

Eletrodeposição de Cobalto e Samário a partir de líquido iônico

Renan A. J. Critelli* (PG), Tânia M. Benedetti (PG), Rogério Porte Jr. (IC), Paulo C. Isolani (PQ), Roberto M. Torresi (PQ), Paulo Teng An Sumodjo (PQ).

*email: rajc@iq.usp.br

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970, São Paulo – SP – Brasil.

Palavras Chave: cobalto, samário, eletrodeposição, líquido iônico.

Introdução

Filmes finos de ligas de CoSm são amplamente utilizados na indústria de materiais, devido às suas excelentes propriedades magnéticas, como alta temperatura de Curie e alta coercividade^[1].

A eletrodeposição de filmes finos é uma alternativa aos custosos métodos físicos usualmente empregados em sua fabricação, como sputtering, CVD e evaporação a vácuo. Contudo, devido ao valor muito negativo para o potencial de redução do Sm^{3+} , a obtenção de Sm metálico a partir de eletrólise em meio aquoso é inviável.

Deste modo, o objetivo desta comunicação é discutir alguns resultados do estudo da obtenção de uma liga CoSm por via eletroquímica utilizando solventes alternativos, como líquidos iônicos (LI).

Resultados e Discussão

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio. Discos de platina ou ouro foram utilizados como eletrodos de trabalho. Foram investigados vários sais e três líquidos iônicos:

BMIBF₄ (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio)

Testes eletroquímicos (voltametrias cíclicas, cronoamperometrias) feitos nos sistemas contendo o líquido iônico e os sais CoCl_2 e SmCl_3 demonstraram que não há eletrodeposição de Co ou Sm. A solubilidade de ambos os sais, na forma anidra ou mesmo hidratada, também é muito baixa.

A investigação do comportamento eletroquímico de misturas contendo $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ e/ou $\text{Sm}(\text{BF}_4)_3$, mesmo ânion do LI, revelou que a eletrodeposição de Co ocorre facilmente, mas o Sm^{3+} não passa por processo de redução neste sistema. A solubilidade dos sais é muito maior do que a observada para os sais de cloreto.

Deste modo, a eletroatividade e a solubilidade do Co^{2+} e do Sm^{3+} são muito influenciadas pelo ânion dos sais – que pode modificar o ambiente de coordenação destas espécies. É interessante utilizar sais que possuam ânion igual ou semelhante ao do líquido iônico, e que sejam complexantes fracos.

Um fator que pode inibir a eletrodeposição de metais é a adsorção do cátion do líquido iônico no eletrodo^[2]. Mudanças na composição da região interfacial são um modo de contornar este problema.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

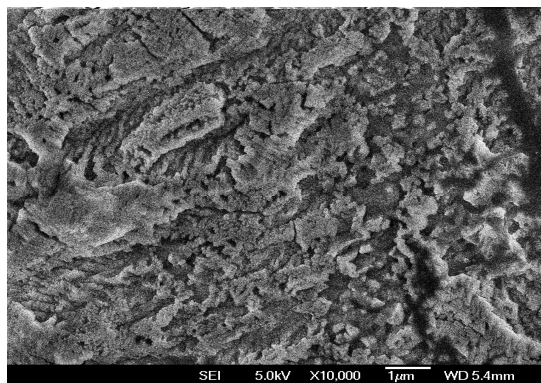


Figura 1. Micrografia de eletrodo submetido a -1,8 V (vs. Ag/Ag^+) por 3 h em $\text{BMIBF}_4 + \text{DMF} + \text{Sm}(\text{BF}_4)_3$.

Em função disto, adicionou-se dimetilformamida (DMF - até 25% em mol) ao sistema. Isto provocou uma alteração nos voltamogramas cíclicos (aparição de *crossover*). Uma análise por MEV dos eletrodos submetidos a potencial constante no sistema $\text{BMIBF}_4 + \text{DMF} + \text{Sm}(\text{BF}_4)_3$ revelou a presença de depósitos em pequenas quantidades (Figura 1). Devido a baixa extensão da deposição de Sm, uma liga de CoSm não pôde ser obtida.

BMP[TFSI] (bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1-butil-1-metilpiperidínio) e BMP[TfO] (triflato de BMP)

Experimentos envolvendo sistemas com os líquidos iônicos e $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (triflato de samário(III)) foram realizados, e nestes sistemas a solubilidade do Sm^{3+} é muito maior. Entretanto, até presente data não foram obtidos depósitos de Sm.

Conclusões

O ambiente ao redor dos cátions em líquido iônico é determinante para sua eletroatividade.

A obtenção de uma liga CoSm a partir de sistemas contendo apenas líquido iônico como solvente se mostrou difícil. A adição de outros solventes ou aditivos ao líquido iônico pode ser uma alternativa para a obtenção de uma liga CoSm.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, ao CNPq e à Pró-Reitoria de Pesquisa da USP.

¹ Strnat, K. J.; Strnat, R. M. W., *J. Magn. Mat.* **100**: 38, 1991.

² Fukui, R.; Katayama, Y.; Miura, T., *Electrochim. Acta.* **56**: 1190, 2011