de solução aquosa; ele somente pode ser codepositado junto com elementos do grupo do ferro (Fe, Co, Ni). Diversos mecanismos foram propostos para explicar esse comportamento, que foi batizado de codeposição induzida. A primeira contribuição significativa (Ernst et al., 1955 e 1958) propôs que os elementos induzidos, Mo ou W, formavam um intermediário óxido na superfície do eletrodo, que seria na seqüência

reduzida ao metal pelo $H_{2(g)}$. Contudo, esta proposta não era capaz de explicar o fato de que mais Mo (ou W) era codepositado em situações em que a geração de $H_{2(g)}$ era ínfima. O mecanismo foi então expandido por Akiyama e Fukushima (1992) supondo que o $H_{2(g)}$ adsorvia no elemento do grupo do ferro codepositado e que o elemento induzido (Mo ou W) era reduzido nestes sítios. Assim, o metal do grupo do ferro agiria como um catalisador e parecia existir um limite teórico para a quantidade de Mo codepositada em uma liga. Entretanto, Podlaha, Matlosz e Landolt (1993) mostraram que o teor (% em massa) de Mo em uma liga NiMo poderia exceder esse limite, conseguindo obter depósitos metálicos com até 48% de Mo.

Chassaign, Quang e Wiart (1989) propuseram que o íon do grupo do ferro seria o responsável pela formação de um intermediário (e não o metal já depositado) e que esse intermediário seria reduzido pelo $H_{2(g)}$ para formar a liga NiMo. Porém, Podlaha e Landolt (1997) mostraram que a taxa de deposição do Mo não era controlada pela reação de formação de $H_{2(g)}$. Assim, um novo modelo foi apresentado, em que a codeposição do Mo seria catalisada pelos íons do grupo do ferro em solução, através da formação de um intermediário misto. O intermediário podia adsorver na superfície do eletrodo para em seguida ser reduzido, sendo o processo independente da reação de evolução de hidrogênio (REH). Com essa proposta, as espécies iônicas do grupo do ferro agem como um catalisador e são reduzidas independentemente do intermediário iônico misto e com isso a quantidade de Mo que pode ser depositada não é limitada. Mais recentemente, Gómez, Pellicer e Vallés (2005-a) mostraram que o primeiro estágio da formação da liga envolve a redução parcial do Mo a diferentes estados de oxidação, em concordância com o que já havia sido proposto pelos modelos anteriores. Estas espécies MoO_x fariam então parte do intermediário misto entre Mo e o elemento do grupo do ferro que seria posteriormente reduzido à liga metálica.
Comum a todas estas considerações mecanísticas é que a natureza do agente complexante não foi considerada. Em trabalhos de codeposição de Mo, o citrato, seja na forma de ácido cítrico ou citrato de sódio, geralmente é usado como agente complexante e os modelos discutidos consideram que ele faça parte do intermediário misto. As reações químicas para codeposição induzida do Mo, segundo o modelo de Podlaha e Landolt (1997), são:

$$MoO_4^{-2} + M(II)L + 2 H_2O + 2 e^- \rightarrow [M(II)LMoO_2]_{(ads)} + 4 OH^-$$
 (Eq. 3.18)

$$[M(II)LMoO_2]_{(ads)} + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow Mo_{(s)} + M(II)L + 4 OH^-$$
 (Eq. 3.19)

onde L representa o agente complexante. Este modelo tem sido capaz de explicar os resultados de diversos pesquisadores.

3.6 A liga CoNiMo

Existem poucos estudos publicados acerca da liga CoNiMo. Chu e Wu (2000, 2001) eletrodepositaram filmes de CoNiMo e estudaram as fases cristalinas formadas após tratamento térmico a diferentes temperaturas. Os filmes foram depositados a partir de um banho de sais de sulfato com pH 10 contendo citrato e glicina como agentes complexantes. Os filmes recém depositados eram amorfos e apresentavam baixa coercividade, 2,7 Oe, e também baixo M_S (0,26 T). A composição obtida foi Co₇₆Ni₆Mo₁₈. Após submeter os filmes a um tratamento térmico entre 25 °C e 300 °C, a saturação aumentou para 0,70 T, mantendo-se constante quando temperaturas superiores a 300 °C foram testadas. O valor de H_C aumentou quando temperaturas acima de 300 °C foram aplicadas, atingindo um máximo de 470 Oe quando o filme foi submetido a 700 °C. A aplicação de temperaturas acima de 700 °C, chegando até 900 °C, resultou na redução de ambos H_C e M_S. Segundo os autores, o aumento nos valores de H_C e M_S ocorreu por causa da cristalização do material amorfo na fase ferromagnética ε-Co rica em Mo. Já a redução posterior dos valores ocorreu devido à transição desta fase para a fase α -Co. A eletrodeposição de filmes de CoNiMo também foi estudado por Gómez, Pellicer e Vallés (2005-b) utilizando eletrólitos contendo citrato como aditivo em pH 4. Os filmes apresentaram-se cristalinos com M_S = 1,2 T e H_C = 65 Oe. Alguns ensaios de corrosão foram realizados e os resultados foram comparados com os obtidos em um estudo anterior do grupo sobre a liga CoMo. Foi mostrado que os filmes da liga CoNiMo apresentam melhor resistência à corrosão e praticamente as mesmas propriedades magnéticas dos filmes de CoMo. Esses filmes possuíam em média 14% de Mo (CoMo inclusive) e 13% de Ni, em massa. Entretanto, esse trabalho não envolveu o estudo de filmes finos, pois os estudos foram todos feitos em substratos de pequena área (0,03 cm²).

Em um trabalho posterior, Gómez e colaboradores (2006) apresentaram um estudo mais elaborado sobre a eletrodeposição de filmes finos da liga CoNiMo sobre substrato de silício, visando a aplicação deste material em atuadores micro-eletromecânicos (MEMS). O uso de banhos contendo sacarina foi testado. Esse aditivo geralmente é utilizado diminuir a tensão residual fazendo com que os filmes depositados sejam mais homogênios e menos propensos a apresentar rachaduras. Em contrapartida, é comum que haja incorporação de enxofre nos filmes, o que implica na redução da resistência à corrosão. No trabalho em questão, os autores verificaram esse comportamento ao comparar dois voltamogramas cíclicos de soluções com e sem sacarina. Foi mostrado que a área do pico de oxidação referente à solução com sacarina é muito maior do que a área verificada quando a sacarina estava ausente, sendo que a parte catódica dos voltamogramas foi similar em ambos os casos. Isso indica claramente que a liga pode ser oxidada mais facilmente quando a deposição é feita com sacarina. Contudo, a morfologia dos filmes preparados com banhos contendo sacarina mostrou-se mais homogênea, com baixa rugosidade e sem rachaduras. Os filmes apresentaram estrutura cristalina do tipo hexagonal (hcp) e com picos um tanto largos, indício de baixa cristalinidade. Ao comparar os filmes de CoNiMo com filmes de CoMo, notou-se que a liga ternária apresentou maior dureza (módulo de Young), menor H_C (50 *vs.* 70 Oe) e maior remanescência magnética. Uma microválvula de silício foi recoberta com um filme de liga CoNiMo e o funcionamento da mesma foi testado com auxílio de um ímã. Este teste teve sucesso e mostrou que filmes finos desta liga podem ser aplicados em MEMS.

4) Parte Experimental

4.1 Materiais e Métodos

Aqui estão relacionados todos os reagentes e equipamentos utilizados ao longo da execução deste trabalho. Como grande parte dos ensaios experimentais foram realizados em três laboratórios diferentes, sendo dois na Universidade de São Paulo e o outro na *Louisiana State University*, será indicado a procedência dos equipamentos utilizando a seguinte referência:

- a) Laboratório do Prof. Dr. Paulo T. A. Sumodjo, Instituto de Química USP
- b) Laboratório do Prof. Dr. Hercílio G. de Melo, Escola Politécnica Eng. Quím. USP
- c) Laboratório da Prof. Dr. Elizabeth J. Podlaha, Dept. Chem. Eng. LSU

Outras instalações foram utilizadas e estão indicadas, quando necessário. Segue abaixo a relação de equipamentos:

- 1) Fonte de corrente contínua Suplitec mod. FA 5030 (a).
- Potenciostatos: Princeton Applied Research mod. 273A (a), Solartron mod. 1287 (b,c), BAS-Zahner mod. IM6e (c).
- 3) Analisador de resposta de frequência Solartron mod. 1255 (b).
- 4) Célula de Hull rotativa Autolab mod. RotaHull (c).
- 5) Medidores de pH: Micronal (a) e Orion (c).
- Espectrômetro de emissão atômica Spectroanalytical Instruments do laboratório da Prof. Dr. Elizabeth de Oliveira, IQ-USP.
- Microscópios eletrônicos de varredura: Cambridge Instruments mod. Stereoscan 240 (laboratório de MEV do Dep. de Eng. de Materiais da Escola Politécnica – USP), Jeol mod. JSM-840A (c) e mod. JSM-7401F acoplado ao EDS marca Noran, do IQ-USP.

- Difratômetros de raios-X: X-Bruker AXS mod. D8 Advance do laboratório do Prof.
 Dr. Reginaldo Muccillo, Instituto de Pesquisas Energéricas e Nucleares (IPEN) e Rigaku mod. Miniflex (c).
- Magnetômetro Princeton Applied Research mod. VSM-2500 do laboratório de magnetismo do Instituto de Física – USP.

Segue agora a relação de reagentes e materiais de consumo utilizados, seguido do fabricante:

- cloretos de cobalto e níquel hidratados (CoCl₂ e NiCl₂); Synth e Fischer
- sulfatos de cobalto e níquel (CoSO₄ e NiSO₄); Fischer
- molibdato de sódio (Na₂MoO₄); Synth
- citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇); Synth
- ácido amino-acético (glicina; C₂H₅O₂N); Synth
- cloreto e sulfato de sódio (NaCl e Na₂SO₄); Synth, Merk e Fischer
- ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄); Merk
- hidróxido de sódio (NaOH); Synth
- membranas de alumina (Al₂O₃) com 0,2 μ m de tamanho de poro; Whatman
- folhas de latão de espessura 0,10 e 0,25 mm; sem marca
- cilindros de latão de 12 X 0,6 cm; sem marca

4.2 Deposição de filmes em chapas de latão

Filmes de CoNiMo foram eletrodepositados usando diversas soluções, descritas na Tabela 4.1. Dois aditivos diferentes foram testados: citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7$) e glicina ($C_2H_5O_2N$). As soluções com citrato foram usadas com pH constante e igual a 4. Por outro lado, o pH das soluções com glicina foi ajustado em 7 ou 10. Em ambos os casos, o pH foi ajustado usando HCl ou $NH_{3(aq)}$. Diferentes razões molares entre os íons metálicos, [Co⁺²]/[Ni⁺²] e [Co⁺²]/[MoO₄⁻²], foram testadas nos banhos contendo citrato. A condição experimental que resultou nos melhores depósitos (filmes aderentes e homogêneos) e nas maiores eficiências de corrente foi escolhida para ser testada com glicina. Filmes de CoNi foram depositados a partir de soluções similares, porém sem o sal de molibdênio, para efeito de comparação. Como substrato para os depósitos foram utilizadas placas de latão com área de 4 cm². Os substratos foram limpos em duas etapas, com soluções de dodecil-sulfato de sódio e HCl diluído. As soluções de limpeza foram aplicadas com escovas de dentes macias, sendo que cada solução foi esfregada durante um minuto sobre o substrato.

As eletrodeposições foram feitas galvanostaticamente utilizando uma fonte de 30 A e 50 V, Suplitec mod. FA 5030. A carga foi mantida constante em 30 C cm⁻² para todos os experimentos, resultando em espessuras dos filmes variando entre 3 e 7 μ m, dependendo da eficiência de corrente. A densidade de corrente aplicada foi variada entre 1 e 300 mA cm⁻². Todos os ensaios foram feitos sob agitação, utilizando barra magnética com velocidade aproximada de 180 rpm. Uma caixa de acrílico com capacidade de 50 mL e base retangular foi usada como célula eletroquímica. Uma rede de platina foi usada como eletrodo auxiliar, posicionada paralelamente ao eletrodo de trabalho. As soluções foram desoxigenadas com N_{2(g)} antes de se iniciarem os experimentos e mantidas a temperatura ambiente.

	Composição / mol L ⁻¹					
	citrato			glicina		
	C1	C2	C3	G1	G2	
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,20	0,24	0,24	0,24	0,24	
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,10	0,06	0,06	0,06	0,06	
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,005	0,006	0,003	0,006	0,006	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,305	0,306	0,303	-	-	
$C_2H_5O_2N$	-	-	-	0,31	0,62	
NaCl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
рН	4	4	4	7 ou 10	7 ou 10	

Tabela 4.1. Composição dos banhos usados para a eletrodeposição dos filmes.

4.3 Deposição de filmes em cilindros de latão usando a célula de Hull rotativa

Filmes de CoNiMo foram eletrodepositados usando uma célula de Hull cilíndrica e rotativa tendo como eletrodos de trabalho cilindros de latão de 0,6 cm de diâmetro e área total exposta de 15,3 cm². O eletrodo auxiliar foi uma rede de platina e os experimentos foram feitos a uma velocidade de rotação de 500 rpm. A densidade de corrente aplicada foi de 110 mA cm⁻². Contudo, como a célula de Hull fornece um gradiente de concentrações, um intervalo de densidades de corrente entre 20 e 400 mA cm⁻² foi de fato utilizado.

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram os vários banhos de deposição contendo glicina que foram testados, alguns com excesso de Co^{2+} e outros, de Ni^{2+} . O pH dos banhos foi ajustado em 7 e os experimentos foram feitos em temperatura ambiente.

Tabela 4.2. Composição dos banhos de eletrodeposição de filmes de CoNiMo. Todos os banhos continham Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e o pH ajustado a 7. *concentração aproximada necessária para acerto do pH. Valores em *mol* L^{-1} .

	1	2	3	4
NiSO ₄	0,24	0-0,12	0,24	0,06
CoSO ₄	0-0,12	0,24	0,06	0,24
Na ₂ MoO ₄	0,006	0,006	0-0,012	0-0,012
Glicina	0,31	0,31	0,31	0,31
NH _{3(aq)} *	0,16	0,16	0,16	0,16

Tabela 4.3. Composição dos banhos de eletrodeposição de filmes de CoNiMo. Todos os banhos continham Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ e o pH ajustado a 7. *concentração aproximada necessária para acerto do pH. Valores em *mol L*⁻¹.

	1	2	3
NiSO ₄	0,24	0,24	0,24
CoSO ₄	0,06	0,06	0,06
Na ₂ MoO ₄	0,006	0,006	0,006
Glicina	0,16	0,31	0,62
NH _{3(aq)} *	0,08	0,16	0,31

4.4 Voltametria cíclica com microeletrodo

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando célula de três eletrodos: microeletrodo de platina (5 μ m) como trabalho, calomelanos saturado (ECS) como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Um potenciostato Solartron mod. 1287 foi utilizado para as medidas. Diversos programas de varredura de potencial foram utilizados e estão indicados nas respectivas figuras. Os banhos eletrolíticos testados estão descritos na Tabela 4.2. As soluções sempre foram desoxigenadas burbulhando-se N_{2(g)} e os experimentos realizados a temperatura ambiente.

4.5 Deposição de nanofios

Para a preparação de nanofios de CoNi e CoNiMo, foram utilizadas membranas de alumina da marca Whatman (nome comercial da membrana: Anodisc Membrane Filters) com espessura de 50 μ m e tamanho médio de poro 0,2 μ m. Para que fosse possível a eletrodeposição do material dentro dos poros da membrana de óxido, uma camada de ouro (em torno de 50 μ m) foi depositada em um dos lados, utilizando a técnica de *sputtering*. A membrana era então inserida em um suporte plástico contendo uma chapa de cobre ligada a um fio para o contado elétrico, como mostra a Figura 4.1. O uso do suporte é necessário para evitar o contato da solução com o filme de ouro, fazendo com que a deposição ocorra somente dentro dos poros, e também para delimitar a área exposta, que no caso era de 1,24 cm².



Figura 4.1: Suporte para a membrana de alumina, com chapa de cobre na parte interna e tampa com *o-rings* para selagem.

As deposições foram efetuadas em uma célula com os mesmos três eletrodos descritos acima. A solução de trabalho era composta por: NiSO₄ 0,24 mol L⁻¹, CoSO₄ 0,06 mol L⁻¹, Na₂MoO₄ 0,006 mol L⁻¹, glicina 0,31 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O sal de molibdênio não era utilizado quando fios de CoNi eram desejados. O pH foi ajustado em 7 utilizando solução de NH_{3(aq)} concentrada. A solução foi desoxigenada burbulhando-se N_{2(g)} e os experimentos realizados a temperatura ambiente. As deposições foram feitas potenciostaticamente num potenciostato/galvanostato mod. IM6e, marca BAS-Zahner. Para decidir qual potencial a aplicar, voltamogramas cíclicos foram obtidos usando as soluções em questão, empregando um microeletrodo de Pt. Após alguns testes em diversos potenciais entre -1,2 e -2,0 V, dois potenciais apresentaram os melhores resultados: -1,2 e -1,3 V (vs. ECS).

4.6 Caracterização dos filmes e nanofios

A composição dos filmes depositados em chapas de latão foi analisada por espectroscopia de emissão atômica (Spectroanalytical Instruments) e espectroscopia de energia dispersiva EDS (Link Analytical). Para a análise por emissão atômica, os filmes foram dissolvidos com solução de HNO₃ 10% em volume. A massa dos filmes foi determinada por meio da pesagem do substrato antes e depois das deposições. Sabendo-se as massas dos filmes e a carga total utilizada (30 C cm⁻²), foi possível calcular a eficiência de corrente utilizando a lei de Faraday (1 mol de elétrons equivale a 96450 C). A morfologia dos filmes foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mod. Stereoscan 240 – Cambridge Instruments e a microestrutura analisada por difração de raios-X (X Bruker AXS Model D8 Advance). As propriedades magnéticas foram verificadas com um magnetômetro da marca PAR, mod. VSM-2500.

A composição e a espessura dos filmes depositados nos cilindros de latão foram determinadas usando um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Kevex. As

eficiências de corrente foram calculadas utilizando a lei de Faraday, a partir dos dados de espessura e composição dos filmes. O exame e a microanálise das superfícies e foram feitas usando um MEV da marca JEOL, mod. JSM-840A.

Para analisar a morfologia dos nanofios, a membrana de alumina foi dissolvida em solução KOH 1 mol L⁻¹ por um período de 3 h. Em seguida, o material foi lavado com água destilada e seco usando jato de $N_{2(g)}$. O mesmo MEV anterior foi utilizado. A análise da composição dos nanofios foi feita com um EDS da marca Noran-Thermo acoplado a um MEV JEOL, mod. JSM-7401F, sendo a energia utilizada de 15 kV. Diversos pontos ao longo do nanofios foram inspecionados. As propriedades magnéticas dos nanofios foram analisadas utilizando um magnetômetro da PAR mod. VSM-2500, com amostragem de 200 pontos por minuto e campo máximo aplicado de 10 kG (1 T). A estrutura foi analisada em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Miniflex, sob as seguintes condições: amostragem a cada 0,02° com varredura de 20° a 100° com 0.5° min⁻¹. Neste caso, a membrana de alumina não foi dissolvida, pois a mesma é amorfa e não causa nenhum tipo de interferência.

4.7 Estudos de corrosão

Filmes de Co, Ni, CoNi e CoNiMo foram eletrodepositados utilizando banhos similares à solução C2 da Tabela 4.1, sendo que para a deposição do filme de Co a concentração do sal de Co²⁺ foi 0,24 mol L⁻¹. A deposição foi realizada com densidade de corrente de 10 mA cm⁻², durante 50 minutos, utilizando uma fonte de 30 A e 50 V, Suplitec mod. FA 5030. Ensaios de corrosão foram feitos através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto (PCA) utilizando um analisador de resposta de freqüência mod. 1255 e um potenciostato mod. 1287, ambos fabricados pela Solartron. Os filmes foram imersos em solução 5% em massa de NaCl

(pH 6,4) durante um período de 24 horas. Ao longo desse período, cinco espectros de impedância foram registrados para cada filme, varrendo freqüências de 1 MHz até 100 kHz com 10 mV de perturbação *vs.* PCA.

5) Resultados e Discussão

5.1 Deposição de filmes em chapas de latão

5.1.1 Citrato de sódio como aditivo

O efeito da densidade de corrente e da composição do banho (soluções C1, C2 e C3 da Tabela 4.1) sobre a eficiência de corrente obtida para filmes da liga CoNiMo pode ser visto na Figura 5.1.1. A concentração total de metais foi mantida em 0,305 mol L^{-1} , sendo a relação entre o aditivo e a concentração total de metais igual a 1 e o pH ajustado em 4. Os resultados obtidos para os filmes da liga CoNi também estão apresentados na mesma figura para comparação. Observa-se que a mudança na composição dos banhos não altera significativamente a eficiência de corrente, apesar da composição dos filmes ser dependente do banho utilizado e da densidade de corrente aplicada, como será discutido mais adiante. A eficiência de corrente para os filmes CoNi diminui com o aumento da densidade de corrente aplicada. Isso ocorre devido ao aumento da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Entretanto, para os filmes com Mo, além desse mesmo comportamento, a eficiência de corrente é baixa para corrente menores que 20 mA cm⁻². Para densidades de corrente acima de 50 mA cm⁻², foram obtidos somente filmes não-aderentes por causa da grande intensidade da RDH. Além disso, nota-se também que a adição de Mo leva à redução da eficiência de corrente. O Mo é um conhecido catalisador da RDH, o que explica a redução de eficiência de corrente com relação aos filmes depositados sem esse metal, mas não explica o que ocorre para densidades de corrente menores que 20 mA cm⁻². Uma possível explicação para tal fato pode ser elaborada com base nas espécies químicas (complexos) presentes na solução. No caso dos banhos para deposição da liga CoNi, as principais espécies em



Figura 5.1.1: Eficiência de corrente de deposição obtida para a deposição de filmes CoNiMo usando os banhos C1, C2 e C3 (ver Tabela 4.1).



Figura 5.1.2: Composição dos filmes CoNiMo em função da densidade de corrente aplicada. Os depósitos foram feitos usando os banhos C1, C2 e C3 (ver Tabela 4.1).

solução em pH 4 são MCit⁻ e MHCit, sendo M = Ni⁺² e/ou Co⁺² (Murase *et al.*, 2000). Contudo, para os filmes da liga CoNiMo, outras espécies estão presentes. Podlaha e Landolt (1997) estudaram a chamada codeposição induzida de Mo. De acordo com os autores, inicialmente o MOO_4^{-2} é reduzido a MOO_2 . Posteriormente, forma-se um complexo, que pode adsorver-se sobre o substrato, entre o metal do grupo do ferro, o aditivo e o MOO_2 . Com isso, espécies tipo [MCitMOO₂]⁻ e [MHCitMoO₂] podem ser formadas durante o processo de deposição. Admitindo que tais complexos são mais estáveis que MCit⁻ e MHCit, seria necessária mais energia para que eles fossem reduzidos aos respectivos metais. Assim sendo, em baixas densidades de corrente, deve ocorrer somente redução parcial das espécies presentes em solução.

A Figura 5.1.2 mostra a dependência da composição da liga CoNiMo com relação à densidade de corrente para os três banhos testados, C1, C2 e C3. Como pode ser visto, Co é sempre o elemento majoritário na liga, independentemente da densidade de corrente aplicada e da concentração do Ni²⁺ em solução, que é quatro vezes maior do que a de Co²⁺. Tal fato pode ser explicado pelo modelo de codeposição anômala de Co e Ni. Além disso, o aumento da densidade de corrente implica em redução da quantidade de Co e aumento na quantidade Ni na liga. Quanto maior a densidade de corrente aplicada, fica mais fácil ocorrer a redução dos íons por causa da maior disponibilidade de elétrons na superfície do eletrodo. Assim, o transporte de massa torna-se a etapa lenta do processo. Deste modo, quando maiores densidades de corrente são aplicadas, a quantidade de Ni reduzido se torna maior por causa da sua maior concentração no banho.

A deposição de Co é afetada também pela relação $\text{Co}^{2+}:\text{MoO}_4^-$ no banho. Comparando os banhos C2 e C3, o primeiro leva à maior incorporação de Co na liga, dentro da faixa de densidades de corrente aplicada. Esses banhos diferem somente na concentração do sal de molibdênio. A razão $\text{Co}^{2+}:\text{MoO}_4^-$ na solução C2 é 10 e na solução C3 é 20, o que mostra que a menor razão favorece a redução do cobalto. Assim, conclui-se que o Mo, apesar da baixíssima concentração em solução, influi sobre a deposição da liga CoNiMo. A redução do Mo provavelmente ocorre como sugere o modelo de codeposição induzida, sendo que sua incorporação média nos filmes estudados ficou em torno de 3%at..

Apesar da composição do banho não afetar a eficiência de corrente, o mesmo não pode ser dito a respeito da morfologia dos filmes. A Figura 5.1.3 mostra uma comparação entre alguns filmes obtidos, depositados a 10 mA cm⁻². A Figura 5.1.3a mostra um filme produzido usando a solução C1. Nota-se que o depósito é rugoso e apresenta estrutura granular. Já a Figura 5.1.3b mostra um filme obtido usando a solução C2, apresentando superfície mais lisa e com algumas rachaduras. Finalmente, a Figura 5.1.3c mostra um filme produzido com a solução C3, com estrutura colunar e também algumas rachaduras. A comparação das imagens mostra que o filme produzido com a solução C2 (Fig. 5.1.3b) apresenta superfície mais homogênea (lisa) do que aqueles obtidos a partir das soluções C1 (Fig. 5.1.3a) e C3 (Fig. 5.1.3c), apesar das rachaduras. Entretanto, se a deposição é feita com densidades de corrente maiores, a morfologia é afetada. A superfície torna-se muito rugosa, (Figura 5.1.3d). O aumento na rugosidade pode ocorrer por causa do aumento da RDH, pois o fluxo de gás gerado sobre o eletrodo deve atrapalhar a formação de um filme homogêneo.

A Figura 5.1.4 mostra os padrões de DRX dos filmes estudados. Apesar de apresentar somente dois padrões de difração, diversos filmes foram analisados e os resultados foram similares. Assim, os padrões apresentados são representativos para todos os filmes produzidos. As amostras apresentam dois picos: um principal em torno de $2\theta = 76^{\circ}$ e um secundário em torno de $2\theta = 44^{\circ}$. Tais picos estão relacionados a célula unitária hexagonal (hcp) do Co, uma vez que Co e Ni formam solução sólida. O pico principal refere-se ao plano (110) e o secundário ao plano (002).



Figura 5.1.3: Micrografias dos filmes CoNiMo preparados usando os banhos de citrato: (a) banho C1, $Co_{94}Ni_4Mo_2$; (b) banho C2, $Co_{75}Ni_{22}Mo_3$; (c) banho C3, $Co_{86}Ni_{12}Mo_2$; (d) banho C2, $Co_{65}Ni_{31}Mo_4$. Os filmes (a), (b) e (c) foram depositados aplicando-se 10 mA cm⁻² e o filme (d) aplicando-se 50 mA cm⁻².



Figura 5.1.4: Padrões de DRX observados para filmes CoNi e CoNiMo preparados usando os banhos com citrato. (*) Pico do substrato.

A presença de Mo causou um pequeno desvio de 0,5° na posição dos picos. Como esse elemento possui raio atômico 10% maior do que o Co e o Ni, era esperado que o cristalito sofresse alguma distorção que provocaria tal desvio. Além disso, o filme de CoNi era 50% mais espesso do que o de CoNiMo, o que causou a diferença de intensidade nos picos apresentados na figura. Pela largura dos picos, os filmes certamente são nanocristalinos.

Até este ponto, os resultados mostram que os banhos utilizados não foram capazes de prover filmes sem rachaduras e com superfície completamente homogênea. A eficiência de corrente também é um ponto que poderia ser melhorado. Ao que parece, o pH deve ser aumentado, para diminuir a RDH. Isso deveria permitir o uso de maiores correntes de deposição e, talvez, menos rachaduras. Entretanto, o citrato não é um bom aditivo para deposição da liga CoNiMo em pHs maiores que 4. De acordo com Gómez, Pellicer e Vallés (2004), o aumento do pH favorece a redução do MoO₄⁻: usando uma solução similar, com razão 20Co²⁺:1MoO₄⁻, a porcentagem de Mo na liga CoMo estudada chegou 23%at.. Tal quantidade de Mo implica em redução da saturação magnética dos filmes e da eficiência de corrente. Em virtude desses fatos, a escolha de um aditivo que permita trabalhar em pHs maiores que 4 fez-se necessária.

5.1.2 Glicina como aditivo

A glicina é um aditivo para eletrodeposição que pode ser utilizado em banhos mais alcalinos, pois nestas condições o aminoácido encontra-se na forma aniônica. A glicina possui dois equilíbrios ácido-base, como mostra a equação 5.1:

$$H_{2}N \xrightarrow{H_{2}} C \xrightarrow{O} (H^{+}) \xrightarrow{H_{2}} H_{2}N \xrightarrow{H_{2}} C \xrightarrow{OH} (H^{+}) \xrightarrow{H_{3}} H_{3}N \xrightarrow{H_{2}} C \xrightarrow{OH} (Eq. 5.1)$$

A glicina também favorece a formação de filmes com menor tensão residual, o que teoricamente deveria reduzir as trincas. Além disso, para ajustar o pH a um valor mais alto, o uso de NH_{3(aq)} é bem-vindo, uma vez que a amônia é um complexante muito utilizado em banhos eletrolíticos. A partir dessas informações, foram preparados os banhos G1 e G2, com pH 7 e 10 e diferentes concentrações de glicina (1:1 e 2:1) em relação ao total de metais ($[Co^{+2} + Ni^{+2} + MoO4^{-2}]$), conforme descrito na Tabela 4.1. Uma variação na concentração de glicina implica na formação de diferentes espécies complexas em solução. Conforme estudo de Schwartz, Myung e Nobe (2004), dois tipos de complexos glicina-metal podem ser formados. Um deles é um quelato bidentado, no qual uma glicina (H₂NCH₂COO⁻ para pH > 6) está complexada com um metal, ligando-se pelo nitrogênio e por um oxigênio. A outra, um complexo linear em que duas glicinas estão ligadas a um metal por meio do oxigênio somente. Essas estruturas fatalmente possuem diferentes estabilidades e devem influir sobre a qualidade dos filmes obtidos.

A Figura 5.1.5 mostra como varia a eficiência de corrente com a corrente aplicada usando as soluções G1 e G2 com pH 7 ou 10. Como pode ser visto, o aumento do pH reduz a eficiência para uma mesma composição (G1 ou G2). Além disso, para um mesmo pH, dobrar a concentração de glicina também reduz a eficiência de corrente. Deve-se ressaltar que, em ambos os casos, a quantidade de $NH_{3(aq)}$ em solução é maior. Os resultados obtidos com a solução G1- pH 7, que contém a menor quantidade de $NH_{3(aq)}$, foram os melhores. Ainda, esse banho apresentou eficiência de corrente média de 82%, pouco abaixo da obtida para filmes CoNi com citrato como aditivo em pH 4. Tal resultado mostra o quão melhor é o uso da glicina para depositar filmes da liga CoNiMo em meio neutro ou alcalino usando glicina no lugar do citrato como aditivo. A solução G2-10 foi a única que mostrou pior eficiência de corrente (para CoNiMo) do que as obtidas com os banhos de citrato (C1-C3).



Figura 5.1.5: Eficiências de corrente de deposição obtidas para filmes CoNiMo preparados com as soluções G1 e G2 descritas na Tabela 4.1.

Além disso, as deposições com os banhos contendo glicina tiveram que ser feitas com maiores densidades de corrente, pois em densidades menores não havia formação de filme, somente de depósitos finos e coloridos (verde-azulados). Provavelmente, formou-se um filme de MoO₂, uma vez que os filmes de óxido de Mo são coloridos. O filme de óxido é isolante e causa redução da eficiência de corrente.

Gómez, Pellicer e Vallés (2005-a) já haviam detectado filmes de MoO₂ formados no início da deposição de filmes de CoMo. A redução incompleta do molibdênio sugere que os complexos formados são mais estáveis que aqueles formados nos banhos de citrato, já que espécies mais estáveis precisam de mais corrente para quebrar o complexo e reduzi-lo aos respectivos metais.

A Figura 5.1.6 mostra a composição das ligas preparadas usando as soluções G1 e G2. Como pode ser visto, a incorporação de Co é favorecida pelo aumento da concentração de glicina. A densidade de corrente e o pH pouco influem sobre a redução do Co. O uso do banho G2- pH 7 foi o que levou a uma maior quantidade de Co na liga: 80%. Por outro lado, o uso da solução G1- pH 7 proveu a maior quantidade de Ni: 42%. Esses resultados mostram que um aumento na quantidade de glicina implica em maior incorporação de Co no depósito e em redução na eficiência de corrente. A incorporação de Mo seguiu o mesmo comportamento do Co: ambas as soluções G2 favoreceram sua incorporação na liga. Essa observação explica as baixas eficiências de corrente obtidas com os banhos G2: o Mo favorece a RDH, como já foi discutido. Comparando-se os pHs estudados, o maior (10) favorece uma maior quantidade de Mo na liga. Além disso, menores densidades de corrente também resultam em mais Mo na liga. Como a concentração de MoO₄⁻ em solução é baixa, esses resultados sugerem que a redução deste metal depende do Co, já que a deposição dos dois metais é favorecida pelos mesmos fatores.



Figura 5.1.6: Composição dos filmes preparados com as soluções G1 e G2 (Tabela 4.1) em função da densidade de corrente aplicada.

Segundo o estudo de Podlaha e Landolt (1997), a codeposição induzida de Mo ocorre através de um intermediário formado por MoO_4^- , pelo aditivo e pelo íon do metal, neste caso Co^{2+} ou Ni^{2+} . Como os resultados anteriores mostraram que a incorporação de Mo e Co estão relacionadas, fica claro que o Mo deve preferencialmente formar um intermediário com o Co^{2+} ao invés do Ni^{2+} . Contudo, os resultados não permitem explicar o porquê, já que o Ni^{+2} é o íon majoritário na solução e as propriedades químicas do Co^{2+} e do Ni^{2+} são similares. Além disso, a amônia pode também fazer parte do complexo. Seria preciso fazer um estudo das espécies químicas em solução para esclarecer essa situação.

Murase e colaboradores (2000) apresentaram um estudo deste tipo para banhos de Ni²⁺ e MoO_4^- com citrato. Diversos complexos puderam ser detectados através de espectroscopia Raman e visível, sendo que a eletrodeposição de Ni e NiMo mostrou-se dependente do tipo de espécie majoritária nas diferentes condições estudadas. Esse trabalho mostra que um estudo desse tipo seria bem-vindo para esclarecer o que ocorre no sistema CoNiMo. Porém, esse tipo de estudo é trabalhoso e foge do escopo desta pesquisa, ficando em aberto para possíveis colaborações ou trabalhos futuros.

A Figura 5.1.7 mostra duas micrografias características dos filmes preparados com as soluções G1 e G2. Ambos possuem espessura em torno de 6 µm. Filmes preparados com pH 10 apresentaram superfície lisa e estrutura granular, conforme mostra a Fig. 5.1.7a. Com o pH ajustado para 7, os depósitos apresentaram superfície rugosa e rachada, com estrutura colunar, de acordo com a Fig. 5.1.7b. Além disso, a análise de micrografias não apresentadas aqui mostrou que os filmes preparados com o banho G2 apresentaram mais rachaduras e maior rugosidade do quando preparados com o banho G1. Tal fato deve-se à maior quantidade de Mo depositada com o banho G2, que implica no aumento da RDH. A geração de gás é responsável pelo aumento nas rachaduras e na rugosidade.

A Figura 5.1.8 mostra o padrão de DRX de um filme de composição $Co_{53}Ni_{41}Mo_6$ depositado com a solução G1 – pH 10. O mesmo padrão foi obtido para todos os filmes depositados com os banhos de glicina. A figura mostra somente um pico alargado, centrado em 2 θ = 44°, o que indica que os depósitos são amorfos.

Itakura, Homma e Osaka (1999), em um estudo de deposição química (*electroless*) de filmes de CoNiP, mostraram que o aumento da quantidade de amônia (e, conseqüentemente, do pH) causa redução do tamanho do grão. De acordo com os autores, a amônia adsorve sobre o substrato e atrapalha o crescimento do grão. Apesar da diferença entre os procedimentos experimentais deste trabalho e de Osaka e colaboradores, a amônia presente nos banhos G1 e G2 (pH 7 e pH 10) poderia inibir o crescimento cristalino do mesmo modo, levando à obtenção de filmes amorfos. A redução do tamanho de grão afeta a coercividade do material, como discutido na seção que trata das propriedades magnéticas.



Figura 5.1.7: Micrografias dos filmes CoNiMo preparados usando os banhos com glicina: (a) solução G1 - pH 10, 50 mA cm^{-2} , $Co_{62}Ni_{30}Mo_8$ (b) solução G2 - pH 7, 175 mA cm^{-2} , $Co_{79}Ni_{15}Mo_6$.



Figura 5.1.8: Padrões de DRX observados para os filmes CoNiMo preparados usando as soluções G1 e G2 (veja tabela 4.1).

5.2 Estudos com a célula de Hull rotativa

A Figura 5.2.1 mostra como a concentração de Co^{2+} afeta a composição da liga para diferentes densidades de corrente aplicadas. Foram empregadas soluções contendo excesso de Ni²⁺ (banho 1 da Tabela 4.2). Verifica-se que, como esperado, o teor de Co no depósito aumenta quando se aumenta a concentração de Co²⁺ no banho, e há uma diminuição no teor de Ni. Além disso, o teor de Co cresce linearmente com o aumento da concentração de Co²⁺. Também é importante enfatizar que uma grande razão Co/Ni pode ser obtida simplesmente modulando a concentração de Co²⁺. Por outro lado, a concentração de Mo permaneceu praticamente constante, excetuando-se as soluções isentas de Co²⁺ e densidades de corrente acima de 100 mA cm⁻², em que o teor de Mo nos depósitos é menor. Além disso, os dados da Figura 5.2.1 ainda mostram que em baixas densidades de corrente há mais Co e Mo no depósito, enquanto que em altas densidades de corrente as ligas se tornam ricas em Ni.

As densidades de corrente parciais de cada metal foram calculadas e os resultados são mostrados na Figura 5.2.2. Verifica-se uma clara inibição da redução do Ni com o aumento da $[\text{Co}^{2+}]$, sendo que a queda na velocidade de deposição de Ni é acentuada mesmo quando $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 8$. Este resultado é um reflexo de uma forte codeposição anômala. Além disso, usando uma solução isenta de Co^{2+} , a corrente limite para o Ni, calculada em 138,5 mA cm⁻² (veja Anexo 1) é praticamente alcançada quando são aplicadas densidades de corrente maiores do que 250 mA cm⁻², e o processo de deposição de Ni passa a ser influenciado pelo transporte de massa. A corrente parcial de redução do Co^{2+} aumenta com o aumento de $[\text{Co}^{2+}]$, como esperado, e a deposição é cineticamente controlada para todas as densidade de corrente usadas; a corrente limite (Anexo 1) para cada uma das situações não chega a ser alcançada nem nas densidades de corrente mais altas. As curvas para o Mo mostram dois comportamentos distintos quando da presença ou ausência de Co^{2+} .



Figura 5.2.1: Composição de filmes de CoNiMo, % em massa, em função da densidade de corrente aplicada e da concentração de Co^{2+} , em mol L^{-1} . (Banho 1 descrito na Tabela 4.2).



Figura 5.2.2: Efeito da densidade de corrente aplicada nas correntes parciais de deposição de ligas de CoNiMo em função da concentração de Co^{2+} em mol L^{-1} .

Usando uma solução isenta de Co^{2+} , uma corrente estabilizada em aproximadamente 4,5 mA cm⁻² e inferior à corrente limite (Anexo 1) é alcançada para tanto para baixas como para altas densidades de corrente aplicadas. Contudo, a corrente parcial do Mo é aumentada em cerca de 60% quando Co^{2+} está presente em solução, para densidades de corrente acima de 100 mA cm⁻². O padrão de aumento na corrente parcial de Mo não é afetado pela [Co^{2+}] existente na solução.

A influência da concentração de Ni²⁺ na composição da liga é mostrada na Figura 5.2.3. Um aumento da [Ni²⁺] no banho de deposição (solução 2 da Tabela 4.2) provoca um crescimento no teor de Ni no depósito, mas o teor de Mo permanece inalterado. Contudo, Co foi sempre o componente majoritário na liga, variando entre 80 e 95% em massa, enquanto que a porcentagem em massa do Ni variou entre 0 e 12%. Mesmo quando $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}] = 2$, a razão entre os teores dos dois metais na liga foi de, no mínimo, 7 Co: 1 Ni. O teor de Mo na liga variou entre 4 e 10%.

Além disso, a densidade de corrente teve pouca influência na composição da liga, excetuandose o caso do banho com $0,12 \text{ mol } L^{-1}$ de Ni²⁺. Nesse caso, como Co²⁺ é preferencialmente reduzido devido à natureza anômala do sistema, o excesso de Ni²⁺ fornece material suficiente para a redução, principalmente em altas densidades de corrente.

As densidades de corrente parciais para cada metal foram calculadas e a sua variação com a densidade de corrente aplicada em função de $[Ni^{2+}]$ na solução são mostradas na Figura 5.2.4. Observa-se que, ao aumentar-se $[Ni^{2+}]$, sua corrente parcial de redução também aumenta e as correntes parciais dos outros dois componentes decrescem. Isso indica que o Ni^{2+} inibe a redução desses metais. Além disso, os valores das correntes parciais do Ni não aumentam linearmente com $[Ni^{2+}]$, diferentemente do que ocorreu com o Co; observa-se um aumento considerável nessa corrente parcial apenas quando $[Ni^{2+}] = 0,12 \text{ mol } L^{-1}$. A corrente limite não é alcançada mesmo a altas densidades de corrente.



Figura 5.2.3: Composição de filmes de CoNiMo, % em massa, em função da densidade de corrente aplicada e da concentração de Ni²⁺, em mol L⁻¹. (Banho 2 descrito na Tabela 4.2).



Figura 5.2.4: Efeito da densidade de corrente aplicada nas correntes parciais de deposição de ligas de CoNiMo em função da concentração de Ni^{2+} .

As baixas correntes parciais de Ni observadas são decorrentes dos efeitos da codeposição anômala. Um exame das curvas mostra ainda que a inibição pelo Ni afeta primordialmente o Mo: redução de até 40% enquanto que para o Co foi em torno de 20%. Comparando esses resultados com os obtidos quando a $[Co^{2+}]$ foi variada, conclui-se que, enquanto a presença de Co^{2+} promove a deposição do Mo, o Ni²⁺ a inibe.

Após o estudo da influência do Co e do Ni na eletrodeposição de ligas de CoNiMo, foi feito o estudo da influência do Mo nesse processo. Tal estudo foi feito empregando-se banhos contendo excesso de Co^{2+} e de Ni²⁺ (soluções 3 e 4 da Tabela 4.2). A Figura 5.2.5 mostra a variação da composição da liga em função da densidade de corrente aplicada e da concentração de MoO₄²⁻, para soluções contendo excesso de Ni²⁺. Observa-se que, aumentando [MoO₄²⁻], o teor de Ni na liga decresce, o de Co aumenta levemente e o de Mo aumenta linearmente, isto é, dobrando-se [MoO₄²⁻] no banho, dobra-se o teor de Mo na liga. A Figura 5.2.6 mostra os mesmos tipos de gráficos para o caso do excesso de Co²⁺.

Neste caso, um aumento na $[MoO_4^{2^-}]$ novamente resulta num aumento linear no teor de Mo no depósito. Contudo, tanto o teor de Ni como de Co decresceram. Uma análise das densidades de corrente parciais leva a um melhor entendimento dessas observações. A Figura 5.2.7 mostra a densidade de corrente parcial de cada metal no eletrólito contendo excesso de $[Ni^{2^+}]$. O decréscimo no teor de Ni observado nos gráficos da Figura 5.2.5 também está relacionado à queda da sua densidade de corrente parcial (de até 35% em relação à densidade de corrente correspondente a uma solução isenta de $MoO_4^{2^-}$) com o aumento de $[MoO_4^{2^-}]$. Além disso, a corrente parcial de Co não é afetada pela alteração em $[MoO_4^{2^-}]$, assim como as densidades de corrente parciais de Mo não são afetadas por variações em $[Co^{2^+}]$ (Figura 5.2.2). Quando há um excesso de Co^{2^+} , tanto a densidade de corrente parcial de Co como a de Ni decrescem com o aumento de $[MoO_4^{2^-}]$ (Figura 5.2.8).



Figura 5.2.6: Composição de filmes de CoNiMo, % em massa, em função da densidade de corrente aplicada e da concentração de MoO_4^{2-} , mol L^{-1} . Banho 4 da Tabela 4.2.



Figura 5.2.7: Efeito da densidade de corrente aplicada nas correntes parciais de deposição de ligas de CoNiMo em função da concentração de $MoO_4^{2^-}$, mol L⁻¹. Banho 3 da Tabela 4.2.



Figura 5.2.8: Efeito da densidade de corrente aplicada nas correntes parciais de deposição de ligas de CoNiMo em função da concentração de $MoO_4^{2^-}$, mol L⁻¹. Banho 4 da Tabela 4.2.
A corrente parcial de Mo aumenta com o aumento de $[MoO_4^{2^-}]$, como se observou no caso do excesso de Ni²⁺. Os resultados sugerem que a codeposição induzida do Mo compete com a redução do Ni²⁺, mas não com o Co²⁺, quando este é a espécie minoritária. Contudo, quando Ni²⁺ é a espécie minoritária, a deposição de Mo compete com ambos os metais.

A Figura 5.2.9 (a-d) mostra um resumo das eficiências de corrente obtidas para os diferentes eletrólitos empregados (banhos 1-4). Em todos os casos, observa-se que um aumento na densidade de corrente aplicada leva a uma diminuição na eficiência de corrente. Isso se deve basicamente a um aumento na velocidade da RDH, fato confirmado pela observação de um vigoroso desprendimento de gás da superfície do eletrodo. Além disso, comparando as condições de excesso de Ni²⁺ (Figs. 5.2.9a e 5.2.9c) com as de excesso de Co^{2+} (Figs. 5.2.9b e 5.2.9d), é possível notar que a eficiência de corrente é alta em soluções contendo mais Co^{2+} , quando a densidade de corrente for baixa. A Figura 5.2.9a mostra como a eficiência de corrente se altera pela existência de Co^{2+} em solução e pela sua variação de concentração. A mudança na concentração das outras espécies não altera significativamente a eficiência de corrente.

Após estudar como a concentração dos íons metálicos influencia a eletrodeposição da liga, estudou-se a influência da concentração de glicina. Três soluções diferentes foram testadas e estão descritas na Tabela 4.3. A Figura 5.2.10 mostra como a composição da liga varia de acordo com a densidade de corrente aplicada. O aumento da concentração de glicina resulta em redução do teor de Ni e aumento do teor de Co e Mo. Além disso, baixas densidades de corrente resultam

em maior quantidade de Co e Mo no depósito, sendo o Ni favorecido em altas densidades de corrente.



Figura 5.2.9: Efeito da densidade de corrente aplicada na eficiência de corrente de deposição, para deposições de filmes de CoNiMo usando as soluções: 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4(d), descritas na Tabela 4.2.



Figura 5.2.10: Composição de filmes de CoNiMo, % em massa, em função da densidade de corrente aplicada e da concentração de glicina, mol L^{-1} . Banhos da Tabela 4.3.

O teor de cada metal variou bastante, dependendo da concentração de glicina e da densidade de corrente aplicada: Co, de 23 a 68%; Ni, de 15 a 74% e Mo, de 3 a 17%. Outra observação importante é que a razão Co/Ni nos depósitos não reflete a razão presente no eletrólito. É possível obter ligas com mais Co do que Ni mesmo quando o último está quatro vezes mais concentrado na solução. Essa observação está de acordo com o modelo de codeposição anômala.

A Figura 5.2.11 mostra a influência da concentração de glicina sobre a eficiência de corrente. Observa-se que um aumento na densidade de corrente aplicada leva a uma diminuição da eficiência de corrente, como já fora visto na Figura 5.2.9, sendo que os valores variam entre 30 e 75%. Além disso, nota-se que a glicina pouco influencia na eficiência de corrente, pois o aumento da concentração de glicina causa somente uma pequena redução na eficiência.

A densidade de corrente parcial de cada metal foi calculada e os resultados estão apresentados na Figura 5.2.12. A redução de Ni é claramente inibida pelo aumento da concentração de glicina, enquanto as reduções de Co e de Mo são favorecidas.

Os perfis das correntes de Ni são típicos de reação com controle cinético, independentemente da concentração de glicina. Já no caso do Co, o perfil das curvas também indica controle cinético quando a solução utilizada contém 0,16 ou 0,31 mol L^{-1} de glicina. Quando a solução contém 0,62 mol L^{-1} de glicina, a corrente chega próxima a um limite quando a densidade de corrente aplicada é maior que 200 mA cm⁻². Com relação ao Mo, pode-se dizer que os perfis de suas curvas de corrente são similares aos do Co, com a corrente limite sendo atingida somente quando a solução contém 0,62 mol L^{-1} de glicina e a densidade de corrente aplicada é maior que 200 mA cm⁻².



Figura 5.2.11: Efeito da densidade de corrente aplicada e de concentração de glicina na eficiência de corrente de deposição dos filmes de CoNiMo usando as soluções descritas na Tabela 4.3.



Figura 5.2.12: Efeito da densidade de corrente aplicada nas correntes parciais de deposição de ligas de CoNiMo em função da concentração de glicina, mol L^{-1} . Banhos da Tabela 4.3.

A análise da morfologia da superfície revelou estruturas diferentes ao longo do comprimento do cátodo devido ao gradiente de corrente. A Figura 5.2.13(a-f) mostra seis micrografias MEV representativas de diferentes pontos de um dos depósitos de CoNiMo obtidos

usando o eletrólito 2 da Tabela 4.3. Pouca variação de morfologia foi observada em amostras preparadas a partir de outros eletrólitos. A densidade de corrente em cada ponto é de aproximadamente: (a) 20 mA cm⁻², (b) 90 mA cm⁻², (c) 200 mA cm⁻² e (d-f) 350 mA cm⁻². Na região de baixa corrente (a) o depósito é irregular, com regiões onde o filme não cresceu. Passando para a região (b), nota-se uma superfície granulada, contendo algumas poucas rachaduras. A região (c) é similar à anterior, exceto pelos grãos um pouco maiores, tornando a superfície mais rugosa. Na região (d), de alta densidade de corrente, a superfície torna-se muito porosa, provavelmente devido ao vigoroso desprendimento de bolhas de $H_{2(g)}$ durante a sua deposição. Os poros estão distribuídos de forma homogênea e apresentam um tamanho ao redor de 30 µm, como mostram as Figuras 5.2.13 (e) e (f), obtidas de diferentes amostras. Essa interessante estrutura tridimensional nunca havia sido reportada para filmes de CoNi ou de ligas de Mo.



Figura 5.2.13: Micrografias MEV representativas de diferentes pontos ao longo dos cilindros com filmes de CoNiMo depositados, utilizando a célula de Hull rotativa. As diferentes regiões referem-se a diferentes densidades de corrente: (a) 20 mA cm⁻² (b) 90 mA cm⁻², (c) 200 mA cm⁻² (d-f) 350 mA cm⁻².

Entretanto, estruturas similares foram reportadas por Shin e Liu (2004) em um trabalho sobre eletrodeposição de Cu. Os autores estudaram como controlar o tamanho dos poros e a estrutura das paredes através da composição do eletrólito. O material obtido foi batizado por eles como "espuma de cobre". Os eletrólitos foram preparados de forma a facilitar a RDH. Íons Cl⁻ serviam como catalizadores e ácido acético como estabilizador das bolhas de $H_{2(g)}$ formadas. Esses dois componentes foram relatados como os que mais influência tinham sobre a estrutura final. Estruturas com tamanho de poro variando entre 20 e 90 µm foram obtidas.

A principal diferença entre o material do trabalho citado e os filmes porosos de CoNiMo obtidos neste trabalho é que o primeiro apresentava paredes formadas por dendritos, enquanto o segundo possui paredes formadas por grãos.

5.3 Voltametria cíclica com microeletrodo

Inicialmente foi investigado o comportamento voltamétrico da solução mais comumente utilizada até então: a solução 1 da Tabela 4.2 com 0,06 mol L⁻¹ de Co²⁺. Essa é a solução que levou à obtenção de filmes com melhor relação eficiência de corrente / morfologia e foi também utilizada para eletrodeposição dos nanofios. Em seguida, com intuito de avaliar a influência do Co²⁺ sobre o comportamento voltamétrico, uma solução similar, porém sem Co²⁺, foi estudada. Para estudar a influência do Ni²⁺, a solução 2 da Tabela 4.2 foi utilizada. Neste caso, as concentrações de Co²⁺ e Ni²⁺ foram invertidas. Assim, foi possível avaliar uma condição com excesso de Ni²⁺ (sol. 1) e uma condição com excesso de Co²⁺ (sol. 2). Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 5.3.1. Os voltamogramas apresentam histerese na redução (a corrente da volta é mais negativa que a da ida) e as soluções com excesso de Co²⁺ apresentaram maior carga de redução e, conseqüentemente, maior carga de oxidação.



Figura 5.3.1: Voltamogramas cíclicos das soluções 1 e 2 da Tabela 4.2. Os voltamogramas apresentam histerese na redução. No detalhe estão os picos de oxidação da solução 1 (excesso de Ni^{2+}).



Figura 5.3.2: Detalhe ampliado da parte catódica dos voltamogramas cíclicos da Figura 5.3.1.

Nota-se, também, o deslocamento do pico de oxidação quando Ni^{2+} é adicionado à sol. 2 (excesso de Co^{2+}). Isso ocorre porque a presença do Ni^{2+} torna a liga mais resistente à oxidação, uma vez que esse material é um conhecido metal resistente à corrosão.

Uma análise mais detalhada do início dos picos de redução está apresentada na Figura 5.3.2. Todos os voltamogramas cíclicos apresentam início da redução da liga em torno de -1,0 V, seguidos por dois picos e uma queda de corrente mais acentuada. Esses picos mais destacados são referentes à redução parcial do MoO_4^{-2} , que ocorre paralelamente à redução do Co^{2+} e do Ni^{2+} e serão discutidos mais à frente. A posição dos picos é influenciada pela composição das soluções.

As soluções com excesso de Co^{2+} apresentaram o primeiro pico catódico próximo a -1,02 V e o segundo pico em -1,22 V para a solução sem Ni²⁺ e em -1,32 V para a solução com Ni²⁺. Para as soluções com excesso de Ni²⁺, os picos sofrem deslocamento para potenciais mais negativos. Sem a presença de Co^{2+} , os picos ocorreram em -1,09 V e em torno de -1,41 V. Com a presença do Co^{2+} em solução, os picos ocorreram em -1,04 V e -1,32 V. Essas observações estão de acordo com o que existe na literatura sobre codeposição induzida de Mo pelos metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni). O efeito da indução é maior ou menor dependendo de qual dos três metais é utilizado, e segue a seguinte ordem: Fe > Co > Ni. Ou seja, era de se esperar que o Co^{2+} facilitasse mais a redução do MoO₄⁻² do que o Ni²⁺. Após os dois picos de redução parcial do MoO₄⁻², inicia-se a deposição da liga, que ocorre paralelamente à RDH. A liga ternária sempre apresenta potencial menos negativo que as ligas binárias. Ou seja, tanto a adição de Co à liga NiMo como a adição de Ni à liga CoMo torna o processo de redução mais fácil.

Foi estudado também como o MoO_4^{-2} afeta o perfil ciclo-voltamétrico das soluções. A solução 3 da Tabela 4.2 foi testada com diferentes concentrações de MoO_4^{-2} : 0, 3 e 6 mmol L⁻¹. Os picos de redução e os picos de oxidação estão apresentados em detalhes na Figura 5.3.3.



Figura 5.3.3: Parte catódica (a) e anódica (b) dos voltamogramas cíclicos obtidos usando a solução 3 da Tabela 4.2 com concentração de Mo variável. O programa dos ciclos era: pca, -2,0 V, 1,4 V, pca; v = 50 mV s⁻¹. $[MoO_4^{-2}]$ em mmol L⁻¹.

A parte catódica dos voltamogramas cíclicos (Fig. 5.3.3a) claramente mostra o aparecimento de dois picos, quando o sal de MoO_4^{-2} é adicionado ao eletrólito. O primeiro pico aparece em torno de -1,01 V e, o segundo em torno de -1,20 V. Esses dois picos estão relacionados à redução parcial do ânion MoO₄⁻² ao óxido MoO₂ (Gómez, Pellicer e Vallés, 2005-a). Essa redução envolve dois elétrons e, provavelmente, cada pico representa uma transferência eletrônica singular. A parte anódica dos voltamogramas (Fig. 5.3.3b) apresenta dois picos: em torno de -0,45 V e em torno de 0 V. Esses picos estão relacionados com a liga CoNi e são claramente afetados pela concentração de MoO₄⁻², sendo que as áreas sob os picos crescem com o aumento da concentração. Entretanto, o aumento da área desses dois picos não está relacionado à oxidação do MoO₂, uma vez que esse óxido não é convertido a MoO_4^{-2} novamente ou a algum outro estado de oxidação do metal nessa faixa de potenciais. Um estudo de voltametria cíclica da liga CoNiMo apresentado por Gómez e colaboradores (2005) também mostra dois picos de oxidação em potenciais próximos. O primeiro dos picos foi atribuído à oxidação de Ni massivo formado inicialmente sobre o eletrodo, uma vez que este componente está em concentração muito maior que os outros dois. O segundo dos picos foi atribuído à oxidação da liga CoNiMo somente. Contudo, somente com esses fatos não fica explicado o porquê das áreas sob os picos aumentarem quando a concentração de MoO₄⁻² cresce. Uma explicação plausível é que os intermediários que podem ser formados entre os íons Co⁺², Ni⁺² e glicina com espécies de molibdênio tornem mais fácil a redução parcial ou mesmo total da liga CoNiMo.

5.4 Eletrodeposição de nanofios

Inicialmente, para determinar o tempo de deposição necessário para preencher completamente a membrana de alumina usada como molde, é preciso crescer os nanofios além do topo da membrana e analisar o transiente de corrente gravado durante o processo. A Figura 5.4.1 mostra o transiente de corrente referente à deposição dos nanofios de CoNiMo, obtido aplicando-se -1,2 V (vs. ECS) durante 110 min. Esse transiente contém informações relacionadas aos diferentes estágios da deposição dos nanofios, mostrados no desenho da Figura 5.4.2. A fase 1 refere-se ao momento em que os poros da membrana ainda estão sendo preenchidos pelo depósito e os íons precisam difundir para dentro dos poros. O decaimento inicial da corrente ocorre porque a concentração de íons começa a cair quando o processo de redução destes é iniciado. O processo passa, então, a ser controlado pela difusão dos íons para dentro dos poros. Nota-se, ainda na fase 1, que a corrente sofre um ligeiro aumento com o passar do tempo. Isso ocorre porque, conforme os fios vão crescendo, o caminho a ser percorrido pelos íons vai diminuindo e a taxa de deposição consequentemente aumenta. Na fase 2, o depósito atinge o topo da membrana e passa a formar uma semi-esfera, resultando em aumento da corrente porque a difusão dos íons torna-se radial - a difusão radial é favorecida em relação à difusão linear devido ao aumento da área. A corrente segue aumentando porque a área das semi-esferas também aumenta. Na fase 3, as semi-esferas coalescem e formam um filme. A corrente, então, estabiliza, pois a área do filme não muda e a difusão dos íons volta a ser linear. Esse comportamento foi modelado por Schuchert e colaboradores (2003).



Figura 5.4.1: Transiente de corrente de deposição de nanofios de CoNiMo. E = -1,2 V (vs. ECS). Foi utilizada a solução 2 da Tabela 4.3.



Figura 5.4.2: Desenho esquemático do processo de preenchimento dos poros da membrana.

O material obtido nessa deposição foi analisado no MEV (após dissolução da membrana de alumina) e pode ser visto na Figura 5.4.3. Os nanofios cresceram além da membrana e coalesceram, iniciando-se o crescimento do filme da liga. Como a amostra foi partida, pois somente um pequeno pedaço é necessário para a análise no MEV, é possível ver o filme e também os nanofios na mesma imagem. Contudo, a formação do filme é indesejada, pois o objetivo desse estudo é a formação somente dos nanofios. Assim, o tempo deposição para formar somente nanofios é o tempo referente à fase 1 do processo, pouco menor que 40 min.

Uma vez determinado o tempo ótimo de deposição, partiu-se para a produção dos nanofios de CoNi e CoNiMo. A Figura 5.4.4 (a-c) mostra micrografias típicas obtidas nas diversas deposições que foram realizadas. A Fig. 5.4.4(a) traz a visão superior de fios de CoNi, na qual é possível ver como é grande a densidade de nanofios produzidos por este método. Na Fig. 5.4.4(b), que mostra a seção lateral de fios de CoNiMo, nota-se que os fios possuem grande razão comprimento/diâmetro pois o comprimento é da ordem de dezenas de μ m e o diâmetro é nanométrico, o que pode ser comprovado na Fig. 5.4.4(c), na qual é possível ver que os fios têm diâmetro em torno de 200 nm.

A composição química (% em massa) dos nanofios foi analisada em três regiões diferentes dos fios: no início (próximo ao filme de Au da base), no meio e nas pontas. Em média, os fios de CoNi são compostos por 40% de Co e 60% de Ni. Para os fios de CoNiMo, tem-se 39% de Co, 52% de Ni e 9% de Mo. Para ambas as ligas foi verificada uma pequena variação da composição ao longo dos fios, indicando influência do transporte de massa. A parte inferior dos fios era composta de $Co_{36}Ni_{64}$ e $Co_{38}Ni_{54}Mo_8$ e a ponta era composta por $Co_{42}Ni_{58}$ e $Co_{42}Ni_{48}Mo_{10}$.

87



Figura 5.4.3: Micrografia dos nanofios + filme de CoNiMo obtidos aplicando -1,2 V (vs. ECS) durante 100 min. Foi utilizada a solução 2 da Tabela 4.3.







Figura 5.4.4: Micrografias de nanofios eletrodepositados em membrana de alumina: (a) CoNi, E = -1,2 V, t = 60 min.; (b) e (c) CoNiMo, E = -1,3 V, t = 35 min.

O teor de Ni é maior no início, enquanto o teor de Co e Mo é maior no final. O transporte de massa das espécies de Co^{2+} e MoO_4^{-2} , minoritárias em solução, tende a aumentar conforme os poros vão sendo preenchidos e a camada de difusão se aproxima do topo do poro, fazendo com que a quantidade de Co e Mo depositado seja maior mais próximo à ponta.

A microestrutura dos nanofios de CoNi e CoNiMo apresentou baixa cristalinidade, como atestam os picos alargados presentes nos padrões de raio-X mostrados na Figura 5.4.5. Os nanofios de CoNi apresentaram picos em 44,8° e 76,5°. O primeiro pico refere-se ao plano (111) da fase cúbica de faces centradas (fcc) do Ni ou ao plano (002) do hcp do Co, uma vez que esses metais formam uma solução sólida. O segundo pico está relacionado ao plano (220) da fase cúbica de faces centradas (fcc) do Ni. Os nanofios de CoNiMo apresentaram somente um pico em 41,9°, relacionado ao plano (100) do hcp do Co. A presença do Mo é responsável pela diferença observada entre os padrões de difração. Como o raio atômico do Mo é maior que os de Co e Ni, a estrutura cristalina do material é alterada. Além disso, a simples presença de picos nos padrões de difração mostra que os nanofios são mais cristalinos que os filmes. Na seção 5.1.2, foi mostrado que os filmes preparados com glicina eram amorfos. Em contrapartida, os nanofios apresentaram alguma cristalinidade, apesar dos picos alargados. Era de se esperar que um nanofio apresentasse maior ordenação de sua estrutura, graças ao seu formato praticamente unidirecional. Tal fato influencia as propriedades magnéticas, como mostra a seção 5.5.



Figura 5.4.5: Padrões de difração de raios-X de nanofios eletrodepositados em membrana de alumina: (a) CoNi, E = -1, 2 V, t = 60 min.; (b) CoNiMo, E = -1, 3 V, t = 35 min.

5.5 Propriedades magnéticas

5.5.1 Filmes finos

Esta seção trata das propriedades magnéticas dos filmes preparados usando os banhos de citrato e glicina descritos na Tabela 4.1. A Figura 5.5.1 mostra alguns arcos de histerese representativos verificados para o eixo paralelo aos filmes de CoNi e de CoNiMo. No caso das amostras estudadas, a saturação magnética ocorre mais facilmente com o campo aplicado nesta direção. As curvas mostram a magnetização de saturação (M_S) e a coercividade (H_C) das amostras. Nota-se que a inclusão de molibdênio Mo causa redução da M_s, como já era previsto. Ao trocar um material magnético como Co ou Ni por um não-magnético, caso do Mo, fatalmente ocorre redução da M_S. Tal fato mostra porque é importante ter controle da quantidade de Mo na liga. Por outro lado, a adição de Mo favorece a redução da coercividade dos filmes. No caso dos banhos com citrato, a coercividade para filmes CoNi é de 175 Oe, caindo para 125 Oe para ligas CoNiMo com 3% at. de Mo. A redução da coercividade deve ter sido causada pela redução do tamanho de grão, que influi no número de domínios magnéticos do material. Vários domínios magnéticos pequenos são mais fáceis de orientar do que um único domínio de tamanho equivalente (Cullity, 1972). Com isso, grãos menores implicam em mais domínios magnéticos, que por serem mais facilmente orientados, implicam em menor coercividade. Entretanto, os filmes preparados com os banhos de glicina não apresentaram variação de coercividade com a adição do Mo, apesar de que o valor obtido foi inferior que as obtidas usando os banhos de citrato: em torno de 50 Oe.



Figura 5.5.1: Arcos de histerese obtidos para o eixo paralelo de alguns filmes CoNi e CoNiMo preparados com as diversas soluções da Tabela 3.1.



Figura 5.5.2: Magnetização de saturação observada para diferentes filmes depositados usando diversas soluções descritas na tabela 4.1.

Essa redução de coercividade, se comparado com os valores obtidos usando os banhos com citrato, deve ter sido causada pelo uso de glicina e amônia nos banhos. Tais fatores contribuíram para a formação de filmes amorfos, como já discutido anteriormente. A organização randômica do material amorfo aumenta o número de domínios magnéticos, o que reduz a coercividade. A Figura 5.5.2 mostra os valores de magnetização de saturação obtidos para filmes preparados com os banhos C2, G1 e G2. Como pode ser visto, a saturação atingiu valores de até 1,6 T para filmes CoNi preparados com os banhos C2 e G2 – pH 10. A obtenção de valores inferiores a este nos outros banhos deve ter sido causada por três fatores principais: a) adição de Mo; b) redução da concentração de glicina; c) redução do pH (neste caso, comparando somente os banhos com glicina). Vale ressaltar que as situações b e c envolvem diminuição da quantidade de amônia em solução. Essa observação mostra que o uso de soluções com amônia também influencia as propriedades magnéticas do material.

5.5.2 Nanofios

A Figura 5.5.3 mostras as curvas de histerese obtidas com os nanofios de CoNi e CoNiMo. A análise das curvas mostra que tanto os fios de CoNiMo (5.5.3a) como os fios de CoNi (5.5.3b) apresentam anisotropia e que, quando o campo aplicado é paralelo aos fios, estes são magnetizados mais facilmente. A magnetização de saturação está apresentada em escala absoluta, pois não foi possível estimar a massa do material, imprescindível para o cálculo numérico do valor em questão. A coercividade de ambos os materiais ficou em torno de 220 Oe com o campo aplicado em paralelo e em torno de 350 Oe quando o campo aplicado foi na direção perpendicular. A remanescência magnética de ambas as ligas é bem baixa: após zerar o campo magnético aplicado, os materiais retêm somente 15% do valor de saturação. A presença ou ausência de Mo não afetou tais propriedades.



Figura 5.5.3: Curvas de histerese dos nanofios de (a) CoNiMo and (b) CoNi para diferentes posições do campo magnético aplicado aos nanofios: paralelo (linha cheia); perpendicular (linha tracejada).



Figura 5.5.4: Comparação da curvas de histerese dos nanofios e dos filmes de CoNi e CoNiMo, para campo magnético paralelo (eixo de magnetização fácil).

Esses resultados são diferentes dos observados para os filmes preparados anteriormente. A Figura 5.5.4 traz a comparação de arcos de histerese dos filmes e dos nanofios. Nota-se que a coercividade dos filmes é menor, 50 Oe, e a remanescência magnética é maior, 30%. Tais diferenças podem ser atribuídas à forma dos nanofios, pois este material pode ser considerado unidimensional se comparado aos filmes, que são bi- ou quase tri-dimensionais.

5.6 Estudos de corrosão

Ensaios de corrosão foram executados com os filmes depositados em chapas de latão, utilizando os banhos de citrato e densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Além dos filmes de CoNi e CoNiMo, foram preparados filmes de Co e de Ni, para que uma comparação mais completa pudesse ser feita. Inicialmente, foi analisada a evolução do potencial de circuito aberto (PCA) enquanto os filmes estavam mergulhados na solução de NaCl 5%. A Figura 5.6.1 mostra como variou o PCA ao longo do período de 24 h de imersão de cada um dos filmes testados. Como pode ser visto, os PCAs dos filmes de Co, Ni e CoNi vão se tornando mais negativos nas primeiras 9 h de imersão, mantendo-se então constante. Além disso, notase que o PCA do filme CoNi varia seguindo o mesmo padrão obtido para os filmes de Ni e Co. Esses resultados mostram que, ao final do experimento, o PCA desses três filmes segue a seguinte ordem: Ni > CoNi > Co; indicando que o Co é mais susceptível à corrosão do que o Ni. Logo, espera-se que a adição de Ni a um filme de Co contribua para melhorar a resistência à corrosão. O decaimento do PCA é indicativo de que o metal sofre dissolução e a exposição à solução salina claramente causa esse efeito.



Figura 5.6.1: Variação do PCA ao longo de período de exposição dos filmes finos de Co, Ni, CoNi e CoNiMo à uma solução de NaCl 5% em massa.



Figura 5.6.2 Micrografias dos filmes de CoNiMo (esquerda) e de Ni (direita) após sofrerem exposição à solução de NaCl 5%. As indicações são referentes à análise elementar obtida por EDS.

No caso do filme de CoNiMo, observou-se que o PCA aumenta ao longo das primeiras 7 h de imersão na solução salina, mantendo-se constante após esse período. Nota-se que o valor do PCA da liga ternária, após estabilização, situa-se entre o valor observado para o filme de Ni e o valor observado para o filme de CoNi. Portanto, a presença do Mo contribui para a melhora da estabilidade química de liga binária CoNi, provavelmente por causa da formação de uma camada passivante, fato que geralmente está associado com aumento do PCA.

Os filmes foram analisados em MEV após serem expostos à solução salina. A Figura 5.6.2 mostra duas micrografias, uma do filme de CoNiMo e a outra de um filme de Ni. Os filmes de Co e CoNi apresentaram imagens similares à mostrada para o níquel. O filme de CoNiMo sofreu corrosão ao longo das rachaduras que já existiam enquanto que o filme de Ni (e também os de Co e CoNi) apresentou corrosão do tipo *pitting*. A análise por EDS de diferentes locais na superfície dos filmes revelou que, no caso dos filmes de Co, Ni e CoNi, a corrosão foi profunda e o substrato (latão) foi exposto, como indicado na figura. Já no caso do filme de CoNiMo, as áreas atacadas pela corrosão apresentaram principalmente molibdênio e oxigênio em sua composição. Gómez, Pellicer e Vallés (2005-a) mostraram que um filme de MoO₂ forma-se durante os primeiros estágios da deposição de filmes da liga CoNiMo. Além disso, pode-se esperar também que o Mo sofra oxidação e forme um filme passivo de óxido. Com isso, o material identificado nas áreas corroídas pode ser tanto um filme de pré-existente de MoO₂ como essa camada passiva de óxido formada durante o ataque da solução salina.

Por fim, pode-se concluir que o Ni é o material mais nobre, como era esperado, já que seu potencial de redução padrão é o maior que o do Co: -0,25 V vs -0,28 V. Além disso, também era esperado que o comportamento de uma liga mostrasse um padrão intermediário entre os metais que a compõem.

Enquanto os filmes estavam imersos na solução salina, cinco diagramas de impedância foram registrados para cada um dos filmes. O primeiro dos diagramas foi gravado após as duas primeiras horas de experimento, pois era necessário que o PCA não variasse durante o ensaio de impedância. Por esse motivo não foi possível gravar um espectro bem no início da imersão. A Figura 5.6.3 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode registrados após 2 h de imersão na solução salina, para cada um dos filmes estudados. A partir dos diagramas de Nyquist, nota-se que o filme de Ni apresenta a maior impedância, seguido pelo Co, CoNiMo e CoNi. Os arcos de impedância dos filmes de Co e CoNi mostram-se levemente achatados, o que indica a contribuição de mais de uma constante de tempo. Já os arcos referentes aos filmes de CoNiMo e Ni apresentam-se na forma de um semi-círculo, indicação de que é possível que somente uma constante de tempo esteja sendo representada pelos dados. A Figura 5.6.4 mostra os diagramas de Nyquist e Bode obtidos no final do período de imersão. Comparando-se os diagramas de Nyquist dessa figura com os anteriores da Figura 5.6.3, é possível notar o seguinte comportamento: aumento da impedância global dos filmes de Ni, CoNi e CoNiMo; decréscimo da impedância do filme de Co. Comparando agora os diagramas de Bode das duas figuras em questão, nota-se que o ângulo da fase para os filmes de Co, Ni e CoNi apresenta valor similar, próximo de 75°, e praticamente não mudou ao longo das 24 h do experimento. O ângulo de fase do filme de CoNiMo apresentou valor inferior ao dos outros filmes, mas sofreu deslocamento de freqüência ao longo do tempo. O valor inferior do ângulo de fase indica, em um primeiro momento, que esse material possui menor resistência a corrosão. Já o deslocamento do ângulo para freqüências menores indica que o processo (no caso, a corrosão) passa a ocorrer mais lentamente.



Figura 5.6.3: Diagramas de Nyquist e Bode dos filmes de Co (\bigcirc), Ni (\square), CoNi (\blacksquare) e CoNiMo (\bullet) obtidos após 2 h de imersão em solução de NaCl 5%. Valores de Z' (parte real) e Z'' (parte imaginária) em Ohms.



Figura 5.6.4: Diagramas de Nyquist e Bode dos filmes de Co (O), Ni (\Box), CoNi (\blacksquare) e CoNiMo (\bullet) obtidos após 23 horas de imersão em solução de NaCl 5%. Valores de Z' (parte real) e Z''(parte imaginária) em Ohms.

A fim de compreender melhor a informação dos diagramas de impedância, circuitos equivalentes foram ajustados aos dados. A Figura 5.6.5 apresenta dois circuitos propostos, com os seguintes componentes: R_S (resistência da solução), R_{CT} (resistência de transferência da carga), CPE_{DL} (elemento de fase constante representando a capacitância da dupla camada), R_F (resistência do filme de óxido) e CPE_F (elemento de fase constante representando a capacitância do filmes testados foram representados por um ou mais circuitos, como será discutido individualmente nos parágrafos seguintes.



Figura 5.6.5: Circuitos equivalentes que foram ajustados aos diagramas de impedância eletroquímica.

O circuito equivalente (a) da Figura 5.6.5 ajustou-se bem às respostas do filme de Ni durante as primeiras 8 h da imersão, quando dois espectros de impedância foram gravados. Os outros espectros foram ajustados usando o circuito (b) da Figura 5.6.5. Comparando-se ambos os circuitos, pode-se observar que o circuito (b) tem um par R-CPE a mais. Assim, é possível dizer que no começo apenas o filme metálico de Ni está em contato com a solução. Como a resposta elétrica de um filme metálico é muito rápida, a faixa de freqüência analisada só capaz de detectar a resposta da dupla camada e da resistência da solução. Entretanto, ao longo do período de imersão, o PCA do filme de Ni diminui, indicando que o filme está sofrendo corrosão. Assim, os produtos da corrosão, provavelmente hidróxidos, formam uma camada de barreira sobre o metal e são representados pelo par de R_F-CPE_F no circuito equivalente (b) mostrado na Figura 5.6.5. Estes fatos concordam com a variação do PCA: uma queda inicial seguida por um platô.

Para os filmes de Co, os cinco diagramas de impedância obtidos foram ajustados com o circuito (b) da Figura 5.6.5. Uma explicação possível para relacionar os dados de impedância com o comportamento do PCA é que há uma película de óxido de Co sobre a superfície e que vai sendo dissolvida. Este filme pode ser detectado na primeira medida de impedância (par de R_F -CPE_F no circuito). Depois disso, tal filme passa a sofrer dissolução, como sugerido pela redução do valor de R_F de 125 a 25 Ω cm⁻², observada ao longo das 24 h do ensaio.

O comportamento dos filmes de CoNi foi inicialmente representado pelo circuito (a) da Figura 5.6.5, o mesmo usado para os filmes de Ni. É interessante notar a influência do Ni sobre o comportamento da liga: para um filme com composição Co₇₈Ni₂₂, esperava-se um comportamento mais próximo ao do filme de Co do que um filme de Ni, já que a quantidade de Co é quase quatro vezes maior. Entretanto, sua resposta foi similar àquela obtida para o filme de Ni. Por outro lado, o circuito (a) ajustou-se somente ao primeiro espectro, gravado após 2 h de imersão. Os quatro espectros seguintes foram ajustados pelo circuito (b). Assim, é plausível supor que com o filme de CoNi ocorre o mesmo já descrito para o filme de Ni.

Para o filme de CoNiMo, o circuito (b) da Figura 5.6.5 ajustou-se muito bem aos dados obtidos. O par R_F -CP E_F representa o filme de óxido que se forma na superfície de filme. Só que neste caso, comparando-se aos outros filmes testados, óxidos de Mo também fazem parte desse filme. O valor de R_F aumentou ao longo do tempo de imersão, o que indica que a barreira de óxido aumentou. Como fora mostrado na micrografia da Figura 5.6.2, parte da superfície do filme é formada por óxido de Mo, que provavelmente é o principal contribuinte para o aumento de R_F .

A partir dos circuitos equivalentes ajustados aos diagramas de impedância, os valores de C_{DL} e R_{CT} de cada um dos filmes testados puderam ser analisados ao longo do período de imersão. Esses resultados estão apresentados na Figura 5.6.6. Como pode ser visto, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}) do filme de Ni apresenta o menor valor inicial (48 µF cm⁻²), tornando-se ainda menor após 6 h de imersão (35 µF cm⁻²) e estabilizando-se na seqüência. Para o filme de Co, a C_{DL} parte de 82 µF cm⁻², vai aumentando durante o ensaio até quase 160 µF cm⁻² e sofre uma leve redução na última medida, 125 µF cm⁻². Para o filme de CoNi, os valores de C_{DL} foram intermediários aos valores dos filmes de Co e Ni, com a ressalva de que a variação ao longo do experimento foi similar ao que fora observado para o filme de Ni. Em outras palavras, a C_{DL} diminuiu até certo momento, para então manter-se praticamente constante.

As diferenças observadas entre os valores de C_{DL} de cada um dos filmes estudados está diretamente relacionada com a reatividade de cada uma das interfaces. O filme de Ni apresenta a interface mais passiva, seguido pelo filme de CoNi e depois peloo filme de Co. O filme de CoNiMo não faz parte dessa comparação porque o valor obtido para o expoente α do elemento de fase constante CPE_{DL} foi muito baixo, 0,55. Tal valor indica que o elemento de fase constante não se ajustou bem ao comportamento da dupla camada elétrica.

A Figura 5.6.6 mostra também como variou a resistência à transferência de carga dos filmes (R_{CT}) ao longo do período de imersão. Nota-se que R_{CT} aumenta para os filmes de Ni, CoNi e CoNiMo, enquanto um ligeiro decréscimo é observado para o filme de Co. O aumento de R_{CT} pode ser relacionado com um aumento na resistência à corrosão. Foi mostrado anteriormente, por meio das micrografias, que todos os filmes apresentaram pontos ou partes que claramente sofreram corrosão. Como ao longo desse processo os produtos da corrosão podem formar uma barreira sobre o filme metálico, é natural que processos que envolvam troca de elétrons sejam mais difíceis de ocorrer. No caso do filme de Co, é provável que os

danos da corrosão sejam maiores e os produtos da corrosão sejam mais solúveis, ocasionando uma maior dissolução do filme metálico.



Figura 5.6.6: Variação da C_{DL} (a) e da resistência à transferência de carga (b) dos filmes de Co, Ni, CoNi e CoNiMo expostos à uma solução de NaCl 5% durante um período de 24 h.

Ainda sobre a Figura 5.6.6, é possível dizer que tanto os valores como também a variação da R_{CT} para os filmes de CoNi e CoNiMo são bastante similares. Grosso modo, essa observação pode induzir à conclusão de que a adição de Mo em pequena proporção não traz nenhuma vantagem do ponto de vista de proteção contra a corrosão. Entretanto, deve-se ressaltar que o filme de CoNiMo apresentava algumas rachaduras antes de ser exposto à solução salina, o que certamente prejudicou seu desempenho quando comparado aos outros filmes. Mais ainda, mesmo com as rachaduras, o filme apresentou comportamento próximo ao do filme de CoNi, fato que indica que a adição de Mo é benéfica do ponto de vista de proteção à corrosão.

6) Conclusões

No início deste trabalho constatou-se que o uso de citrato de sódio e pH 4 nos banhos eletrolíticos para eletrodeposição de filmes finos de CoNiMo resultou em baixa eficiência de corrente e morfologia com muitas rachaduras. O uso de glicina e pH 7, por outro lado, resultou em depósitos mais homogêneos e melhor eficiência de corrente. Soluções de glicina e pH 10 também foram testadas, mas os resultados não foram tão bons quanto os obtidos com pH 7. Além disso, os filmes preparados com banhos contendo citrato apresentaram estrutura cristalina, com dois picos relativos à fase hexagonal empacotada (*hcp*) do cobalto, enquanto os filmes obtidos dos banhos com glicina foram amorfos.

A seqüência do trabalho tratou de um estudo mais profundo da eletrodeposição a partir dos banhos com glicina. Soluções com diferentes concentrações dos sais dos metais (Co, Ni e Mo) e de glicina foram estudas. Os filmes finos de CoNiMo foram eletrodepositados em cilindros de latão utilizando uma célula de Hull rotativa. No geral, mais níquel foi incorporado ao depósito quando a densidade de corrente aplicada era mais alta. Por outro lado, densidades de corrente mais baixas favoreceram a incorporação de Co e Mo. A quantidade de Mo nos filmes não passou de 18% (massa); a quantidade de Co e Ni nos filmes variou entre 20% e 90%. A composição dos filmes foi fortemente influenciada pela composição dos banhos e da corrente aplicada. A eficiência de corrente variou entre 25 e 80%. Foi verificado o comportamento típico de codeposição anômala para o par Co-Ni, uma vez que a relação Co/Ni nos filmes foi sempre superior à relação Co⁺²/Ni⁺² dos banhos.

O aumento da concentração de glicina nos banhos resultou em aumento da densidade de corrente parcial do Co e do Mo e redução da densidade de corrente parcial do Ni. Essas observações foram explicadas com base nas possíveis espécies complexas formadas em solução e na interface solução-eletrodo. A formação de complexos glicina-cobalto provavelmente favorece a redução do Co ao facilitar a redução parcial de Co^{+2} a Co^{+1} e a adsorção deste último sobre o eletrodo. Como conseqüência do aumento do recobrimento do eletrodo, a redução do Ni é prejudicada.

Os resultados obtidos com a célula de Hull também indicaram que a codeposição induzida do Mo é mais favorecida pelo Co do que pelo Ni. Essa observação indica que é possível que a indução do Mo esteja ligada ao intermediário Co⁺¹ ou Ni⁺¹ adsorvido. Tanto o Co quanto o Ni são conhecidos indutores da redução do Mo e o modelo mais aceito de codeposição induzida não prevê como um dos elementos poderia ser melhor indutor do que o outro. Como o presente trabalho é pioneiro no estudo da codeposição induzida usando dois elementos indutores, é preciso reavaliar o modelo. E a principal diferença entre o Co e o Ni é que a espécie Co⁺¹ ocupa a superfície do eletrodo por mais tempo do que a espécie Ni⁺¹, fato que leva a crer que a indução do Mo seja feita pelo intermediário adsorvido.

Em geral, os filmes finos apresentaram morfologia granular, com exceção dos filmes obtidos com aplicação de altas densidades de corrente (> 200 mA cm⁻²), onde uma morfologia diferente foi obtida. Trata-se de uma estrutura porosa tridimensional, com tamanho de poro próximo a 30 μ m. A obtenção desse tipo de estrutura foi causada pela alta taxa de formação de H_{2(g)} em condições de alta densidade de corrente. Com isso, a grande quantidade de bolhas desse gás gerada na superfície do eletrodo impedia a formação de um filme homogêneo sobre o substrato.

Os filmes obtidos apresentaram propriedades magnéticas interessantes. Filmes de CoNi apresentaram saturação magnética de até 1,6 T e os filmes de CoNiMo chegaram a 1,2 T. A redução da saturação quando o Mo está presente era esperada, pois trata-se de um metal não magnético. Para os filmes preparados com os banhos que continham citrato, a inclusão do Mo contribuiu para reduzir a coercividade de 175 para 125 Oe. Os filmes preparados com os banhos contendo glicina apresentaram coercividade ainda menor, 50 Oe. Nesse caso, a
presença de Mo não influiu sobre tal valor. A redução da coercividade usando glicina como aditivo está relacionada com o fato de que esses filmes são amorfos, enquanto os filmes preparados com citrato apresentaram alguma cristalinidade. Um material amorfo apresenta domínios magnéticos em maior número e menores, situação que resulta em menor coercividade.

Nanofios de CoNiMo e de CoNi, com espessura de 200 nm e comprimento de até 50 µm, foram eletrodepositados a partir de soluções contendo glicina como aditivo utilizando membranas comerciais de alumina como molde. As propriedades magnéticas dos nanofios mostraram-se algo diferentes das verificadas para os filmes finos. A coercividade ficou em torno de 220 Oe, com o campo magnético aplicado paralelo aos fios, e 350 Oe com o campo magnético aplicado de modo perpendicular. Ou seja, um grande aumento se comparado aos 50 Oe obtidos com os filmes. Além disso, foi verificado que a remanescência magnética dos nanofios foi de 15%, sendo que os filmes apresentaram 30%. A inclusão do Mo não influenciou nenhuma dessas propriedades. A microestrutura dos nanofios é nanocristalina, pois picos muito alargados foram identificados nos padrões de R-X. Entretanto, vale ressaltar que no caso dos filmes preparados com os banhos de glicina, os padrões de R-X não apresentaram pico algum, fato que indica que os nanofios são mais cristalinos que os filmes finos e, conseqüentemente, apresentam maior coercividade. Esse resultado mostra que, por causa da estrutura pré-definida, a formação dos nanofios é mais ordenada, fato que dificulta a obtenção de valores de coercividade mais baixos.

Filmes de Co, Ni, CoNi e CoNiMo foram eletrodepositados a partir de banhos contendo citrato como aditivo e submetidos a um estudo de corrosão utilizando EIE. Os filmes foram mantidos em uma solução salina (NaCl 5%) durante 24 h, período em que o potencial de circuito aberto foi monitorado e foram gravados cinco espectros de impedância para cada um dos filmes. Dois circuitos equivalentes foram propostos para explicar os

108

diagramas obtidos. Os valores de resistência de transferência de carga (R_{CT}) e da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}) foram obtidos desses circuitos. O filme de Ni apresentou o maior valor de R_{CT} e o menor valor de C_{DL} , resultados que indicam que este filme foi o menos susceptível a corrosão. Analogamente, o filme de Co apresentou a maior susceptibilidade à corrosão. Os filmes de CoNi e CoNiMo apresentaram valores intermediários, sendo que a presença do Mo não teve influência significativa sobre os resultados.

7) Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Realizar os ensaios de eletrodeposição em diferentes temperaturas e analisar possíveis mudanças na morfolgia, estrutura e propriedades magnéticas dos filmes.
- Realizar ensaios de tratamento térmico dos filmes e também dos nanofios e avaliar as possíveis mudanças estruturais dos materiais.
- Estudar o uso de líquidos iônicos para eletrodeposição de ligas de composição similar às estudadas e também de ligas ricas em molibdênio.
- Tentar a eletrodeposição de molibdênio ou tungstênio elementar a partir de líquidos iônicos.

8) Referências

AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H. Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys. **ISIJ International**, v. 32, pp. 787-798, 1992.

ALIVISATOS, A.P. Less is more in Medicine. Scientific American (*special issue*), pp. 59-65, Setembro de 2002.

ARMYANOV, S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, pp. 3323-3335, 2000.

BOUKAMP, B.A. Equivalent Circuit. University of Twente, The Netherlands, 1989.

BUBENDORFF, J.L.; MÉNY, C.; BEAUREPAIRE E.; PANISSOD P.; BUCHER J.P. Electrodeposited cobalt films: hcp versus fcc nanostructuring and magnetic properties. **European Physical Journal B**, v. 17, pp. 635-643, 2000.

CALLISTER JR, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 7^a ed. New York, 2007. Cap. 20, W19-W56.

CHASSAING, E.; QUANG, K.; WIART, R. <u>Mechanism of nickel-molybdenum alloy</u> <u>electrodeposition in citrate electrolytes</u>. Journal of Applied Electrochemistry, v. 19, pp. 839-844,1989.

CHU, C.-F.; WU, S.-T. Phase transformations of electroplated amorphous cobaltmolybdenum-nickel film. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, pp. 2190-2194, 2000.

CHU, C.-F.; WU, S.-T. Devitrification-induced variations of magnetic properties of electroplated amorphous film Co₇₆Mo₁₈Ni₆. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, pp. 248-254, 2001.

CULLITY, B.D. Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, 1972. Cap.9.

DAHMS, H.; CROLL, I.M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 112, pp. 771-775, 1965.

EISENBERG, M.; TOBIAS, C.W.; WILKE, C.R. Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 101, pp. 306-319, 1954.

ERNST, D.W.; AMLIE, R.F.; HOLT, M.L.J. Electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions. Journal of the Electrochemical Society, v. 102, pp. 461-469, 1955.

ERNST, D.W.; HOLT, M.L.J. Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 105, pp. 686-692, 1958.

FUJITA, N.; INOUE, M.; ARAI, K.; LIM, P.B.; FUJII, T. <u>Electrochemical deposition of amorphous FeB films with soft magnetic properties</u>. **Journal of Applied Physics**, v. 83, pp. 7294-7296, 1998.

GAMBARDELLA, P.; RUSPONI, S.; VERONESE, M.; DHESI, S.S.; GRAZIOLI, C.; DALLMEYER, A.; CABRIA, I.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P.H.; KERN, K.; CARBONE, C.; BRUNE, H. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. **Science**, v. 300, pp. 1130-1133, 2003.

GHANEM, M.A.; BARTLETT, P.N.; GROOT, P.; ZHUKOV, A. A double templated electrodeposition method for the fabrication of arrays of metal nanodots. **Electrochemistry Communications**, v. 6, pp. 447-453, 2004.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; ALCOBÉ, X.; VALLÉS, E. <u>Properties of Co-Mo coatings</u> <u>obtained by electrodeposition at pH 6.6</u>. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 8, pp. 497-504, 2004.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; DUCH, M; ESTEVE, J; VALLÉS, E. Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation. **Electrochimica Acta**, v. 51, pp. 3214-3222, 2006.

GÓMEZ, E.; PELLICER E.; VALLÉS E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, pp. 137-145, 2003.

GÓMEZ, E.; PELLICER E.; VALLÉS E. Electrodeposition of soft-magnetic cobaltmolybdenum coatings containing low molybdenum percentages. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, pp. 29-36, 2004.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. An approach to the first stages of cobalt-nickelmolybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, pp. 222-230, 2005. (a)

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys. **Electrochemistry Communications**, v. 7, pp. 275-281, 2005. (b)

HIERGEIST, R.; ANDRÄ, W.; BUSKE, N.; HERGT, R.; HILGER, I.; RICHTER, U.; KAISER, W. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 201, pp. 420-422, 1999.

HORKANS, J. Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe. Journal of the Electrochemical Society, v. 128, pp. 45-49, 1981.

ITAKURA, K.; HOMMA, T.; OSAKA, T. Effect of deposition site condition on the initial growth process of electroless CoNiP film. **Electrochimica Acta**, v. 44, pp. 3707-3711, 1999.

JI, G.B.; TANG, C.S.L.; GU, B.X.; LI, Z.; DU, Y.W. Fabrication and magnetic properties of ordered 20 nm Co–Pb nanowire arrays. **Solid State Communications**, v. 130, pp. 541-545, 2004.

JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FÄHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 201, pp. 413-419, 1999.

LANGLAIS, V.; ARRII S.; PONTONNIER L.; TOURILLON, G. Relationship between structural and magnetic properties of nanosized objects. **Scripta Materialia**, v. 44, pp. 1315-1319, 2001.

LEE, S.B.; MITCHELL, D.T.; TROFIN, L.; NEVANEN, T.K.; SÖDERLUND, H.; MARTIN, C.R. Antibody-Based Bio-Nanotube Membranes for Enantiomeric Drug Separations. **Science**, v. 296, pp. 2198-2200, 2002.

LIAO, M-H.; CHEN, D-H. Characteristics of magnetic nanoparticles-bound YADH in water/AOT/isooctane microemulsions. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 18, pp. 81-87, 2002.

MACDONALD, J.R. (Ed.). **Impedance Spectrocopy**, John Wiley & Sons, 1^a ed. New York, 1987.

MADORE, M.; WEST, A.C.; MATLOSZ, M.; LANDOLT, D. Design considerations for a cylindrical Hull cell with forced convection. **Electrochimica Acta**, v. 37, pp.69-74, 1992.

MADORE, M.; MATLOSZ, M.; LANDOLT, D. Experimental investigation of the primary and secondary current distribution in a rotating cylinder Hull cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, pp. 1155-1160, 1992.

MARINHO, F.A.; SANTANA, F.S.M.; VASCONCELOS, A.L.S.; SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of NiMoB amorphous alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, pp. 522-528, 2002.

MORNET, S.; VEKRIS, A.; BONNET, J.; DUGUET, E.; GRASSET, F.; CHOY, J.H.; PORTIER, J. DNA-magnetite nanocomposite materials. **Materials Letters**, v. 42, pp. 183-188, 2000.

MURASE, K.; ANDO, H.; MATSUBARA, E.; HIRATO, T.; AWAKURA, Y. Determination of Mo(VI) species and composition in Ni-Mo alloy plating baths by raman spectra factor analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, pp. 2210-2217, 2000.

MYUNG, N.V.; PARK, D.Y.; YOO, B.Y.; SUMODJO, P.T.A. Development of electroplated magnetic materials for MEMS. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 265, pp. 189-198, 2003.

OSAKA, T. Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century. **Electrochimica Acta**, v. 45, pp. 3311-3321, 2000.

PARK, D.Y.; MYUNG, N.V.; SCHWARTZ, M.; NOBE, K. Nanostructured magnetic CoNiP electrodeposits: structure–property relationships. **Electrochimica Acta**, v. 47, pp. 2893-2900, 2002.

PIROTA, K.R.; NAVAS, D.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M.; NIELSCH, K.; VÁZQUEZ, M. Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, pp. 18-26, 2004.

PODLAHA, E.J.; LANDOLT D. Induced codeposition. III Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, pp. 1672-1680, 1997.

PODLAHA, E.J.; MATLOSZ, M.; LANDOLT, D. Electrodeposition of High Mo Content Ni-Mo Alloys under Forced Convection. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, pp. L149-L151,1993.

SASAKI, K.Y.; TALBOT, J.T. Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate baths. II Modeling. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, pp. 189-197, 2000.

SCHUCHERT, I.U.; TOIMIL MOLARES, M.E.; DOBREV, D.; VETTER, J.; NEUMANN, R.; MARTIN, M. Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes. Journal of the Electrochemical Society, v. 150, pp. C189-C194, 2003.

SCHWARTZ, M.; MYUNG, N.V.; NOBE, K. Electrodeposition of iron group-rare earth alloys from aqueous media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, pp. C468-C477, 2004.

SHIN, H.C.; LIU, M. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls. Chemistry of Materials, v. 16, pp. 5460-5464, 2004.

ŠAFAŘÍK, I.; ŠAFAŘÍKOVÁ, M. Magnetic nanoparticles and biosciences. **Monatshefte für Chemie**, v. 133, pp. 737-759, 2002.

ŞINCAI, M.; GÂNGĂ, D.; BICA, D.; VÉKÁS, L. The antitumor effect of locoregional magnetic cobalt ferrite in dog mammary adenocarcinoma. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 225, pp. 235-240, 2001.

TAROZAITĖ, R.; STALNIONIS, G.; SUDAVIČIUS, A.; KURTINAITIENĖ, M. Change of magnetic properties of autocatalytically deposited CoNiP films by electrolysis simultaneously applied. **Surface and Coatings Technology**, v. 138, pp. 61-70, 2001.

TOURILLON, G.; PONTONNIER, L.; LEVY, J.P.; LANGLAIS, V. Electrochemically Synthesized Co and Fe nanowires and nanotubes. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 3, pp. 20-23, 2000.

YUAN, X.Y.; WU, G.S.; XIE, T.; LIN, Y.; ZHANG, L.D. Self-Assembly synthesis and magnetic studies of Co-P alloy nanowire arrays. **Nanotechnology**, v. 15, pp. 59-61, 2004.

ZECH, N.; PODLAHA, E.J.; LANDOLT, D. Anomalous codeposition of iron group metals. II Mathematical model. Journal of the Electrochemical Society, v. 146, pp. 2892-2900, 1999.

APÊNDICE

Cálculo das correntes limite dos ensaios com a célula de Hull com cilindro rotativo

Para estimar a corrente limite de cada um dos metais constituintes dos filmes codepositados utilizando a célula de Hull com cilindro rotativo, foram utilizadas as equações 3.3 e 3.4 (seção 3.1 - Revisão):

$$i_{\lim} = n F D c \delta^{-1}$$
 (Eq. 3.3)

$$\delta = 99.62 \text{ d}^{-0.4} \text{ } \nu^{0.344} \text{ D}^{0.356} \text{ S}^{-0.7}$$
 (Eq. 3.4)

onde, n = número de eléctrons envolvidos na redução, D = coeficiente difusional do íon (cm² s⁻¹), F = constante de Faraday, c = concentração da espécie (mol L⁻¹), $\delta =$ espessura da camada de difusão sobre o eletrodo (µm), d = diâmetro do cilindro (cm), v = viscosidade cinemática da solução (cm² s⁻¹) e S = velocidade de rotação do cilindro (rpm).

Para obter o valor da viscosidade cinemática da solução, foi necessário determinar a densidade (ρ) e a viscosidade dinâmica (η) das soluções empregadas (descritas nas Tabelas 4.2 e 4.3 da Parte Experimental). A densidade foi medida por picnometria, sendo que miníma diferença entre os valores foi observada. Assim, determinou-se um só valor para todas as soluções: 1,14 g cm⁻³. Para determinação da viscosidade dinâmica, foram realizados ensaios com um viscosímetro de Ostwald. Novamente, os valores obtidos foram muito próximos e um só valor foi definido: 0,014 g cm⁻¹ s⁻¹. Com os valores de densidade e viscosidade dinâmica definidos, calculou-se o valor da viscosidade cinemática (ν):

$$v = \eta \rho^{-1}$$
 (Eq. A1)

Com ambos os valores definidos, foi possível determinar a viscosidade cinemática das soluções: $0,012 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Os outros valores utilizados para efetuar os cálculos das correntes limites foram:

n = 2 (Co e Ni) ou 6 (Mo), F = 96485 C mol⁻¹, d = 0,6 cm, S = 500 rpm. O coeficiente de difusão para dos íons de cobalto e de níquel foram obtidos experimentalmente pelo colega de laboratório André de Carvalho Frank, utilizando soluções contendo glicina, e os valores são: $D_{Co} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{Ni} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para o íon molibdato, foi utilizado o valor disponível na página do CRC *handbook* (hbcpnetbase.com), $D_{Mo} = 1,984 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Segue abaixo a tabela com os valores das correntes limites de cada um dos elementos para cada uma das concentrações presentes nas soluções utilizadas:

	Concentração	Corrente limite
	iônica (mol L ⁻¹)	(mA cm ⁻²)
Cobalto	0,24	216,5
	0,12	108,2
	0,06	54,1
	0,03	27,1
Níquel	0,24	138,5
	0,12	69,3
	0,06	34,6
	0,03	17,3
Molibdênio	0,012	18,9
	0,006	9,4
	0,003	4,7

SÚMULA CURRICULAR DO AUTOR

Dados Pessoais

Nome: Marcos Cramer Esteves

Nascimento: 11 de novembro de 1980, em Santos, SP.

Educação

Ensino Médio: Escola Marza, 1997, Santos, SP.

Graduação: Bacharel em Química, Universidade de São Paulo, 2002.

Mestre em Físico-Química pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2004.

Ocupação

Analista de Comercialização e Logistíca na Petrobras desde junho de 2008.

Publicações

Esteves, M.C.; Gouvea, D.; Sumodjo, P.T.A.; *Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method*. Applied Surface Science **229**, pp. 24-29, 2004.

Esteves, M.C.; Sumodjo, P.T.A.; *Electrodeposition of CoNiMo Magnetic Thin Films from a Chloride Bath in the Presence of Citrate or Glycine*. Journal of the Electrochemical Society **153**, pp. C540-C545, 2006.

Crespilho, F.N.; Esteves, M.C.; Podlaha, E.J.; Sumodjo, P.T.A.; Zucolotto, V.; *Development* of Higly Selective Enzymatic Devices based on Deposition of Permselective Membranes on Aligned Nanowires. Journal of Physical Chemistry C, aceito para publicação em 02/2009.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo