

Estudo da eletrodeposição de Co, Ni e da liga CoNi em banhos de sulfato com glicina usando EQCM

Vinicius P. Graciano^{1,*} (PG), Paulo T. An Sumodjo¹ (PQ)

¹ Instituto de Química - Universidade de São Paulo

*primo@iq.usp.br

Palavras Chave: Eletrodeposição, CoNi, EQCM, mecanismo

Introdução

Apesar de a codeposição anômala, um efeito recorrente na deposição de ligas de Fe, Ni e Co onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente frente ao mais nobre, ser conhecida desde o início do século XX pouco se sabe sobre seu mecanismo. Além disso, o efeito de aditivos do banho no mecanismo da eletrodeposição de espécies ainda não está estabelecido. Obtendo acesso direto às reações que ocorrem na interface e as espécies ali formadas, através de técnicas *in situ*, podemos entender melhor a eletrodeposição e o papel dos aditivos. Assim, nosso objetivo é analisar o processo de eletrodeposição de Co, Ni e CoNi na presença de glicina (Gly), utilizando a técnica de microgravimetria de cristal de quartzo (EQCM).

Resultados e Discussão

Curvas de distribuição das espécies foram calculadas para cada um dos banhos de eletrodeposição em uma faixa de pH de trabalho entre 3,0 e 7,0. Observa-se uma pequena formação de complexos de Gly com Co nos banhos de Co, enquanto que nos banhos de Ni e CoNi houve a formação de complexos estáveis com Ni a ponto de deslocar a formação de Ni(OH)₂ para valores de pH elevados.

Os experimentos com EQCM foram realizados utilizando um eletrodo de Au sobre cristal de quartzo como eletrodo de trabalho. Realizaram-se voltametrias cíclicas a 10 mV s⁻¹ nos diferentes banhos e acompanhou-se a variação de frequência, devido ao aumento da massa, na EQCM. Os resultados são discutidos em termos da razão de massa molar sobre carga (M/z), obtida do coeficiente angular da curva $\Delta f \times \Delta Q$. Tal razão nos informa diretamente a variação de massa no eletrodo que uma dada quantidade de elétrons fornece, o que permite verificar quais mecanismos já discutidos na literatura apresenta valores mais próximos aos obtidos.

A análise dos voltamogramas mostrou que os banhos de Co e da liga apresentam um comportamento previsível e reprodutível com a variação de pH tanto na presença quanto na ausência de Gly; nos banhos de Ni tal comportamento linear só é observado nos banhos com Gly.

As curvas de $\Delta f \times \Delta Q$ em pH 3,0 com Gly apresentam, independente da composição metálica, um patamar de corrente catódica antes da redução dos metais, um processo que ainda não está muito bem entendido. As curvas de Co e CoNi, tanto na presença quanto na ausência de Gly, mostram valores de M/z semelhantes (26,5 g mol⁻¹) durante todo o processo catódico, indicando a ocorrência de um mecanismo semelhante em ambos os casos. Tal valor sugere a ocorrência de redução direta de Co²⁺/Co⁰ e/ou Ni²⁺/Ni⁰ (no caso do banho da liga). Outra possibilidade, para o caso da liga, é através da formação de uma espécie intermetálica¹, que inibe a deposição de Ni, mas não a de Co.

No caso do Ni na ausência de Gly, os valores M/z não são reprodutíveis, provavelmente devido à formação de um filme viscoelástico², fazendo com que sua análise seja inconclusiva do tipo de mecanismo envolvido. Nos banhos com Gly o valor da razão M/z é reprodutível e não se altera com o pH. O valor da razão M/z (23,5 g mol⁻¹) corresponde ao esperado para a redução direta de Ni²⁺ a Ni⁰ com concomitante redução de H⁺/H₂O.

Conclusões

A análise das curvas citadas mostrou que a Gly afeta bastante o comportamento do Ni, principalmente seu mecanismo de deposição, devido provavelmente à formação de complexos mais estáveis, enquanto pouco influencia o Co, com a qual não complexa muito, o que agrava o efeito da codeposição anômala ao aumentar a porcentagem de Co no filme e diminuir a quantidade de Ni. Em todos os casos de banhos, observamos, pela razão M/z, a predominância do mecanismo da redução direta das espécies. Entretanto, no caso da liga, é possível haver diversos mecanismos que apresentam valores de M/z parecidos com os obtidos.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), p. 2886.

² S. Zafeiratou, F. E. Paloukis, S. G. Neophytides, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), p. 1371.