

**Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP**

Estudo Eletroquímico da Liga Co-Pd Obtida por Eletrodeposição

Daniel Francisco Padilha Setti
Dissertação de Mestrado

Assis Vicente Benedetti
Orientador

- Araraquara 2009 -

DANIEL FRANCISCO PADILHA SETTI

Estudo Eletroquímico da Liga Co-Pd Obtida por Eletrodeposição

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Assis V. Benedetti

Araraquara

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S495e Setti, Daniel Francisco Padilha
Estudo eletroquímico da liga de Co-Pd obtidos por eletrodeposição /
Daniel Francisco Padilha Setti. - Araraquara : [s.n], 2009
113 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química
Orientador: Assis Vicente Benedetti

1. Físico-química. 2. Eletrodeposição de ligas. 3. Eletroquímica.
4. Ligas de cobalto. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de
Araraquara

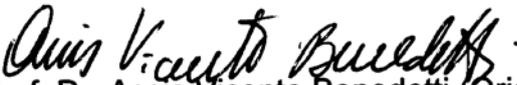
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DANIEL FRANCISCO PADILHA SETTI

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 30 de junho de 2009.

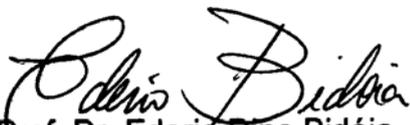
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Paulo Olivi
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. Ederio Dino Bidóia
Instituto de Biologia – UNESP, Rio Claro

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela orientação, sugestões, transmissão de conhecimentos, pela amizade e, sobretudo pela paciência.

Ao prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pela sua constante ajuda no laboratório.

A profa. Dra. Hideko Yamanaka e Dra. Heloisa Andréa Acciari pelas discussões e sugestões durante o exame de qualificação.

A minha noiva Grace, pelo seu carinho, amor e compreensão, estando sempre ao meu lado me apoiando.

Ao prof. Dr. Ivan Ramirez, pelos importantes conhecimentos transmitidos e amizade.

Ao prof. Márcio Cilense e ao Sr. Sebastião Dametto pelas análises no microscópio eletrônico de varredura (SEM) e espectroscopia por separação de energia de raio X (EDX).

Aos funcionários do Depto. de Físico-Química, Ione, Neide, Carmem, Penha pelo apoio, ao Ricardo pela obtenção dos difratogramas de raios X (DRX), a Dona Maria Helena e Sr. Sebastião Dametto que foram muito importantes para o meu crescimento pessoal.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação Sandra, Patrícia e Célia por sempre me receberem com atenção.

Aos funcionários da Biblioteca, especialmente a Valéria Novelli pela atenção e apoio na organização da bibliografia.

A república Juquiri, em especial ao Meyer, Tina, Mauricio, Carerinha, Priscila, Saulo, Zem e Juqui por terem me acolhido e pela amizade nesses anos de convivência.

A república Xiqueirão e a todos os atuais moradores e aqueles que já passaram, em especial ao Jorge, MKT, Bixo, André, Caubi, Toco, Rai, Pós, Iram, por terem me acolhido e pela amizade.

Aos colegas do laboratório Antonio, Tiago, Alex, Germano, Arthur, Bruno, Felipe, Denis, Joelma, Aline, Marina, Daniela, Patrícia, Quésia, Paloma, Monica, Adriano, Fabíola, Dilton, Elivelton pela ajuda e companheirismo adquirido ao longo destes anos.

Ao Dr. Rodrigo Della Noce pelas sugestões e discussões de parte desse trabalho.

A Dr. Patrícia Hatsue Suegama, pelas sugestão e ajuda de parte desse trabalho.

Aos grandes amigos que fiz no IQ Hernanes e Iram que me ajudaram nos momentos mais difíceis, obrigado de coração.

A todos os meus familiares, pelo incentivo e apoio que sempre me concederam.

A todos os amigos deste instituto, pelos bons momentos que passamos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao conselho de Pós-Graduação em Química pelo auxílio para a participação do Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas a preparação por eletrodeposição e caracterização dos depósitos de Co, Pd e da liga de Co-Pd. A composição dos depósitos foi estimada pela técnica de espectroscopia por separação de energia de raios X (EDS). Um estudo prévio por voltametria linear, voltametria cíclica e transientes potencioestáticos foi realizado para a solução do eletrólito suporte, dos banhos de cobalto, paládio e cobalto + paládio e a partir destes obteve-se os depósitos a corrente controlada para os metais puros e a liga. Os depósitos obtidos para os metais e para a liga foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia por separação de energia de raios X (EDS) e difratometria de raios X (DRX).

Os depósitos de Co foram obtidos numa densidade de corrente de 100 mA cm⁻² variando o pH da solução entre 5,5 e 9,5. A morfologia do depósito de cobalto em todos os valores de pH estudados é do tipo couve-flor. Nos difratogramas de raios X foram identificados os picos relacionados ao cobalto fase α e também α Co₂O₄.

Os depósitos de Pd foram obtidos numa densidade de corrente de 100 mA cm⁻² variando o pH da solução entre 5,5 e 9,5. A morfologia do filme varia com o pH do banho, mudando de estrutura dendrítica em pH ácido para uma forma granular em pH alcalino. Os difratogramas de raios X comprovaram a existência de Pd metálico livre da presença de óxidos e/ou hidróxidos nos depósitos.

As ligas de Co-Pd também foram obtidas numa densidade de corrente de 100 mA cm⁻² variando o pH da solução entre 5,5 e 9,5. Pela análise das micrografias SEM observou-se que a morfologia dos depósitos é fortemente influenciada pelo pH do banho. A morfologia do depósito em pH ácido é dendrítica enquanto que em pH alcalino é do tipo couve-flor. Nos difratogramas foram observados picos atribuídos ao Pd e nenhum ao Co, indicando que este elemento está dissolvido na matriz de Pd, formando uma solução sólida substitucional onde átomos de Pd foram substituídos por átomos de Co na rede cristalina após o processo de eletrodeposição.

Abstract

In this work, the preparation by electrodeposition and characterization of Co, Pd and Co-Pd deposits were studied. The deposits composition was analyzed by energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). A previous study was conducted by linear and cyclic voltammetry and potentiostatic transients for the solution of supporting electrolyte, cobalt, palladium and cobalt + palladium baths. The deposits were obtained from these studies at constant current. The physical characteristics of the deposits were observed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD).

The Co deposits were obtained using a current density of 100 mA cm^{-2} with different bath pH values which was varied from 5.5 up to 9.5. The SEM micrographs revealed the presence of the cauliflower-like morphology in all pH values studied. The peaks related to the deposition of $\alpha\text{-Co}$ and $\alpha\text{-Co}_2\text{O}_4$ were evidenced in the XRD measurements.

The Pd deposits were obtained using a current density of 100 mA cm^{-2} with bath pH ranging between 5.5 and 9.5. By the SEM micrographs was observed that the deposit morphology changes according to the bath pH. For pH values more acidic the dendritic morphology dominates while at alkaline pH the granular one is present. By the XRD patterns the peaks related to the metallic Pd were identified in the deposits with no oxides and/or hydroxides.

The Co-Pd alloy were obtained using a current density of 100 mA cm^{-2} with different bath pH values which was varied from 5.5 up to 9.5. By the SEM analysis was observed that the deposit morphology was significantly affected by the bath pH. For pH values more acidic the dendritic morphology is dominant whilst at alkaline ones the cauliflower-like morphology appears. The XRD patterns showed only the peaks related to the deposition of pure Pd. This indicates that all Co is dissolved into the Pd matrix forming a substitutional solid solution where Pd atoms were replaced by Co ones in the lattice after the electrodeposition process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Célula eletroquímica com eletrodos: auxiliar (E_A), referência (E_R) e trabalho (E_T).....	40
Figura 2:	Voltamogramas cíclicos do substrato (Cu-Zn) registrados em NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5 $v= 10\text{ mV s}^{-1}$, variando o intervalo de potenciais: (a): -0,70, 0,00 a -0,70 V; (b)-0,40 a $E_{\lambda,c}$ a -0,40 V. $-0,84 < E_{\lambda,c}/V > -1,10\text{ V}$	48
Figura 3:	Voltamogramas cíclicos do latão registrados com a solução de $NaCl$ 1,68 M e NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5, $v= 10\text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 4:	Micrografia óptica do substrato após o polimento mecânico com amplificação de 180x.....	49
Figura 5:	Micrografia eletrônica de varredura para o substrato após o polimento mecânico com amplificação de 2000x.....	50
Figura 6:	(a) Difratoograma de raios X (DRX) para o substrato (Cu-Zn); (b) diagrama de fases do substrato (Cu-Zn).....	51
Figura 7:	Voltamogramas lineares obtidos com a solução de $CoCl_2$ 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M pH 5,5, $v=10\text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se a varredura em -0,5 V e terminando nos potenciais: (a) -0,92 V; (b) -1,00 V.....	52
Figura 8:	Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de $CoCl_2$ 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M pH 5,5, $v=10\text{ mV s}^{-1}$, iniciando e terminando a varredura em -0,4 V, variando-se os potenciais de inversão da varredura (a) -1,25 V; (b) -1,25 e depois em 0,0 V. (a) Em vermelho voltamograma do eletrólito de suporte.....	54
Figura 9:	Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de $CoCl_2$ 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10\text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se e terminando-se a varredura em -0,3 V, variando os potenciais de inversão $E_{\lambda,c}/V$: (a) -0,85; (b) -1,00; (c) -1,10 V.....	56

Figura 10:	Voltamograma cíclico registrado com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10$ mV s^{-1} variando os potenciais de -0,40, a -1,00 V, onde foi invertida a varredura até 0,00 V, invertida novamente até -0,40 V.....	58
Figura 11:	Seqüência de transientes potencioestáticos de corrente obtidos com a solução de CoCl_2 0,2 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes de aplicar o pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,40 V, e o valor do potencial mais negativo (deposição) foi variado entre -0,85 e -1,15 V e mantendo o potencial de deposição por 30 s.....	60
Figura 12:	Potencial-tempo para as eletrólises realizadas com o banho de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I= -28$ mA, tempo de 30 min, com pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.....	62
Figura 13:	Potencial-tempo para as eletrólises realizadas com o banho de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I= -20$ mA, tempo de 42 min, com pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.	63
Figura 14:	Micrografias ópticas do depósito obtido a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com corrente controlada de -28 mA, no tempo de 30 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.....	65
Figura 15:	Micrografias ópticas do depósito obtido a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com corrente controlada de -28 mA, no tempo de 30 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.....	66
Figura 16:	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com corrente catódica controlada de 28 mA, no tempo de 30 min com amplificação de 2000 x (a) substrato; e com pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.....	68
Figura 17:	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com corrente catódica controlada de 20 mA, no tempo de 30 min com amplificação de 2000 x (a) substrato; e com pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.....	69
Figura 18:	Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com corrente controlada, $I=-28$ mA, num tempo de 30 min, com a solução de CoCl_2 0,05 M	

	+ NH ₄ Cl 1.68 M, em pH 5,5. (a) região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. (b) EDX obtido para o depósito de cobalto.....	70
Figura 19:	Difratograma de raios X dos depósitos preparados por eletrólise com corrente controlada, I=-28 mA, num tempo de 30 min, com a solução de CoCl ₂ 0,05 M + NH ₄ Cl 1,68 M.....	71
Figura 20:	Curvas I-E realizadas em a solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M pH 5,5, v=10 mV s ⁻¹ iniciando-se a varredura em -0,55 V, E _{λc} /V: (a) -0,88; -0,92; -0,94; (b) -0,96; -0,98; -1,00 V.....	73
Figura 21:	Curvas I-E realizadas em solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 6,5, v=10 mV s ⁻¹ iniciando-se a varredura em -0,60 V, E _{λc} /V: -0,90; -0,92; -0,94; -1,00; -1,02; -1,04.....	73
Figura 22:	Voltamogramas cíclicos realizados em solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 5,5, v=10 mV s ⁻¹ , início e término da varredura em -0,3 V, E _{λc} /V: (a) -0,72, pausa 60 s em -0.72 V antes de prosseguir a varredura de potencial até 0,0 V.....	75
Figura 23:	Curvas I-t para os transientes potenciostáticos obtidos em solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes do pulso o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V, e o potencial de deposição foi variado entre -0,65 e -0,74 V, com duração do pulso igual a 30 s.....	77
Figura 24:	Valores do potencial em função do tempo de eletrólise em solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, com I = -28 mA, t = 30 min, em pH: (a)5,5; (b)6,0; (c)6,5; (d)7,5; (e)8,5; (f)9,0; (g)9,5...	79
Figura 25:	Potencial-tempo para as eletrólises a corrente controlada em solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, com I = -20 mA, t = 42 min, em pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.....	81
Figura 26:	Microscopias ópticas do eletrodepósito obtido com a solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, I = -28 mA, t = 30 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,0 (d) 6,5 (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.....	82
Figura 27:	Microscopias ópticas do eletrodepósito obtido com a solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, I = -20 mA, t = 42 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.....	83
Figura 28:	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Pd a partir da solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, com I = -28 mA, t = 30 min, amplificação de 2000 x, (a)	

	substrato; e em pH: (b) 5,5; (c) 6,0; (d) 6,5; (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.....	85
Figura 29:	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Pd a partir da solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, com I = -20 mA, t = 42 min, amplificação de 2000 x, (a) substrato; e em pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.....	87
Figura 30:	Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com I = -28 mA, t = 30 min, na solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, em pH 5,5. (a) região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. (b) EDX obtido para o filme de paládio.....	88
Figura 31:	Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com I = -20 mA, t = 42 min, na solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, em pH 5,5. (a) região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. (b) EDX obtido para o filme de paládio.....	89
Figura 32:	Difratograma de raios X (DRX) para o filme de paládio [Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M] sobre o substrato de latão. I = -28 mA, t = 30 min, nos pH 5,5 a 8,5, obtidos: 2θ de 38 a 52°, passo de 0,01 s e tempo por passo 15 s.....	90
Figura 33:	Voltamograma linear registrado com o banho de CoCl ₂ 0,05 M, Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M, NH ₄ Cl 1,68 M, em pH 5,5, v=10 mV s ⁻¹ , iniciando em -0,40 V até diferentes valores de potencial final, E/V.....	91
Figura 34:	Voltamograma linear registrado com o banho de CoCl ₂ 0,005 M Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,001 M, NH ₄ Cl 1,68 M, em pH 5,5, v=10 mV s ⁻¹ . E=-0,40 V e diferentes valores do potencial final, E/V.....	91
Figura 35:	Voltamograma cíclico para o banho de CoCl ₂ 0,05 M + Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 6,5, v=10 mV s ⁻¹	92
Figura 36:	Voltamogramas cíclicos com o banho de CoCl ₂ 0,05 M + Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 6,5, v=10 mV s ⁻¹	93
Figura 37:	Voltamogramas cíclicos do banho de CoCl ₂ 0,05 M + Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 6,5, v=10 mV s ⁻¹ , E _{λ,c} /V: (a) -1,00 V; (b) -1,00 e voltando ao potencial inicial de -0,2 V.....	94
Figura 38:	Curvas I-t dos transientes potencioestáticos obtidos para o substrato de latão no banho de CoCl ₂ 0,05 M + Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M + NH ₄ Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes de aplicar o pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V, variando-se os potenciais de	

	deposição entre -0,60 e -0,72 V, com tempo de deposição igual a 30 s.....	95
Figura 39:	Valores de potencial-tempo medidos durante a eletrodeposição a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -28$ mA, $t = 30$ min, e pH do banho: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,0; (d)7,5; (e)8,5; (f)9,0; (g)9,5.....	97
Figura 40:	Curvas de potencial-tempo registrados durante a eletrólise do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -20$ mA, $t = 42$ min, e pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.....	98
Figura 41:	Microscopia óptica do depósito obtido a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -28$ mA, $t = 30$ min, amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,0 (e) 7,5 (f) 8,5(g) 9,0 (h) 9,5.....	100
Figura 42	Microscopia óptica do depósito obtido a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -20$ mA, $t = 42$ min, amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.....	101
Figura 43	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Co-Pd a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -28$ mA, $t = 30$ min, amplificação de 2000 x: (a) substrato; e nos diversos valores de pH do banho: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,0; (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.....	103
Figura 44	Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Co-Pd a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -20$ mA, $t = 42$ min, amplificação de 2000 x (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.....	105
Figura 45	Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com $I = -28$ mA, $t = 30$ min, com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5. (a) região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. (b) EDX obtido para o filme de paládio.....	106
Figura 46	Difratogramas de raios X para a liga de cobalto + paládio CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M] sobre o substrato de latão. $I = -28$ mA, $t = 30$ min, em pH 5,5, obtidos: 2θ de 38 a 52°, passo de 0,01 s e tempo por passo 15s.....	107

Tabela de Símbolos

i – Densidade de corrente

i_{cat} – Corrente catódica

v – Velocidade de varredura

E - Potencial

V - Volts

A - Ampère

Å - Ângstrons

$E_{\lambda C}$ – Potencial de inversão catódica

s - Segundos

SCE – Eletrodo saturado de calomelano

Índice

Tabela de Símbolos	14
I. Introdução e objetivos.....	15
II. Revisão Bibliográfica.....	17
II.1. Eletrodeposição de filmes de metais puros e suas ligas.....	17
II.2. Eletroquímica do substrato (Cu-Zn) e seus metais.....	20
II.3. Depósitos de cobalto.....	24
II.4. Depósitos de paládio.....	31
II.5. Ligas de cobalto-paládio.....	36
III. Parte Experimental.....	40
III.1. Célula Eletroquímica.....	40
III.2. Eletrodos.....	40
III.3. Reagentes e Soluções.....	41
III.4. Equipamentos utilizados.....	41
III.5. Procedimento Experimental.....	42
III.5.1. Preparação da superfície metálica.....	42
III.5.2. Preparação das soluções.....	43
III.5.2.1. Preparação da solução de Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	43
III.5.2.2. Soluções para eletrodeposição e estudos eletroquímicos.....	44
III.5.3. Obtenção dos voltamogramas cíclicos, lineares e eletrólise com corrente controlada.....	44
III.5.4. Caracterização dos depósitos obtidos por eletrodeposição.....	45
IV. Resultados e Discussão.....	47
IV.1. Estudo do eletrólito suporte usando a liga Cu-Zn como eletrodo.....	47
IV.1.1. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	47
IV.1.2. Caracterização microscópica e por difratometria de raios X.....	49
IV.2. Depósitos de cobalto.....	51
IV.2.1. Obtenção e análise dos depósitos.....	51
IV.2.1.1. Voltamogramas lineares registrados com a solução de cobalto.	51
IV.2.1.2. Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de íons cobalto.....	52

IV.2.1.3. Transientes potencioestáticos com a solução de cobalto.....	59
IV.2.1.4. Eletrólise com Corrente Controlada com uma solução de íons cobalto.....	61
IV.2.2. Caracterização Física dos depósitos de Cobalto.....	64
IV.3. Filmes de Paládio.....	72
IV.3.1. Obtenção e Análise dos Depósitos.....	72
IV.3.1.1. Voltamogramas Lineares registrados com a solução de Paládio.....	72
IV.3.1.2. Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução contendo paládio.....	75
IV.3.1.3. Transientes potencioestáticos para o depósito de paládio.....	76
IV.3.1.4. Eletrólise com Corrente Controlada com a solução de Paládio.....	77
IV.3.2. Caracterização Física dos Depósitos de Paládio.....	81
IV.4. Ligas de Cobalto + Paládio.	90
IV.4.1. Obtenção e Análise dos Depósitos	90
IV.4.1.1. Voltametria Linear com o Banho de Cobalto + Paládio	90
IV.4.1.2. Voltametria Cíclica com o Banho de Cobalto + Paládio	92
IV.4.1.3. Transientes em tempos curtos do latão no banho de cobalto + paládio.....	94
IV.4.1.4. Eletrólise com Controle da Corrente para a Liga Cobalto + Paládio	95
IV.4.2. Caracterização Física das Ligas de Cobalto + Paládio	99
V. Conclusões.....	109
VI. Referências.....	112

I. Introdução e Objetivos

O grupo de eletroquímica e materiais (GEMAT) do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara, começou o estudo de materiais magnéticos há poucos anos com o trabalho de Silva [1] sobre a cinética de eletrodeposição de multicamadas de filmes finos de Co-Fe, sob a orientação do prof. Paulo Teng An Sumodjo do Instituto de Química da USP – São Paulo. Os estudos iniciais visaram a caracterização física, eletroquímica e medidas das propriedades magnéticas desses filmes. Outro trabalho desenvolvido no grupo por Noce [2] abordou a caracterização de ligas de cobalto, entre as quais Co-W, Co-Sm e também Co-Pd obtidas por eletrodeposição galvanostática e seguiu-se com o estudo das propriedades magnéticas. Neste trabalho, as diferentes ligas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raios X (DRX). Após a análise da composição e caracterização física foram realizados estudos sobre suas propriedades magnéticas obtidas a partir das curvas de histerese destes materiais. Nesse estudo, Noce [2] não estudou a eletroquímica dessas ligas, nem os mecanismos de eletrodeposição, tendo sido centralizado o estudo na análise composicional, caracterização física e magnética das ligas obtidas, especialmente de Co-Pd. Em outro trabalho [3] foi verificado que o pH do banho, no intervalo de 5,5 a 9,5, não influenciou na composição da liga, mas sim na forma e tamanho dos cristalitos, e no estresse residual originado no substrato devido à deposição do filme. Mais recentemente [4], filmes isotrópicos nanocristalinos de ligas de Pd₈₀-Co₂₀ foram preparados e a constante de anisotropia magnetocristalina foi similar a obtida para amostras com anisotropia magnética perpendicular.

Considerando os estudos já realizados com a liga de Pd-Co fica evidente que a maior atenção foi dada ao estudo das propriedades magnéticas. Neste trabalho, maior atenção foi dada ao estudo comparativo da obtenção de depósitos de Co, Pd e da liga de Pd-Co e de sua caracterização física e eletroquímica.

II. Revisão Bibliográfica

II.1. Eletrodeposição de filmes de metais puros e suas ligas

A eletrodeposição de filmes e ligas é o assunto principal deste trabalho, sendo importante comentar as considerações práticas sobre a obtenção destas ligas e alguns aspectos teóricos sobre os mecanismos envolvidos nestes processos.

A eletrodeposição refere-se à deposição de um metal puro ou liga, a partir de uma solução ou banho, pela diferença de sobrepotencial produzida pela passagem de uma corrente elétrica. Por exemplo, a deposição de um filme de cobre sobre um cátodo quando uma corrente passa por dois eletrodos imersos em uma solução de sulfato de cobre. A natureza do filme depositado é determinada por muitos fatores, incluindo a composição da solução, pH, temperatura, agitação, potencial aplicado entre os eletrodos e densidade de corrente [1]. A eletrodeposição é importante comercialmente como um processo para preparar revestimentos, para proteção e decoração de grande número de objetos. Entretanto ela é raramente utilizada para fazer multicamadas ou outras microestruturas de precisão, apesar de apresentar certas vantagens sobre os processos de deposição à vácuo, como o processamento em baixas temperaturas com altas taxas de deposição, baixo custo, e a possibilidade de controlar a textura cristalográfica e a composição do depósito. A deposição simultânea de dois ou mais metais no cátodo, sem considerar a forma física ou pureza do depósito, pode ser frequentemente alcançada simplesmente pela eletrólise de uma solução da mistura dos sais a uma densidade de corrente suficientemente alta. Os depósitos obtidos desta

forma podem não ser ligas e são geralmente quebradiços, esponjosos, não aderentes, contaminados com inclusões básicas como óxidos ou também hidróxidos. Estes depósitos na maioria das vezes são de pouco interesse prático e teórico [2].

A eletrodeposição de multicamadas pode ser realizada utilizando métodos distintos que podem ser divididos em técnicas de banho simples e de banho duplo. Em banho simples, a deposição é realizada em um banho único, variando periodicamente alguns parâmetros de deposição para produzir uma modulação na composição ou estrutura. Em banho duplo, o substrato é transferido entre dois banhos e uma camada é depositada alternadamente em cada banho.

A técnica de banho simples mecanicamente é mais simples que a de banho duplo. A maior parte das técnicas de banho simples produz multicamadas com interfaces de espessura definida preparadas por deposição aplicando pulsos elétricos em forma de ondas. No entanto, as técnicas de banho simples são restritas a certos pares de metais ou intervalos de composição porque requerem um eletrólito compatível e o limite de composições de liga que podem ser preparadas a partir de um dado eletrólito.

A vantagem de deposição pelo método do banho duplo é que dois metais na multicamada não têm que ser depositados com o mesmo banho. O método é menos comumente usado que o banho simples por causa da complexidade relativa dos aparelhos e a possibilidade da ocorrência de reações indesejáveis na superfície quando o substrato é transferido de um banho para outro. A técnica do banho simples é mais utilizada e preferida pelos

pesquisadores, no entanto, a técnica de banho duplo é usada em casos onde o banho comum não produz filmes com composição e estrutura desejada [1].

Muitos são os fatores que influem nos processos de eletrodeposição de metais e suas ligas: concentração dos íons metálicos e sua proporção no banho, a natureza dos ânions que formam os sais desses íons, o pH do banho, a densidade de corrente e potencial aplicados para a eletrodeposição, os aditivos ao banho, a temperatura e agitação do banho, a natureza e preparação do substrato etc. [5-7].

Entre os aditivos ao banho podem ser citados ligantes que formam complexos, ácidos que podem alterar o pH local durante a eletrodeposição influenciando na reação de descarga de hidrogênio a partir da decomposição da água etc. Soluções de eletrólitos à base de nitrato ou cloreto de amônio e muitas vezes com adição de complexantes têm sido bastante empregadas nos estudos de eletrodeposição, inclusive dos metais utilizados neste trabalho.

Para dar um exemplo do efeito do complexante, será citada a deposição da prata em presença de EDTA. Carlos et al. [8] estudaram a deposição de Ag/EDTA sobre o eletrodo de platina por meio das técnicas de voltametria cíclica e linear. Os filmes de prata foram obtidos com a solução aquosa de AgNO_3 0,10 M + Na_2EDTA 0,2 M + NH_4OH 0,5M + NH_4NO_3 0,10 M em solução com pH 10. Os autores concluíram que o revestimento do filme de Ag depende da concentração de EDTA, uma vez que a presença de EDTA no banho foi benéfica para aumentar a cobertura do filme de prata, independente de sua concentração. Além disso, os filmes de Ag eram uniformes, sem rachaduras e com grãos finos, enquanto que na ausência de EDTA formam-se grãos irregulares.

O aditivo que atua como ligante (amônia, glicina, salicilaldeído, 8-hidroxiquinolina, etilenodiamina etc.) pode formar complexos estáveis de modo que deslocam os potenciais de redução para valores mais negativos que o observado para os íons metálicos não complexados [9]. Ainda, em alguns casos podem se formar complexos *cis* ou *trans* que têm diferente estabilidade.

Outro aditivo bastante usado é o ácido bórico que tem sido sugerido atuar como meio tampão para impedir a variação do pH nas proximidades do eletrodo. A literatura [10,11] discute a função do ácido bórico como sendo um catalisador homogêneo ou inibindo o movimento dos íons nos processos controlados por difusão, uma vez que a ionização desse ácido é lenta.

Temperatura, pH do banho e densidade de corrente [3,12-15] têm bastante influência na eficiência de corrente, na morfologia e estrutura dos depósitos, tamanho de cristalitos etc.

II.2. Eletroquímica do substrato (Cu-Zn) e seus metais

Benedetti [16] estudou os principais aspectos da eletroquímica dos metais e das ligas à base de cobre utilizadas na preparação de outras ligas, especialmente cobre e ligas de Cu-Al e Cu-Al-Ag em meio de cloreto.

Estudos realizados com cobre em meio de cloreto referem-se à influência do oxigênio dissolvido ou da presença de outros ânions. Na presença ou ausência de oxigênio, a velocidade da corrosão do cobre em soluções contendo cloreto é determinada pelo transporte de massa de complexos de cloreto cuproso para a solução, porém, a redução eletroquímica de oxigênio aumenta a concentração de CuCl_2^- na superfície do eletrodo, aumentando assim a velocidade de corrosão do cobre [16].

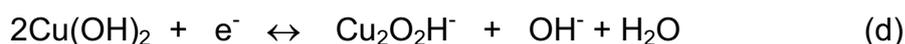
Foi demonstrado por Ambrose et al. [17] por meio de ensaios eletroquímicos com disco rotativo que o cobre se dissolve reversivelmente em meio alcalino como $\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}$. A passivação da superfície do eletrodo ocorre por um mecanismo de nucleação e crescimento e o filme passivo formado em condições potencioestáticas parece ser de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Babic et al. [18] utilizaram a voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar as características dos filmes passivos formados potenciodinamicamente sobre cobre, utilizando solução tampão bórico/borato com pH 8,4.

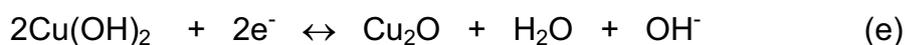
Segundo Bertocci [19] os filmes de óxidos em tampão borato em pH entre 8,5 e 10 são muito finos, e consistem de algumas monocamadas, de modo que sua composição e estrutura não são facilmente determinadas. Os produtos formados foram considerados do tipo filmes duplos, parcialmente monovalentes e parcialmente bivalente onde os principais constituintes são Cu_2O , CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Desse modo, as reações envolvendo os óxidos são:



onde a mudança de massa é igual a um equivalente de oxigênio, isto é 8 g por equivalente. As reações envolvendo os hidróxidos são:



e



Contudo o Cu(OH) é uma espécie instável e as reações **c** e **d** são improváveis de ocorrerem, e o Cu(OH)_2 é uma espécie que se forma e que se reduz de acordo com a equação **e**.

A eletroquímica do zinco em meio alcalino foi bastante estudada [20-28] por suas aplicações técnicas como em baterias e em proteção catódica. Na oxidação do zinco forma-se um filme passivo cuja composição aceita é a precipitação de Zn(OH)_2 e ZnO [20, 23-28] formando uma camada passiva de estrutura dupla. A etapa determinante da velocidade para a passivação seria a difusão dos íons zincato através dos poros da camada mais externa [26]. A polarização galvanostática anódica do zinco em solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ na ausência e presença de diferentes concentrações do ânion Cl^- foi estudada por Abd El Aal [29]. Este autor observou que na ausência do íon Cl^- , as curvas de polarização do Zn apresentam interrupções de potencial devidas à formação de Zn(OH)_2 ou ZnO , e um aumento contínuo do potencial. Pequenas concentrações de Cl^- não alteram as curvas de polarização, o que sugere que o ânion Cl^- não interfere no mecanismo de passivação do zinco sob tais condições. Com o aumento da concentração de cloreto o potencial oscila na região de desprendimento de oxigênio, o que sugere interferência do íon Cl^- na evolução de oxigênio. O filme passivo se rompe em concentração de $\text{Cl}^- > 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ e o potencial de ruptura, E_b , varia com a concentração do ânion Cl^- de acordo com a relação: $E_b = \alpha - \beta \log C_{\text{Cl}^-}$, sendo α e β constantes. Morales et al. [30]; e Ismail et al. [31] apresentaram voltamogramas cíclicos do eletrodo de zinco com diferenças significativas nos potenciais de redução que foram atribuídas às diferenças no preparo da superfície do eletrodo.

As ligas de Cu-Zn foram estudadas em nosso laboratório juntamente com a liga de Cu-Al e Cu-Al-Zn em solução de ácido sulfúrico 0,5 M [32]. Foi observado que a liga de Cu-Zn mostrou a menor resistência de polarização e na espectroscopia de impedância eletroquímica todas mostraram o processo de transferência de carga (R_{TC} aumentou na ordem: Cu-Zn < Cu-Zn-Al < Cu-Al < Cobre) seguido por um processo de difusão das espécies dissolvidas para o interior da solução, caracterizada por um elemento de Warburg.

Em meio alcalino a liga de Cu-Zn forma filme passivo de óxidos de cobre e de zinco hidratados [30,33]. Em soluções de cloreto ocorre a formação de complexos de $CuCl_2^-$ e na polarização anódica existe um equilíbrio entre uma fina camada de CuCl e uma densa região com $CuCl_2^-$ [34]. Mais recentemente a corrosão e inibição dessa liga foi estudada em soluções de NaCl [35] e em ácido sulfúrico e clorídrico [36]. Em cloreto de sódio o potencial de circuito aberto estacionário diminui diretamente proporcional ao $\log c_{NaCl}$, o que indica uma aceleração da dissolução da liga. A dissolução da liga é controlada pela polarização anódica. A adição de permanganato e fosfato inibem a dissolução da liga que continua sob controle anódico e a inibição depende também do pH no caso do íon fosfato [35].

Em solução ácida o potencial de circuito aberto também diminui linearmente com o $\log c_{ácido}$, indicando que há um aumento da corrosão da liga e o processo é controlado anodicamente, sendo mais acelerado pelo HCl. Na presença do inibidor isatin (um indol derivado com 2 grupos CO nas posições 2 e 3, sendo o na posição 3 com comportamento cetônico e os demais imídico) a corrosão em solução de HCl é controlada anodicamente enquanto em H_2SO_4 é controlada catodicamente [36].

II.3. Depósitos de cobalto

A deposição de cobalto foi estudada a partir de diferentes banhos (a base de sais de amônio especialmente na forma de cloreto, sulfato, cloreto + sulfato, nitratos etc.) sobre diferentes substratos (carbono vítreo, níquel, ouro etc.).

Soto et al. [37] estudaram a deposição do cobalto sobre eletrodo de carbono vítreo em solução aquosa de CoCl_2 10^{-1} mol L^{-1} + NH_4Cl 1 mol L^{-1} com pH 4,66, no intervalo de potencial entre 0,1 e -1,3 V, iniciando a varredura no potencial de circuito aberto (-0,46 V/SCE). Verificaram que é possível analisar a eletrodeposição de cobalto de forma independente da reação de evolução de hidrogênio. Consideraram que a deposição de cobalto é um processo de nucleação progressiva e crescimento tridimensional controlado por difusão. Os primeiros estágios da eletrodeposição foram desconsiderados na análise, pois não seguem os modelos cinéticos existentes.

A eletrodeposição de Co sobre carbono vítreo também foi estudada por Arce et al. [38] a partir de solução de CoCl_2 3,5 mM + NH_4Cl 1 M, pH 4,5, empregando a técnica potencioestática no intervalo de potenciais de -1,10 a -1,30 V/SCE, a 25 °C, tendo obtido resultados similares aos descritos anteriormente [37]. Palomar-Pardavé et al. [39] registraram um voltamograma cíclico sobre o eletrodo de carbono vítreo durante a deposição e dissolução de cobalto num intervalo de potencial entre 0,00 a -1,25 V/SCE. Eles observaram um pico de redução de íons cobalto em -1,22 V, seguido de um aumento na corrente devido à redução dos prótons, e em -0,70 V iniciou-se a oxidação de Co metálico com um pico mais intenso ao redor de -0,4 V. Os autores

desenvolveram uma teoria para explicar a fração de área de núcleos que não interagem entre si e crescem a uma velocidade limitada pela difusão dos íons que se depositam e, para a situação onde os núcleos interagem e ocorre simultaneamente a redução dos prótons. Em todos esses estudos ficou demonstrado que o cobalto possui um elevado sobrepotencial negativo para eletrodeposição sobre carbono vítreo, comparado ao potencial de equilíbrio de Co^{2+}/Co (-0,27 V/SCE [40]).

O processo de nucleação e crescimento dos cristalitos de cobalto também foi estudado sobre carbono vítreo a partir de uma solução de sulfato de amônio, variando pH, concentração de cobalto, temperatura, potencial de deposição e empregando várias técnicas eletroquímicas [41]. Esses autores também concluíram pelo mesmo mecanismo de eletrodeposição descrito acima, porém, interpretaram a dissolução do cobalto como um processo que é interrompido pela formação de hidróxido de cobalto durante a formação do primeiro pico anódico. As reações de complexação com amônia dissolvem o filme passivo de hidróxido de cobalto e com isso o cobalto metálico se oxida para originar o segundo pico anódico.

Cui et al. [42] estudaram os processos de nucleação e crescimento do cobalto em solução aquosa de cloreto sobre o eletrodo de níquel. Verificaram a influência da concentração do íon Co^{2+} sobre o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais de cobalto. Concluíram que a eletrocristalização do cobalto ocorre via nucleação progressiva tridimensional e o mecanismo de crescimento dos cristais apresenta controle misto de transferência de elétrons/transferência de massa. Observaram que com o aumento da concentração de íons Co^{2+} aumenta o controle por transferência de carga.

Azizi et al. [43] estudaram o crescimento, a estrutura e as propriedades magnéticas do filme de cobalto sobre o eletrodo de Pt/Si (1 0 0). Esses filmes foram obtidos a partir de uma solução aquosa de CoSO_4 0,1 M + CoCl_2 10 mM + Na_2SO_4 0,1 M, no eletrólito suporte H_3BO_3 0,5 M, pH 4,2. Esses autores verificaram que o cobalto se reduz em -0,84 V/SCE e se oxida em -0,28 V/SCE onde ocorre a dissolução do Co. A deposição de cobalto foi obtida empregando transientes potencioestáticos pela aplicação do potencial de -1 V/SCE. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) revelaram que os depósitos tenham uma estrutura granular. As medidas de difratometria de raios X (XRD) e ressonância magnética nuclear (NMR) indicaram área pequena do tamanho de grão na presença da mistura das estruturas hcp e fcc.

Kakuno et al. [44] investigaram a estrutura, composição e morfologia de ligas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ preparadas sobre substratos de cobre em condições de eletrodeposição potencioestáticas. A análise da estrutura dos depósitos indicou uma textura com coexistência de fases. Em concentrações elevadas de ferro as ligas são preferencialmente cúbicas centradas no corpo com orientação preferencial (110). Enquanto que, para concentrações altas de cobalto as ligas são hexagonais com orientação preferencial (0001). A análise da morfologia dos depósitos mostrou uma composição uniforme exceto para concentração com $x=0,7$ onde ocorre uma não uniformidade dos depósitos com segregação parcial do cobalto.

Nakano et al. [45] estudaram a influência dos parâmetros da eletrólise sobre a orientação do cristal e morfologia de depósitos de cobalto obtidos a partir de banhos de cloreto e de sulfato sobre um substrato de cobre. A partir de banhos de sulfato a orientação preferencial mudou do plano (0002) para

(1120) com o aumento do sobrepotencial de deposição e se formaram grandes grãos com superfície lisa em baixos sobrepotenciais e orientação no plano (0002). Já os banhos de cloreto não mostraram influência do sobrepotencial na orientação e morfologia dos depósitos, sendo que os cristais cresceram com orientação preferencial no plano (1120), porém a morfologia dependeu das outras condições de eletrodeposição.

A eletrodeposição de cobalto sobre aço carbono foi estudada por meio da comparação entre curvas de polarização experimentais e teóricas [46]. A região anódica da curva foi dominada pela oxidação do ferro do aço e a região catódica resultou da redução dos íons Co^{2+} e H^+ aquoso.

Também foram estudados filmes de cobalto depositados sobre cobre e sobre ferro a partir de banho contendo sulfato de cobalto, ácido bórico, citrato de sódio e sulfato de vanadil [47]. Quando foi aplicada uma elevada densidade de corrente catódica ($\geq 150 \text{ mA cm}^{-2}$) os filmes de cobalto depositados sobre cobre apresentaram estrutura cúbica centrada na face (fcc) enquanto com menor densidade de corrente catódica ($\leq 40 \text{ mA cm}^{-2}$) a estrutura era hexagonal compacta (hcp) e um filme com a mistura dessas fases foi obtida em densidades de corrente intermediárias. Os autores dizem não ter claro o mecanismo pelo qual se formam preferencialmente uma ou outra dessas fases. A fase fcc, preparada em altas densidades de corrente, apresenta grãos piramidais enquanto que a hcp formada em baixas densidades de corrente tem grãos na forma de nano pentes (nano rastelo). Quando o filme de cobalto foi depositado sobre ferro formou-se a fase hcp com orientação dos grãos dependente da densidade de corrente.

A deposição de cobalto sobre Au(111) a partir de solução de sulfato em meio sulfúrico mostrou que ocorre deposição sob regime de subpotencial formando-se um pico que corresponde a aproximadamente uma monocamada num sobrepotencial de -0,1 V seguido por um pico intenso a um sobrepotencial mais negativo do que -0,2 V/Hg|Hg₂SO₄, onde ocorre nucleação e crescimento de ilhas isoladas de cobalto [48]. No primeiro pico parece que a adsorção de hidrogênio (H_{ad}) impede o processo de nucleação e crescimento. Na varredura inversa o primeiro pico, mais intenso, foi atribuído à oxidação de cobalto e o segundo, menos intenso, à oxidação de hidrogênio incorporado ao cobalto metálico. O potencial dos pares redox Co²⁺/Co e H₂/H⁺ são -0,981 e -0,827 V/Hg|Hg₂SO₄, respectivamente. O processo de deposição de cobalto na região do primeiro pico catódico parece estar controlado por difusão dos adátomos depositados na superfície do eletrodo ($D \sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

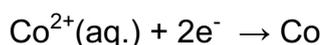
Scarani et al. [49] estudaram a formação de nanofios de Co por difração de raios X e ressonância magnética nuclear (RMN) e verificaram uma mistura de fases fcc. e hcp quando a deposição foi realizada sob condições padrão. Eles observaram que usando baixas concentrações de íons Co e uma baixa velocidade de deposição era favorecida a estrutura hcp. Este fato é contrário ao observado por outros autores [44]. Scarani et al. [49] verificaram que a adição de íons Cu no banho favorecia a fase fcc do Co. Valizadeh et al. [50] estudaram a formação de nanofios de cobalto na vizinhança do eletrodo e na boca dos poros tendo produzido nanofios com a fase hexagonal compacta e com textura <100>. Nanofios de cobalto com ca. 45 nm também foram produzidos a partir de líquidos iônicos (cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio com etilenoglicol) sobre uma membrana porosa de alumina [51]. Os nanofios de

cobalto obtidos por eletrodeposição a partir de líquidos iônicos eram policristalinos e mostraram uma superfície mais lisa e melhores propriedades magnéticas como uma maior quadratura do que aqueles obtidos a partir de solução aquosa.

O mecanismo de eletrodeposição do cobalto tem sido estudado mais recentemente sobre eletrodos de Pt [12-14]. Kongstein et al. [12,13] estudaram a influência da densidade de corrente e das concentrações de cloreto e sulfato sobre a deposição de cobalto a partir de banhos de ácido clorídrico. O pH foi variado entre 1,08 e 4,37 tendo sido observado mudança de mecanismo em função do pH. Inicialmente o potencial aplicado foi de -0,477 V / ENH, (E_{rev} da deposição de cobalto = -0,288 V/ENH), 100 rpm, 60 °C em diferentes valores de pH. Entre pH 3 e 4,37 a deposição de cobalto foi dependente do pH, onde o coeficiente de Tafel catódico foi da ordem de 33 mV/dec (pH 4,37) enquanto que em pH < 3 foi constante e igual a 67 mV/dec e o coeficiente de simetria foi 0,5 para todos os valores de pH. Não foi observada a formação de compostos entre Co-Pt. A dependência do processo de deposição com o pH do banho foi interpretada como consequência da reação de hidrólise dos íons Co^{2+} :



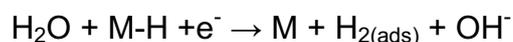
Já o valor de 67 mV/dec foi interpretado como associado à deposição direta de cobalto por meio da reação:



A influência da concentração de cloreto (0,05 a 0,38 M para concentração de cobalto entre 0,23 a 1,84 M) foi estudada mantendo a concentração de HCl 0,035 M. Os coeficientes de Tafel foram independentes da concentração de cobalto e a influência da adição de cloreto foi praticamente desprezível. Já a

adição de sulfato aumentou o sobrepotencial e diminuiu a eficiência de corrente para a deposição de cobalto. Também foi observado que a adição de cloreto ao meio de sulfato aumentou a densidade de corrente para um potencial de -0,500 V/ENH.

O mecanismo de deposição de cobalto foi estudado também utilizando micro balança de cristal de quartzo a partir de banho contendo ácido bórico. Inicialmente a função do ácido bórico seria prevenir a formação de hidróxido a partir da decomposição da água durante a evolução de hidrogênio:



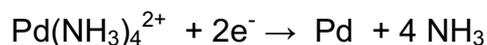
Porém, a ionização do ácido bórico parece ser muito lenta e sua contribuição para agir como tampão é praticamente não efetiva durante a evolução de hidrogênio [10], podendo atuar como um catalisador homogêneo para diminuir o sobrepotencial de deposição do metal. Então, foi proposto que o ácido bórico atue como uma membrana que inibi o movimento dos íons durante o processo de eletrodo controlado por difusão [11]. Os ensaios de micro balança com cristal de quartzo tendo um filme de Pt como eletrodo de trabalho [14] mostraram que a deposição de cobalto a partir de banho de sulfato com ácido bórico ocorre de forma direta à temperatura de 25 °C e com formação simultânea de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a 48 °C. Isso porque nesta temperatura parece que a ação tampão do ácido bórico não é efetiva, possivelmente porque a dessorção de ácido bórico da superfície do eletrodo em maior temperatura favorece a descarga de hidrogênio e, portanto, a formação de hidroxilas.

Diferentes formas de estrutura e textura foram obtidas para eletrodepósitos de cobalto para banhos com $\text{pH} < 3,0$ [73]. Esses autores observaram que estruturas com baixa cristalinidade ou mudanças de textura estão relacionadas à perturbação causada pela reação de evolução de hidrogênio ou pelo envelhecimento do banho não tamponado. O crescimento perpendicular ocorre quando espécies hidrolisadas são estabilizadas na superfície, há baixa atividade de nucleação com crescimento de depósitos colunares com grãos grandes. O crescimento lateral foi associado à presença de espécies estáveis na solução e a cristalização celular ocorre pela cobertura total da superfície pela descarga de intermediários e precipitação de espécies insolúveis nos contornos de grão. Crescimento de clusters foi observado na presença de ácido bórico em condições de controle por nucleação.

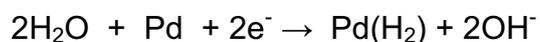
II.4. Depósitos de paládio

Bera et al. [52] destacam que a eletrodeposição de paládio ganhou interesse nos últimos anos como um possível substituto ao ouro em contatos metálicos em indústrias eletrônicas e optoeletrônicas, obtenção de catalisadores, sensores, estocagem de hidrogênio etc. Penven et al. [53,54] sugerem que os banhos mais comumente utilizados na eletrodeposição de paládio são a base de aminocomplexos de paládio com $\text{pH} 7-10$. Inicialmente foi estudada a química do complexo de paládio nos diferentes valores de pH e em seguida sua deposição sobre carbono vítreo e paládio recentemente depositado [53]. Nesta primeira parte foi discutida a influência das reações que competem com a de deposição do paládio como a redução de oxigênio e a adsorção e evolução de hidrogênio, bem como a vantagem de empregar uma forte convecção para ter elevada velocidade de deposição. Na segunda parte [54] foi observado que em solução o íon do complexo de paládio é $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,

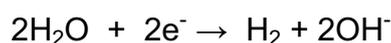
o mesmo ocorre quando são dissolvidos os sais de cloreto ou brometo de paládio em amônia entre pH 8-11. A reação principal proposta para a deposição de paládio é:



e as reações que competem com esta são:



e



A reação de incorporação de hidrogênio no Pd ocorre ao redor de -0,90 V/SCE, e a dessorção de hidrogênio ocorre ao redor de -0,30 V/SCE, enquanto que a evolução de hidrogênio a partir da redução da água ocorre a -1,10 V/SCE. A dissolução eletroquímica do paládio ocorre ao redor de +0,30 V/SCE. A análise dos primeiros estágios da deposição de Pd a partir de PdSO₄ ou PdCl₂ mostrou que se forma uma monocamada e que em cloreto a deposição começa em regime de subpotencial enquanto que em sulfato em sobrepotencial [55]. Os autores observaram que na deposição maciça a partir do sal de cloreto o processo de deposição ocorre quase de uma forma do tipo camada sobre camada e as características especiais da primeira monocamada só desaparecem a partir da quinta camada de Pd. Já a deposição em soluções livres de cloreto segue a formação de clusters tridimensionais desde o princípio e ca. 10 monocamadas são necessárias para cobrir a superfície com Pd.

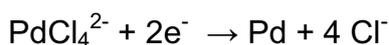
A deposição de paládio a partir de complexos de bisetilenodiamina de paládio (0,001 a 0,01 M) em meio alcalino (pH 12-13) contendo etilenodiamina foi estudada entre 25 e 70 °C [56]. Devido a alta constante de estabilidade (pK > 18 e 23) o complexo em solução deve manter a estequiometria Pd(en)₂²⁺ e na redução há uma corrente limite ao redor de -0,8 V/SCE em pH 12-13, com coeficiente de difusão de 8 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹ e energia de ativação difusional da ordem de 13-15 kJ mol⁻¹. Os dados cinéticos sugerem uma reação lenta de dois elétrons para o processo de deposição do paládio nessas condições experimentais.

Paládio foi depositado sobre aço inoxidável AISI 316 a partir de soluções 0,1 M HCl + 2,087 x 10⁻³ M de cloreto de paládio aplicando +0,3 V/Ag|AgCl, e foi observado o crescimento de partículas tridimensionais [52]. Houve forte diminuição da corrente correspondente à carga da interfase seguida de um aumento não linear da corrente. Um gráfico do tipo log-log mostra uma reta com coeficiente angular igual 0,5 e constante parabólica 3,06 x 10⁻⁵ A cm⁻² s^{-1/2}. A curva corrente-tempo segue a equação:

$$I = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2} Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}}$$

sendo D= coeficiente de difusão, c= concentração de íons paládio, zF= carga por mol de paládio, t= tempo, N=densidade do número de núcleos, M e ρ a massa molar e a densidade do depósito. O valor de N foi 1,146 x 10⁵ cm⁻², enquanto que valores de 3 a 4 ordens de grandeza maiores foram encontrados por outros autores, provavelmente devido à diferenças na concentração de paládio, potencial e outros parâmetros. Formaram-se partículas de paládio da

ordem de 50-100 nm juntamente com depósitos maiores com 700-1000 nm com crescimento preferencial em certas direções. Os autores sugeriram as seguintes equações para o processo de eletrodeposição:



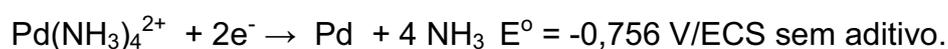
A última etapa não é totalmente compreendida e tem sido sugerido que a redução pode ser mais complexa com perdas de um Cl^- em cada etapa via um mecanismo de esfera interna, embora como o complexo PdCl_4^{2-} é quadrado plano poderia perder todos os íons Cl^- simultaneamente.

Santinacci et al. [15] estudaram a deposição eletroquímica das nanoestruturas de paládio sobre o eletrodo de trabalho p-Si (100) a partir de uma solução de PdCl_2 0,01 g + HCl 0,1 M. Os autores registraram uma série de voltamogramas cíclicos com eletrólito suporte mais paládio a partir do potencial de circuito aberto para -0,2, -0,5 e -0,8 V/Ag|AgCl, e um voltamograma somente com HCl até -0,8 V. O início da deposição ocorreu ao redor de 0,1 V seguido pela formação de um patamar que corresponde à corrente limite difusional ($0,075 \text{ mA cm}^{-2}$) em ca. -0,3 V. O depósito do paládio ocorre facilmente em baixos sobrepotenciais catódicos. O aumento da densidade de corrente, em -0,35 V, corresponde à redução de H^+ no substrato de Si que é confirmado pela curva obtida com eletrólito de suporte na ausência de paládio, onde se observa esse processo em -0,4 V. Nos voltamogramas realizados até -0,5 e -0,8 V a varredura inversa apresenta um pico anódico em aproximadamente -0,2 V/Ag|AgCl, que pode estar associado à oxidação do

hidrogênio incorporado ao paládio, uma vez que o hidrogênio penetra na estrutura do paládio. Os estudos eletroquímicos também mostraram que o potencial aplicado e o tempo de polarização têm um papel fundamental na morfologia e cobertura dos filmes de paládio. O tamanho do cristalito depende do potencial, e a densidade de núcleos e a forma esférica dos depósitos de paládio sugerem um mecanismo de nucleação e crescimento tridimensional controlado pela difusão do íon PdCl_4^{2-} .

A deposição de Pd sobre Au(111) em 0,1 M H_2SO_4 contendo K_2PdCl_4 foi estudada por voltametria cíclica e transientes potencioestáticos [57]. Os resultados obtidos para os primeiros estágios de deposição a partir de uma solução 10^{-4} M foram compatíveis um processo de nucleação instantânea e crescimento bidimensional e para concentrações maiores de Pd esse modelo de nucleação e crescimento não se aplicou, tendo sido observada um patamar de corrente após o máximo, que era dependente do potencial.

A eletrodeposição de paládio (solução de tetramin paládio 5g L^{-1} de Pd) sobre ligas cobre-chumbo foi estudada aplicando 2 A dm^{-2} , a $40\text{ }^\circ\text{C}$, pH 7 e usando ácido ortoformilbenzenosulfônico como aditivo [58]. O aditivo foi classificado como um refinador de grão uma vez que grãos de Pd depositado na sua ausência eram maiores do que na presença do aditivo e o potencial é deslocado para valores mais negativos. Na presença e ausência de aditivo a redução do complexo de Pd em meio amoniacal foi irreversível de acordo com a seguinte equação:



Paládio ainda foi depositado sobre filmes de polianilina sob regime de deposição inicial tridimensional para obter polímeros com eletroatividade comparável, porém, com morfologia/porosidade diferentes [59], sobre poli-orto-penilenodiamina para estudar a redução desses íons e sua intercalação na matriz polimérica [60] e sobre membranas de policarbonato de diferentes porosidades (50 a 400 nm) como separador em células de camada delgada [61]. Também foram crescidos nanofios de paládio com estrutura dendrítica crescidos na direção <111> devido a adsorção do ânion do ácido sulfúrico sobre Pd(111) [62]. Aumentando o potencial de deposição, os nanofios dendríticos ficam mais finos e compridos.

II.5. Ligas de cobalto-paládio

As ligas de cobalto + paládio têm excelentes propriedades mecânicas, tais como alta dureza, alta resistência à corrosão e conseqüentemente alta durabilidade. Acabamentos de contatos elétricos com essas ligas também são de boa qualidade. Uma propriedade muito peculiar desta liga é o fato de pequenas quantidades de cobalto, da ordem de apenas 0,1 % at., quando adicionado ao paládio é capaz de produzir um material ferromagnético, tendo em vista que o paládio é um metal paramagnético [2]. Todas estas propriedades fazem das ligas de cobalto + paládio ótimas candidatas na área de gravação magnéto-óptica assim como na área de gravação magnética [63]. Também foi estudado [64] o efeito do pH do banho, que foi variado de 5,5 a 9,5, na eletrodeposição de ligas Pd-Co nanocristalinas e foram avaliadas suas propriedades magnéticas. Foi mostrado que o pH do banho praticamente não influenciou a composição das ligas, que na média foi Pd₈₀Co₂₀. Por outro lado,

o pH mostrou forte influência na forma e tamanhos dos grãos obtidos assim como nas propriedades magnéticas das ligas. Grãos na faixa de 18-30 nm, com duas diferentes morfologias, foram obtidos dependendo do valor do pH. Um máximo na coercividade de 1,69 kOe foi obtido a 250 mA cm⁻² em banho com pH 5,5. Os valores relativamente altos de coercividade foram atribuídos à presença de estresse residual na interface filme-substrato; estresse este que aumentou conforme o pH do banho e tamanho de grão diminuíram, ambos estes dois fatores contribuindo simultaneamente para aumentar a coercividade.

Noce et al. [3] descreveram a possibilidade de formação de ligas Co-Pd como materiais ferromagnéticos, tendo em vista que o Pd por si próprio é um material paramagnético. Os autores estudaram ligas com composições desde 3 até 30 at.% de Co, onde mostraram que a adição de Co ao Pd favorece a formação de ligas ferromagnéticos, mas com temperaturas de Curie mais baixas quando comparadas as do Co puro.

Um método alternativo para a obtenção das ligas de Co-Pd, mas com um custo mais elevado foi estudado por Gan'shina et al. [65]. Os autores obtiveram as ligas por deposição à vácuo com o uso de laser. Deste modo foram obtidos filmes das ligas Co-Pd, cuja espessura era de poucos ângstrons. Os autores também mencionaram estas ligas como possíveis substitutas das multicamadas de Co/Pd e Co/Pt, tendo em vista que as ligas Co-Pd apresentam propriedades similares e que são mais simples de serem obtidas.

Zangari et al. [63] estudaram a eletrodeposição de ligas de Co-Pt e Co-Pd a partir de banhos alcalinos e também suas propriedades magnéticas. Os filmes de Co-Pd foram obtidos sobre cobre, com uma composição de Pd no intervalo de 16-100at% e espessura variando desde 100 nm até alguns

micrometros. A difratometria de raios X para estes filmes mostrou a presença das estruturas fcc e hcp, sendo que a última foi observada para composições de Pd menores que 16 at%. A possibilidade de aplicação de filmes finos de Co-Pd em cabeçotes na gravação magnética foi sugerida devido suas boas propriedades mecânicas, magnéticas e a alta resistência à corrosão.

Gontarz et al. [66] mostraram a preparação de ligas de Co-Pd por eletrodeposição sobre camadas de Cr e Cu (depositadas por evaporação), a partir de um banho composto de sais de cobalto, paládio e etilenodiamina usado como complexante. O intervalo de pH do banho variou entre 3,6-4,8 e a temperatura entre 45 e 65 °C. A composição dos depósitos das ligas Co-Pd foi fortemente alterada (10-60 at.% Co) pela densidade de corrente aplicada, que variou de 0,7 a 4 A/dm² e a eficiência de corrente permaneceu entre 60 a 90 %. O trabalho discute também as vantagens do método de eletrodeposição na obtenção destas ligas em comparação aos métodos de evaporação à vácuo. Em outro trabalho, Comstock [67] descreveu a preparação de arranjos de conjunto de nanofios por eletrodeposição a potencial controlado a partir de soluções contendo Co(II)/Pd(II) na proporção de 20:1. Os nanofios foram caracterizados como compósitos formados pela liga de Co-Pd com clusters de Co e Pd, cuja estrutura dependia da quantidade de Co ou Pd na liga e os valores máximos de coercividade e quadratura foram obtidos quando a composição do nanofio era ao redor de Co_{0,73}Pd_{0,27}.

Recentemente, filmes finos de ligas de Co-Pd foram obtidos sobre liga de Cu-Zn a partir de soluções de cloreto de paládio e cobalto com adição de glicina [15] A composição do filme variou de 6,4–94,0 at.%Co controlando o pH do banho e a razão [Co²⁺]/Pd²⁺ na solução. A morfologia do depósito foi

dependente da densidade de corrente, sendo que para valores maiores do que 50 mA cm^{-2} predominou a morfologia do tipo couve-flor. A redução de ambos os metais parece ser controlada por difusão dos íons até a superfície do eletrodo.

Em relação aos trabalhos que tratam da eletrodeposição de ligas de Co-Pd pode-se dizer que a literatura ainda é muito escassa. Para o estudo eletroquímico destas ligas em meio de cloreto ou qualquer outro meio, não foram encontrados trabalhos, o que reforça ainda mais a necessidade de estudos neste campo em função das propriedades desses materiais que permitem aplicação em diferentes áreas. Não foram encontrados estudos sobre a redução dos possíveis óxidos formados na superfície da liga durante o processo de eletrodeposição ou em atmosfera ambiente (ao ar).

Os mecanismos de eletrodeposição a potencial controlado ou o processo de oxidação eletroquímica dessas ligas depositadas a potencial ou corrente controlada no próprio eletrólito, ou seja, em cloreto a eletrodeposição e mesmo a própria liga não foram estudados no mesmo eletrólito (cloreto de amônio 1,7 M, mesma força iônica e pH do banho, excluindo-se os íons Co(II) e Pd(II)).

III. Parte Experimental

III.1. Célula Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro com orifício na parte inferior onde se fixou um anel de borracha e o substrato de latão para evitar o vazamento da solução. A célula tinha capacidade para 70 mL (**Fig. 1**).

III.2. Eletrodos

(a) Eletrodo de Trabalho: placas da liga Cu-Zn com área geométrica exposta à solução igual a $0,28 \text{ cm}^2$ (0,6 cm de diâmetro). Estas placas eram fixadas na parte inferior da célula.

(b) Eletrodo Auxiliar: uma espiral de platina com 0,3 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento soldado no vidro.

(c) Eletrodo de Referência: Ag|AgCl|KCl(sat.) imerso numa solução de eletrólito de suporte num compartimento em forma de capilar de Luggin.

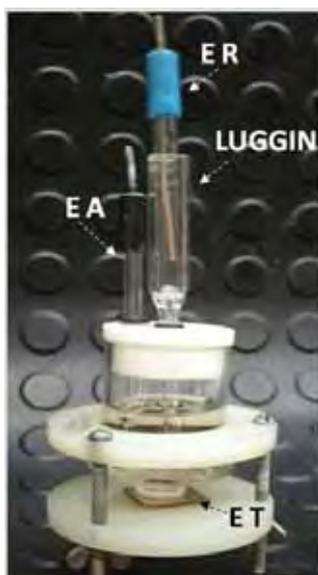


Figura 1 – Célula eletroquímica com eletrodos: auxiliar (E_A), referência (E_R) e trabalho (E_T).

III.3. Reagentes e Soluções

Para todas as soluções os reagentes utilizados foram de grau analítico: NH_4Cl (Synth); NaCl (Synth); CoCl_2 (Carlo Erba); NH_4OH (Synth); Pd (Aldrich). Para a preparação das soluções e limpeza da célula eletroquímica e dos eletrodos, a água utilizada foi de qualidade Millipore (Resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega$). O isopropanol (Synth) foi utilizado para secagem das amostras antes da eletrodeposição.

As diferentes soluções utilizadas para as eletrodeposições estão listadas na **tabela 1**.

Tabela 1 – Soluções empregadas no processo de eletrodeposição.

Solução	Composição
1) Eletrólito Suporte	a) NH_4Cl 1,68 M b) NaCl 1,68 M
2) Cobalto puro	a) CoCl_2 0,2 M + NH_4Cl 1,68 M b) CoCl_2 5×10^{-2} M + NH_4Cl 1,68 M.
3) Paládio puro	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1×10^{-2} M + NH_4Cl 1,68 M
4) Cobalto+Paládio	CoCl_2 5×10^{-2} M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1×10^{-2} M + NH_4Cl 1,68 M

III.4. Equipamentos utilizados

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato MQPG-01 acoplado a um microcomputador do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UNESP. O tratamento dos dados foi feito com o Software Origin 7.

Para a preparação da superfície do substrato foi utilizada uma politriz Arotec modelo APL -4 e banho ultra-som, Ultrasonic Cleaner modelo USC 1400 do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UNESP.

Após as deposições, as amostras foram fotografadas no microscópio óptico Quimis Q 734ZT com uma câmera colorida digital acoplada modelo SDC – 312 do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UNESP.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos depósitos foram feitas utilizando-se um microscópio TOPCON SM-300 no Instituto de Química da UNESP.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios X Siemens, modelo D 5000, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA, disponível no Departamento de Físico Química (UNESP). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 38° a 52° com passo de 0,01 s e tempo por passo de 15 s, um passo lento para melhorar a relação sinal ruído.

III.5. Procedimento Experimental

III.5.1. Preparação da superfície metálica

Antes de iniciar os experimentos, as amostras foram polidas com lixas d'água Norton, de granulometria: 600, 1200, 2000 e 2500, respectivamente, utilizando-se água como agente lubrificante, trocador de calor e removedor de resíduos. A direção do polimento obedecia sempre um ângulo de 90° em relação ao polimento anterior. Sempre que se trocava de lixa as amostras eram lavadas com água Millipore e deixadas em um banho de ultra-som em acetona, e umedecidas com isopropanol para minimizar a formação de óxidos. O

acabamento final era feito em um pano com isopropanol. Este procedimento visava eliminar a contaminação da superfície, principalmente por óxidos de silício provenientes da lixa e minimizar a formação de outros óxidos ao ar.

III.5.2. Preparação das soluções

III.5.2.1. Preparação da solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$

A solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ foi preparada dissolvendo-se 0,2 g de paládio metálico (Aldrich) transferido para um erlenmeyer de 250 mL. Neste erlenmeyer foram adicionados 6 mL de HCl concentrado, 3 gotas de HNO_3 concentrado e mais 10 mL de água de qualidade Millipore, sendo levado ao aquecimento na temperatura de 70 °C em um agitador (Micro Química modelo MQAMA – 301) com chapa de aquecimento. Sempre que a solução tinha seu volume reduzido para 12 a 15 mL, eram acrescentados 2 mL de HCl concentrado, 2 gotas de HNO_3 concentrado e 10 mL de água de qualidade Millipore; o total do HCl adicionado era de 44 mL, e o total de HNO_3 era de 15 gotas. O procedimento de dissolução do paládio metálico durou 2 dias em temperatura constante (70 °C). Após a dissolução do paládio metálico, foram preparados 200 mL de uma solução de HCl 20 % V/V, adicionando aproximadamente 25 mL de cada vez, e deixando ir até a secura por várias vezes, para remoção de resíduos de HNO_3 . Após o processo de secura, o volume da solução foi completado com hidróxido de amônio concentrado para 10 mL. A porcentagem de paládio presente nessa solução era da ordem de 0,2% V/V. Nesta condição é muito provável que predomine a espécie $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ como íon contendo paládio.

III.5.2.2. Soluções para eletrodeposição e estudos eletroquímicos

As soluções para eletrodeposição (**Tabela 1**), o eletrólito de suporte e demais soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico sem prévia purificação e água de qualidade Millipore, pesando-se os sais nas quantidades adequadas e dissolvendo-se em água. O valor do pH da solução foi ajustado para os valores desejados (5,5-9,5) com soluções de NH_4OH ou HCl .

Os banhos com paládio foram preparados a partir da solução estoque de paládio descrita acima, sendo que o íon paládio deve se encontrar na forma de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [53].

III.5.3. Obtenção dos voltamogramas cíclicos, lineares e eletrólise com corrente controlada

Antes de realizar a eletrólise com corrente controlada e voltametrias lineares, realizaram-se experimentos de voltametria cíclica para o eletrólito e para cada concentração das soluções citadas. A velocidade de varredura para todas as voltametrias cíclicas e lineares foi de 10 mV s^{-1} . As voltametrias cíclicas obtidas somente com o eletrólito suporte, sendo explorado um intervalo de potencial de -0,4 a -1,0 a 0,0 voltando -0,4 V. As voltametrias cíclicas obtidas com a solução de cobalto mais o eletrólito suporte foram realizadas num intervalo de potenciais entre -0,40 a -1,25 a 0,00 e retornando a -0,40 V, em pH 5,5 (ver **Fig. 8**); também foram explorados outros valores de potenciais. Nas voltametrias cíclicas realizadas com a solução de paládio juntamente com eletrólito suporte foram explorados os potenciais entre -0,30; -0,90; 0,00 a -0,30 V dando uma pausa em -0,90 V para deposição de paládio, pois sem esta pausa, não é possível obter uma grande quantidade do depósito, como mostra

a **figura 22**. Para o banho de Co-Pd em eletrólito suporte, as voltametrias cíclicas foram realizadas iniciando e terminando em -0,40 V com potencial catódico igual a -1,00 V e potencial anódico igual a +0,20 V (ver **Fig. 37**). As voltametrias lineares obtidas em solução de cobalto iniciaram-se em -0,50 V e terminaram em -0,88; -0,92; -0,96; -0,98 ou -1,00 V. Para a solução de paládio iniciaram-se em -0,55 V e terminaram em diversos potenciais catódicos: -0,88; -0,92; -0,96; -0,98 ou -1,00 V. Para o banho contendo Co e Pd, as varreduras iniciaram-se em -0,40 V e terminaram em: -0,76; -0,80; -0,84; -0,87; -0,88 ou -0,90 V. As eletrólises com corrente controlada foram obtidas com uma densidade de corrente catódica de 100 mA cm^{-2} . A carga aplicada foi de 50,4 C para todos os depósitos obtidos (ou seja, uma corrente catódica (I_{cat}) controlada de 28 mA, por um tempo de eletrodeposição de 30 minutos, ou uma corrente catódica controlada de 20 mA por um tempo de deposição de 42 minutos). O equipamento utilizado para realização das técnicas eletroquímicas foi um potenciostato Microquímica modelo MQPG – 01, utilizando como eletrodo de trabalho as amostras de latão (Cu-Zn), para definir o intervalo útil de potencial, ou seja, o intervalo de estabilidade do solvente com o eletrólito de suporte. Buscou-se estudar a deposição e dissolução dos filmes cobalto, paládio e a liga de cobalto + paládio sobre o latão, empregando voltametria cíclica.

III.5.4. Caracterização dos depósitos obtidos por eletrodeposição

Os depósitos foram obtidos por eletrólise com corrente controlada a partir das soluções 1b, 2b, 3 e 4 com corrente catódica controlada igual a 28 mA em 30 minutos ou com corrente catódica controlada de 20 mA em 42

minutos, sobre o substrato de Cu-Zn com área exposta igual a 0,28 cm² (diâmetro de 6 mm). Em seguida as amostras foram lavadas com acetona e acondicionadas sob vácuo. As análises por microscopia eletrônica de varredura dos depósitos foram feitas utilizando-se um microscópio TOPCON SM-300, nas resoluções de 2000 x. Outras condições serão indicadas no texto. Os depósitos foram analisados também por microscopia óptica e difratometria de raios X. Em alguns casos foi também realizada a microanálise por dispersão de energia de raios X (EDX).

IV. Resultados e Discussão

IV.1. Estudo do eletrólito suporte usando a liga Cu-Zn como eletrodo

IV.1.1. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

A **figura 2** mostra os voltamogramas cíclicos, registrados com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , com o substrato na solução de NH_4Cl 1,68 M. Na **figura 2a**, quando inicia-se a varredura de potenciais no sentido de potenciais crescentes, observa-se a oxidação do substrato a partir de $-0,2 \text{ V}$. A corrente aumenta até próximo de $0,0 \text{ V}$, característica da dissolução do substrato com formação de CuCl e seus complexos (CuCl_2^- e em menor proporção CuCl_3^{2-}) e na varredura inversa observa-se um pico de redução de espécies de Cu(I) ($-0,17 \text{ V}$), principalmente complexos de CuCl_2^- [16,34]. Observa-se também grande liberação de gás no catodo durante a varredura no sentido de potenciais negativos, especialmente em potenciais muito negativos $-1,1 \text{ V}$. Quando se inicia a varredura no sentido de potenciais negativos ($-0,4 \text{ V}$) (**Fig. 2b**) observa-se um primeiro pico de redução ao redor de $-0,45 \text{ V}$, provavelmente de redução de óxidos de cobre formados ao ar, e posteriormente outro pico de redução ao redor de $-0,9 \text{ V}$, seguido de um pico de oxidação em $-0,85 \text{ V}$ na varredura inversa. Este último par de picos poderia estar relacionado com alguma espécie do eletrólito de suporte ou, então, com a redução de óxidos de cobre e oxidação de zinco, respectivamente. Na **figura 2a** esse par de picos não é observado provavelmente devido à baixa sensibilidade da escala do eixo y. Para verificar se algum pico estaria associado ao íon amônio foi realizado um voltamograma em NaCl na mesma concentração do cloreto de amônio, pH e velocidade de varredura de potencial (**Fig. 3**). No entanto, o resultado não foi conclusivo, embora haja um

deslocamento nos potenciais dos picos para valores mais positivos, porém é provável que o íon amônio não esteja envolvido no processo. O par de picos em meio de cloreto de sódio e de amônio pode estar relacionado com a redução de óxidos metálicos e oxidação do zinco, respectivamente. Assim, sendo ter-se-ia o mesmo processo descrito para o voltamograma da **figura 2b**.

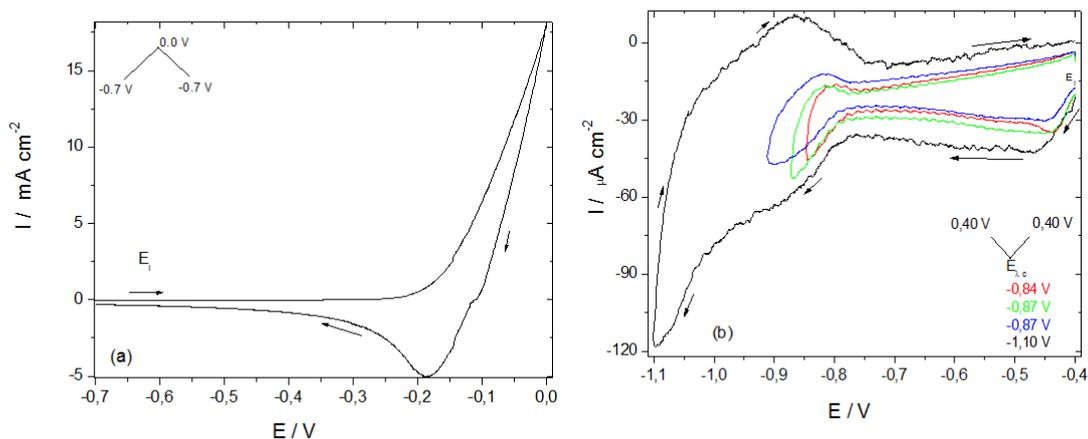


Figura 2 - Voltamogramas cíclicos do substrato (Cu-Zn) registrados em NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5 $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, variando o intervalo de potenciais: (a): -0,70, 0,00 a -0,70 V; (b)-0,40 a $E_{\lambda,c}$ a -0,40 V. $-0,84 < E_{\lambda,c}/V > -1,10$.

Se o potencial for variado até -1,1 V, no eletrólito de cloreto de amônio, mais um pico de redução pode ser observado em -1,05 V, provavelmente relacionado com a redução de óxidos de zinco e de cobre.

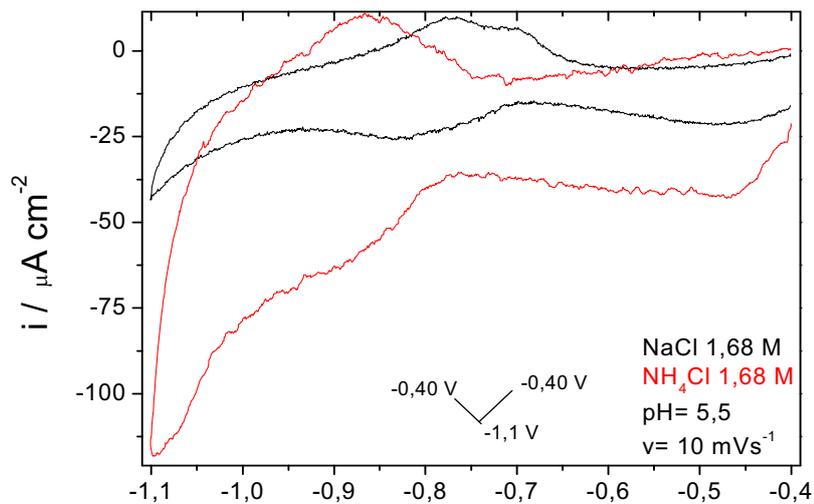


Figura 3 - Voltamogramas cíclicos do latão registrados com a solução de NaCl 1,68 M; e NH₄Cl 1,68 M, pH 5,5, v= 10 mV s⁻¹.

IV.1.2. Caracterização microscópica e por difratometria de raios X

A **figura 4** mostra a microscopia óptica obtida para o substrato de latão (Cu-Zn) após o polimento mecânico. Nota-se que os riscos estão orientados principalmente em uma única direção. O procedimento da preparação da superfície da amostra foi descrito no (item 3.5.1).

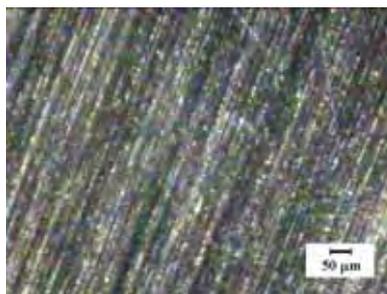


Figura 4 - Micrografia óptica do substrato após o polimento mecânico com amplificação de 180x.

Uma visão geral do substrato é apresentada na **figura 5**, onde é mostrada a micrografia SEM da superfície. A micrografia mostra a superfície após o polimento mecânico e também nota-se que os riscos da lixa estão ordenados em uma única direção. Observaram-se também vários defeitos na amostra.

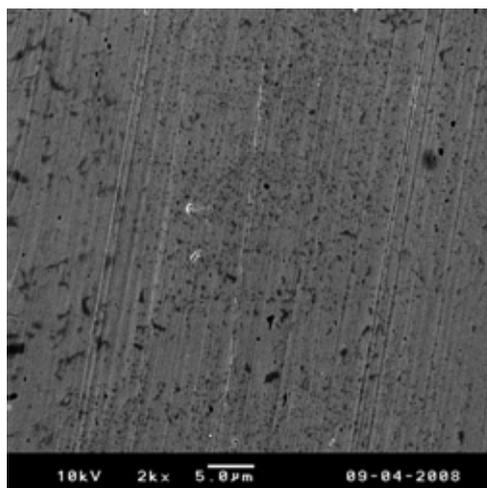
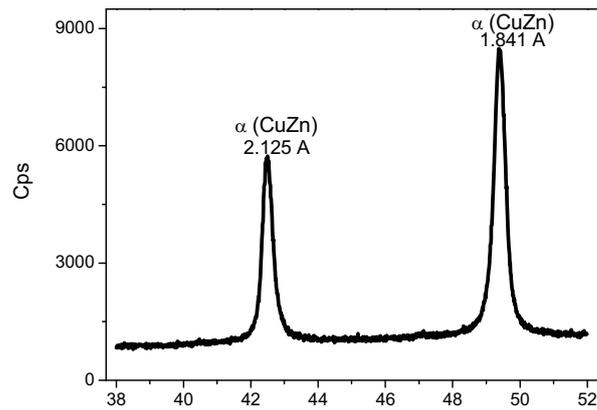


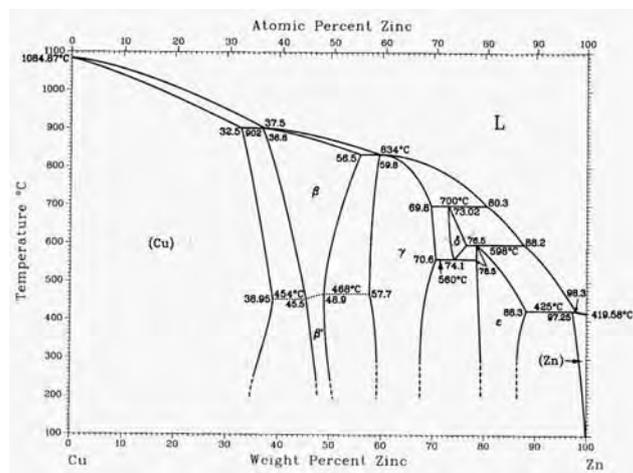
Figura 5 - Micrografia eletrônica de varredura para o substrato após o polimento mecânico com amplificação de 2000x.

A **figura 6a** ilustra um difratograma de uma amostra do substrato que foi submetida à análise de difratometria de raios X, onde se observam dois picos de grande intensidade em 2θ igual $24,09^\circ$ e $28,00^\circ$, característicos do substrato, uma vez que o latão é uma liga de Cu-Zn na forma de solução sólida. A **figura 6b** mostra um diagrama de fase para a liga de Cu-Zn, que contém menos que 30% de Zn na liga, portanto, se for feito um tratamento térmico será obtido o mesmo difratograma.



CT: 15.0s, SS: 0.010dg, WL: 1.5406Ao

(a)



(b)

Figura 6 – (a) Difratoograma de raio X (DRX) para o substrato (Cu-Zn); (b) diagrama de fases do substrato (Cu-Zn).

IV.2. Depósitos de cobalto

IV.2.1. Obtenção e análise dos depósitos

IV.2.1.1. Voltamogramas lineares registrados com a solução de cobalto

Os voltamogramas lineares foram obtidos a partir da solução de CoCl_2 0,2 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5 (**Fig. 7**). Nota-se que o eletrólito de suporte

não mostra picos intensos na região de potenciais de deposição do filme de cobalto, e o cobalto, provavelmente na forma metálica, começa a se depositar a partir de -0,80 V. Aumentando-se o potencial no sentido de valores decrescentes verifica-se a formação de um pico em -0,97 V atribuído à deposição de cobalto metálico, conforme tem sido também atribuído na literatura [37,43,45].

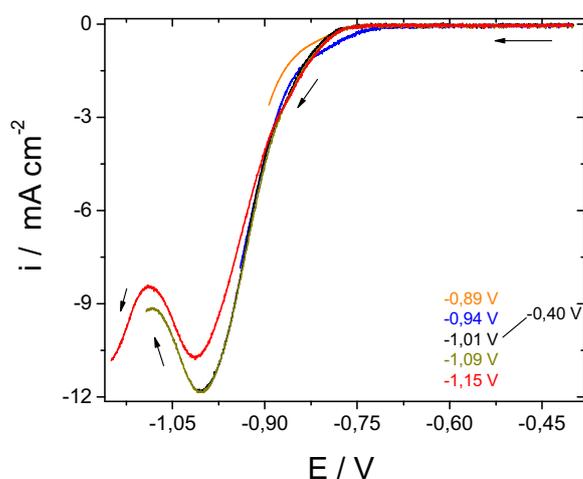


Figura 7 - Voltamogramas lineares obtidos com a solução de CoCl_2 0,2 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se a varredura em -0,5 V, e terminando nos potenciais: -0,89; -0,94; -1,00; -1,09, -1,15 V.

Em soluções amoniacais o potencial padrão de equilíbrio do cobalto é -0,27 V/SCE [40], o que significa que um grande sobrepotencial foi necessário para deposição do cobalto sobre a liga de Cu-Zn, e, portanto, uma energia extra foi necessária para superar a barreira da deposição heterogênea sobre um substrato diferente do metal a ser depositado.

IV.2.1.2. Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de íons cobalto

Foram obtidos os voltamogramas cíclicos para a deposição de cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5. A **figura 8** ilustra esses voltamogramas juntamente com o obtido para o eletrólito de suporte (**Fig. 8 a e b**). Em vermelho foi registrado o voltamograma somente com eletrólito suporte, iniciando a varredura em -0,40 V em direção a potenciais negativos, não sendo possível observar a redução até -1,10 V. Em direção a potenciais positivos, nota-se um aumento da corrente anódica próximo a -0,2 V referente à oxidação do substrato, e quando se retorna a -0,40 V observa-se a redução em torno de -0,20 V. Na varredura direta a corrente de oxidação deve-se à oxidação do cobre para formar cloreto cuproso e possivelmente óxido cuproso e na varredura inversa ocorre a redução das espécies formadas na oxidação. Na **figura 8a** tem um voltamograma em preto entre -0,40 V indo a -1,25 V referente à deposição de cobalto. Na varredura no sentido de potenciais negativos nota-se um aumento da corrente catódica em torno de -0,80 V indicando a redução dos íons de cobalto. No decorrer do experimento observou-se a liberação de hidrogênio na forma de bolhas, especialmente em potenciais mais negativos do que o de formação do pico de redução. No sentido de potenciais crescentes, próximo a -0,55 V, observa-se um aumento na corrente anódica que pode ser associado à oxidação do cobalto. Na **figura 8b** há formação de um pico de corrente catódica devido à redução do íon cobalto seguido de uma corrente intensa onde ocorre também o desprendimento de hidrogênio. Em direção a potenciais positivos, também observou-se um pico em -0,55 V referente à oxidação do filme de cobalto. Já o aumento de corrente anódica ao redor de -0,20 V é devida à oxidação do

substrato seguido do pico de redução das espécies originadas na oxidação do substrato em -0,40 V.

Observa-se também que na presença de cobalto a densidade de corrente catódica em -1,1 V é da ordem de 5 mA cm^{-2} enquanto neste mesmo potencial na ausência de cobalto em solução (**Fig. 2b**) a densidade de corrente catódica é da ordem de $125 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, o que sugere que essa diferença está associada à deposição de cobalto e a maior evolução de hidrogênio sobre o cobalto do que sobre o substrato. Por outro lado cobalto, níquel e ferro mostram maior sobrepotencial para descarga de hidrogênio do que ouro, enquanto cobre e zinco apresentam menor densidade de corrente de troca do que o cobalto [68].

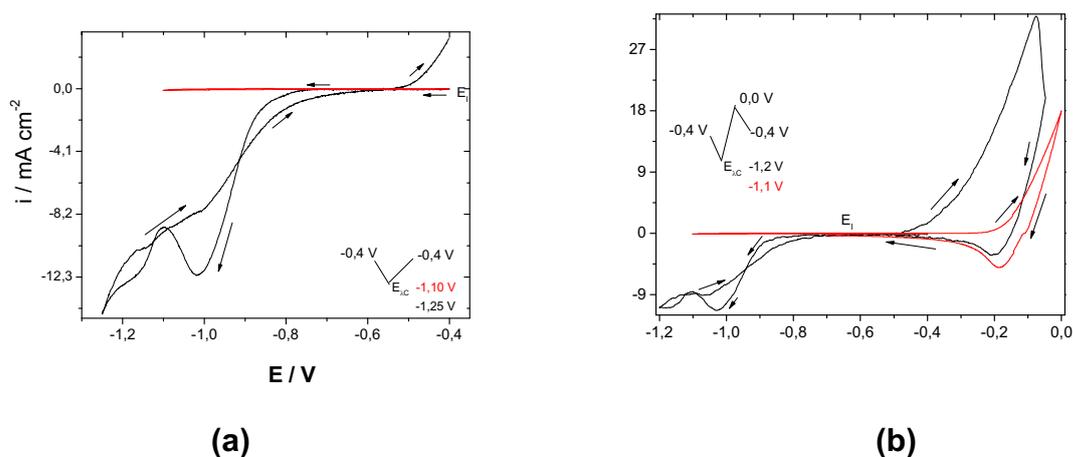


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos obtido com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando e terminando a varredura em -0,4 V, variando-se os potenciais de inversão da varredura **(a)** -1,25 V; **(b)** -1,2 e depois em 0,0 V. **(a)** Em vermelho voltamograma do eletrólito de suporte.

Com a mesma solução citada anteriormente foram obtidos filmes de cobalto em pH 6,5. A **figura 9** ilustra os voltamogramas cíclicos registrados

com a solução de cobalto mais eletrólito de suporte. Os voltamogramas em vermelho nas **figura 9a,b** e **c** foram obtidos somente com a solução de eletrólito suporte. Na **figura 9a** o voltamograma em preto foi realizado com a solução de cobalto mais eletrólito suporte, iniciando-se a varredura em -0,30 V. Possivelmente esse aumento da corrente catódica inicial pode ser relacionada à redução dos óxidos formados na superfície do substrato. Nota-se que em pH 6,5, fazendo a varredura para potenciais mais negativos, o cobalto começa depositar-se ao redor de -0,70 V, e indo em direção a potenciais positivos próximo a -0,55 V observa-se um pico referente a oxidação do filme de cobalto. Neste voltamograma não é nítido o cruzamento das curvas direta e inversa. Esse cruzamento é observado a partir dos potenciais de inversão iguais ou mais negativos do que -1,00 V (**Fig. 9b**) e indica que está em curso um processo de adsorção com nucleação e crescimento do filme de cobalto. A **figura 9c** mostra que próximo de -0,70 V se inicia a redução de cobalto seguida de um aumento intenso da corrente catódica com formação de um pico em -0,97 V. Na varredura para potenciais positivos, próximo a -0,95 V, observa-se um cruzamento que representa a nucleação e crescimento do depósito de cobalto, e em potencial mais positivo há outro cruzamento seguido de um aumento da corrente anódica com formação de um pico em torno de -0,55 V, que foi atribuído à oxidação de cobalto metálico. Portanto, verifica-se que o cobalto se oxida mais facilmente que o cobre em meio de cloreto.

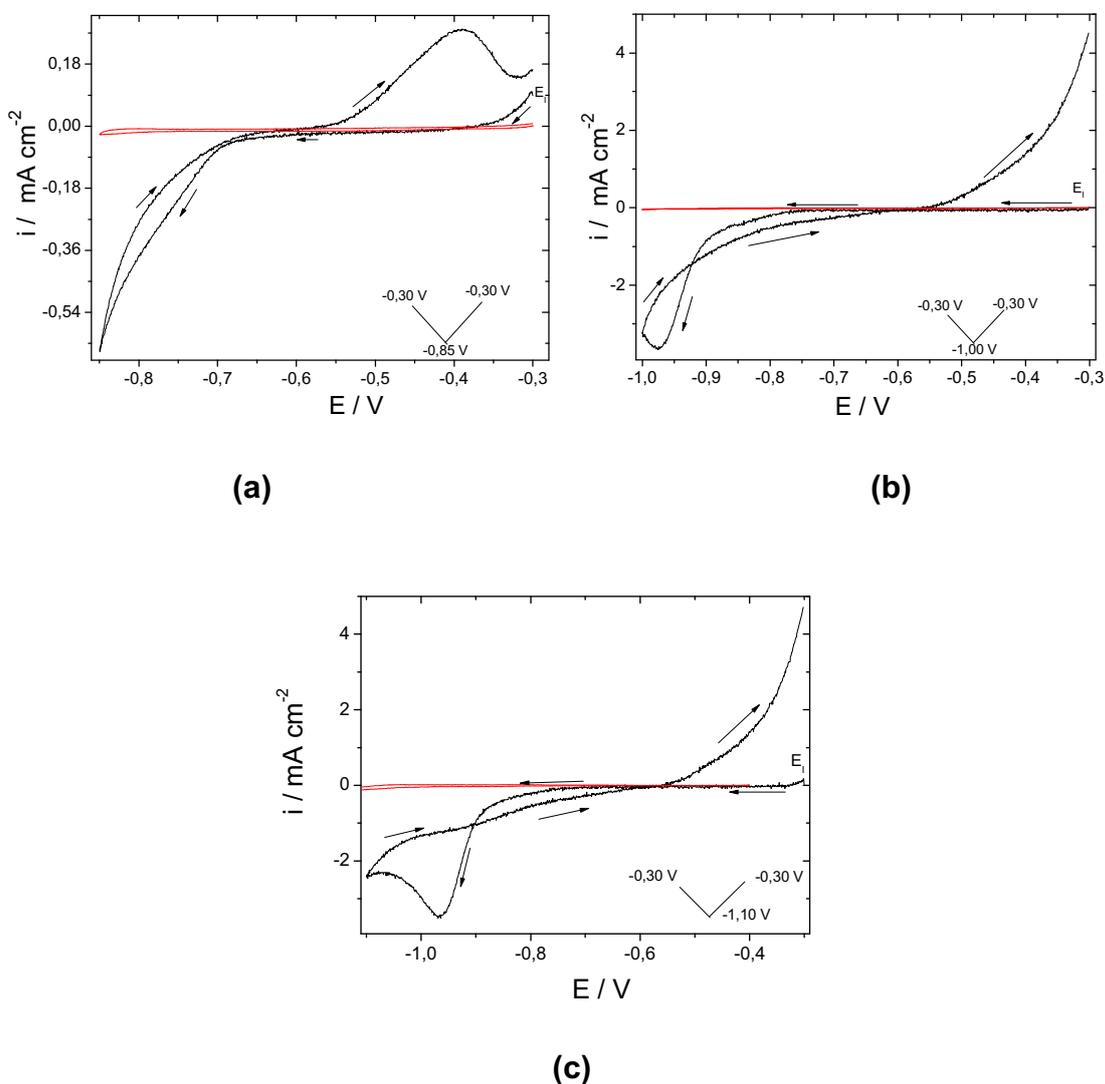


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando-se e terminando-se a varredura em -0,3 V, variando os potenciais de inversão $E_{\lambda,c}/\text{V}$: **(a)** -0,85; **(b)** -1,00; **(c)** -1,10.

O voltamograma da **figura 9c** mostra ainda dois cruzamentos em -0,90 V e em -0,58 V. O sobrepotencial que ocorre a -0,90 V (primeiro cruzamento após inversão da varredura) é conhecido como sobrepotencial de nucleação [69] e o

segundo cruzamento em $-0,58$ V como potencial de sobrecruzamento (overcrossing potential) [70], que corresponderia ao potencial de equilíbrio. Em potenciais mais catódicos do que o de nucleação, a corrente na varredura inversa é menor que na varredura direta porque muda a concentração das espécies que estão sendo depositadas na superfície do eletrodo como consequência do progresso da deposição. Entre $-0,90$ e $-0,58$ V a corrente na varredura inversa é maior do que na varredura direta, o que sugere que a energia necessária para depositar cobalto sobre cobalto é menor que para depositar cobalto sobre a liga de Cu-Zn. Verifica-se também que há uma diferença entre o valor de $-0,27$ e $-0,58$ V, que poderia indicar a presença de outro fenômeno no processo de eletrocristalização (codeposição de hidrogênio, codeposição de hidróxido de cobalto etc.). Interpretação semelhante foi dada por Soto et al. [37] estudando a nucleação do cobalto sobre carbono vítreo em cloreto de amônio.

Ainda com a solução em pH 6,5 registrou-se um voltamograma iniciando no sentido negativo com inversão da varredura num potencial mais negativo que o de formação do pico de redução de cobalto ($-0,97$ V) e varrendo até $0,0$ V (**Fig. 10**). Em seguida a varredura foi invertida para retornar ao potencial inicial de $-0,4$ V. Na varredura no sentido de potenciais positivos foi observado um pico de oxidação próximo a $-0,45$ V que foi atribuído à oxidação do filme de cobalto, seguido de um aumento de corrente a partir de $-0,2$ V, devido à oxidação do substrato. Ao inverter a varredura em $0,0$ V, observa-se um pico de redução em $-0,19$ V associado com a redução de espécies de cobre (I).

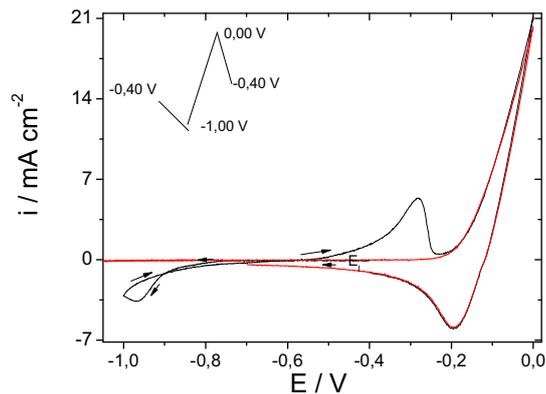


Figura 10 - Voltamograma cíclico registrado com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ variando os potenciais de -0,40, a -1,00 V, onde foi invertida a varredura até 0,00 V, invertida novamente até -0,40 V.

Outro aspecto que deve ser considerado relaciona-se às possíveis reações envolvidas no processo de eletrodeposição. Para soluções não complexantes, em $\text{pH} < 4$ é sugerida a formação de espécies instáveis do tipo CoOH^+ que se reduzem por um elétron para formar CoOH e em seguida a redução prossegue para formar cobalto metálico; em $\text{pH} 4,0-4,5$ foi proposta a formação de Co(OH)_2 que se reduz em duas etapas, tendo como intermediário CoOH_{ads} , para formar cobalto metálico [42,71]. Trabalhos com microbalança de cristal de quartzo confirmaram que para $\text{pH} > 4,1$ ocorre a formação de Co(OH)_2 e para $\text{pH} 3,33$ não houve a formação do hidróxido e provavelmente a deposição de cobalto ocorre diretamente a partir do íon Co^{2+} [14,72]. Também foi verificado que para valores de pH entre 3,0-4,4 a corrente de deposição de cobalto aumentou com o aumento do pH do banho [12]. Para $\text{pH} < 2,5$ ambas as estruturas $\alpha\text{-Co}$ (hcp) e $\beta\text{-Co}$ (fcc) são depositadas enquanto que para pH entre 2,5-3,0 ocorre a transição da estrutura $\beta\text{-Co}$ para a $\alpha\text{-Co}$ e dependendo

do pH e equilíbrio de hidrólise pode ocorrer crescimento perpendicular, lateral e em forma de clusters [73].

No presente trabalho é mais provável que o cobalto esteja em solução na forma de íons $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ para valores de $\text{pH} < 6$, enquanto que para $\text{pH} 6-9,5$ ($7,24 < \text{pH} \leq 10,58$ [74]) a deposição de cobalto deve ocorrer a partir de espécies tais como $\text{Co}(\text{NH}_3)_x^{2+}$. Portanto, é possível que na deposição em pH entre 5 e 6 ocorra uma codeposição de hidróxido de cobalto conforme observado anteriormente [14,72], uma vez que a solução contém basicamente íons $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ que podem se hidrolisar na superfície do eletrodo devido ao aumento do pH local. Porém, para valores de $\text{pH} > 6,5$ é provável que os aminocomplexos de cobalto predominem em solução.

IV.2.1.3. Transientes potencioestáticos com a solução de cobalto

Neste estudo, os transientes potencioestáticos foram obtidos em potenciais de deposição entre $-0,85 \text{ V}$ a $-1,15 \text{ V}$, com o tempo de aplicação de pulso de 30 s. Antes do pulso de potencial, $-0,40 \text{ V}$ foi aplicado por 10 s para que o pulso de potencial não seja exageradamente grande e para que não seja tão pequeno que já se inicie com o processo deposição em progresso.

A **figura 11** mostra as respostas $I-t$ para a solução de CoCl_2 $0,2 \text{ M}$ + NH_4Cl $1,68 \text{ M}$, em $\text{pH} 5,5$ e tempo de deposição de 30 s sobre o substrato de cobre. O máximo de corrente só foi observado a partir de potenciais menores do que $-0,85 \text{ V}$.

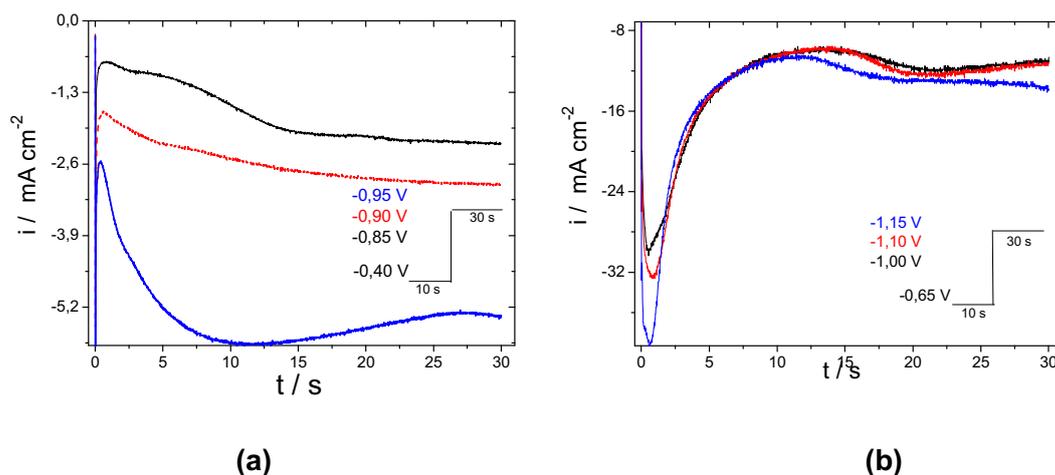


Figura 11 - Seqüência de transientes potencioestáticos de corrente obtidos com a solução de CoCl_2 0,2 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes de aplicar o pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,40 V, e o valor do potencial mais negativo (deposição) foi variado entre -0,85 e -1,15 V e mantendo o potencial de deposição por 30 s.

Em tempos muito curtos de deposição o decaimento da corrente do transiente corresponde à carga da dupla camada elétrica. Em seguida ocorre aumento da corrente devido ao crescimento de uma nova fase ou a um aumento do número de núcleos do metal depositado.

Em tempos ainda pequenos são observadas duas regiões de aumento da corrente negativa, pouco intensas, nos potenciais de -0,85 e -0,90 V, enquanto que no potencial de -0,95 V há uma brusca diminuição da corrente nos instantes iniciais, seguindo-se um pequeno máximo ao redor de 11 s. Para potenciais mais negativos parece existir apenas um máximo bem definido ao redor de 1 s de deposição, seguindo-se uma diminuição da corrente catódica até 28-40 mA cm^{-2} quando volta a aumentar um pouco mantendo-se aproximadamente constante ao redor de 10-12 mA cm^{-2} .

Com o crescimento dos núcleos, a sobreposição das zonas de difusão vizinhas ocasiona uma diminuição da área ativa para a deposição originando um máximo na corrente. Estudos tem sugerido que ocorre uma deposição de cobalto por um mecanismo de nucleação e crescimento tridimensional [37], onde nos estágios iniciais da deposição a nucleação é progressiva. Sobre ouro os estágios iniciais de deposição foram interpretados como uma deposição de camada sobre camada similar a observada em baixos sobrepotenciais [48]. Após o máximo de corrente ocorre um decaimento típico de um processo difusional, sugerindo um controle difusional do crescimento da nova fase. Já foi observado que esse decaimento da corrente se aproxima daquela observada para uma difusão planar considerando toda superfície do substrato [75].

Esse comportamento é típico de um processo de nucleação e crescimento, no caso um depósito de cobalto, que pode conter ou não óxidos/hidróxidos codepositados para soluções com pH entre 5 e 6.

IV.2.1.4. Eletrólise com Corrente Controlada com uma solução de íons cobalto

As eletrólises com corrente controlada foram realizadas em solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, variando-se o pH de 5,5 a 9,5. A densidade de corrente utilizada para a obtenção dos filmes foi de 100 mA cm^{-2} . A carga que atravessou a célula foi de 50,4 C para todos os depósitos (área do eletrodo de $0,28 \text{ cm}^2$ com uma corrente catódica controlada de 28 mA por um tempo de eletrodeposição de 30 minutos). Durante a eletrólise foi medido o potencial em função do tempo (**Fig. 12**). Observam-se oscilações do potencial durante a eletrólise não excedendo a 20 mV, o que indica que mesmo em solução não

agitada não há sobrepotencial de concentração apreciável ou pode ser que a velocidade de deposição seja lenta, o que também resultaria em pequeno sobrepotencial de concentração. Nos estudos de eletrodeposição com corrente controlada, realizados para o filme de cobalto, em soluções com pH mais ácidos (5,5 e 6,5), foi observado no decorrer da eletrodeposição, a liberação de hidrogênio em forma de bolhas na superfície do substrato. Após a eletrodeposição, o banho ficava com uma coloração amarela, sendo possível observar um sobrenadante indicativo da presença de óxidos do substrato. Estudos na literatura [76] revelam que o filme de Fe-Pt tem melhor aparência, aderência e propriedades magnéticas quando obtido em pH ácido.

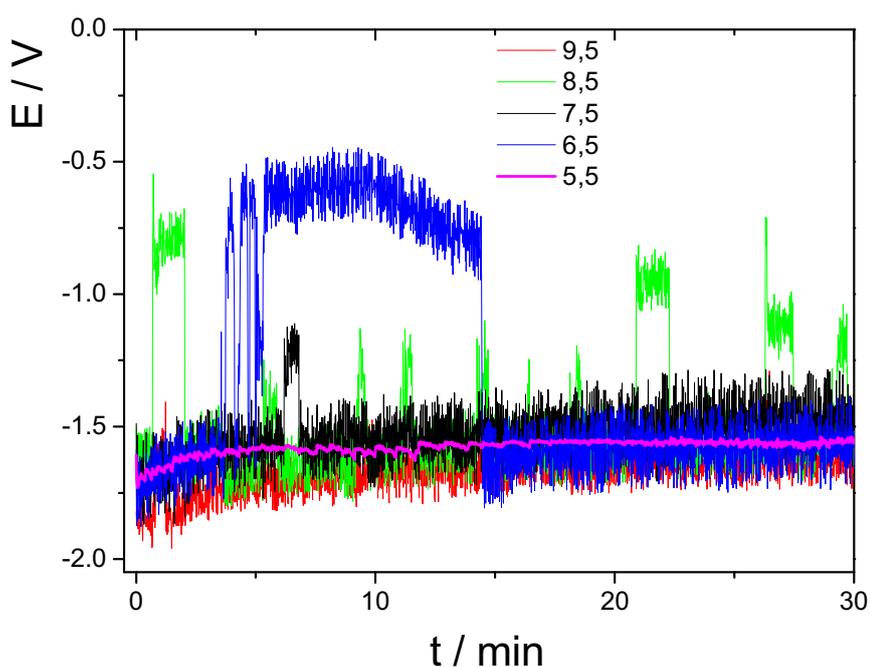


Figura 12 - Potencial-tempo para as eletrólises realizadas com o banho de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, tempo de 30 min, com pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.

A **figura 13** apresenta as curvas de potencial-tempo medidas durante as eletrólises com corrente controlada em solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, variando o pH de 5,5 a 9,5, aplicando uma corrente catódica controlada de 20 mA cm^{-2} , por um tempo de eletrodeposição de 42 minutos (50,4 C).

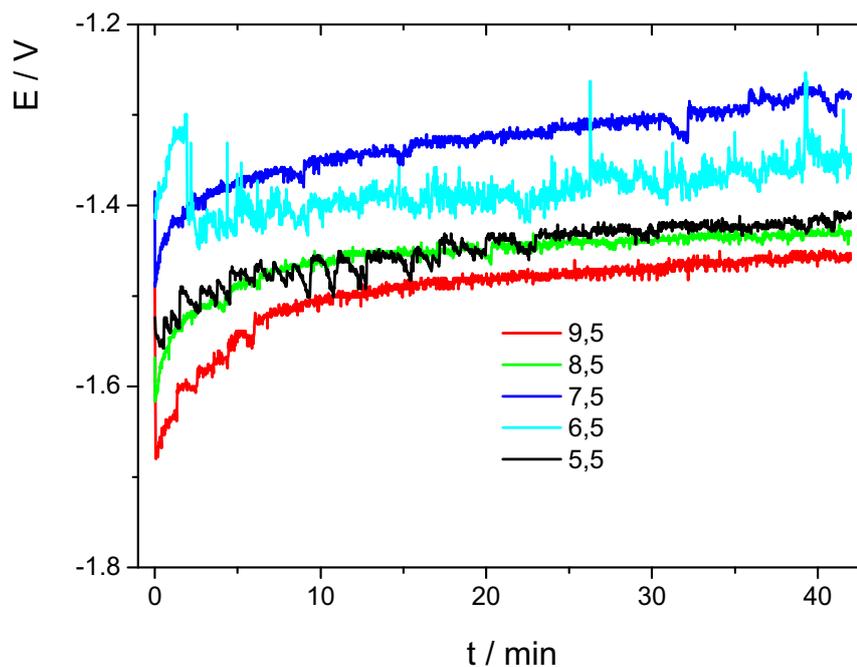


Figura 13 - Potencial-tempo para as eletrólises realizadas com o banho de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $i_{\text{cat}} = 20 \text{ mA}$, tempo de 42 min, com pH: (a)5,5; (b)6,5; (c)7,5; (d)8,5; (e)9,5.

As eletrólises da **figura 13** em comparação as da **figura 12** mostraram menor liberação de hidrogênio, que foi associada ao valor do pH do eletrólito e ao fato de a corrente imposta ser menor, leva a menor velocidade de evolução de hidrogênio.

IV.2.2. Caracterização Física dos depósitos de Cobalto

Após a obtenção dos eletrodepósitos de cobalto por eletrólise com corrente controlada foi realizada a caracterização física dos depósitos de cobalto por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia por separação de energia de raios X (EDX) e difratometria de raios X (DRX). Serão apresentados alguns resultados representativos para os filmes de cobalto selecionados aleatoriamente, tendo em vista o grande número de amostras. A **figura 14** mostra as micrografias ópticas da superfície do substrato após a eletrodeposição do cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, em diversos valores de pH entre 5,5 e 9,5, com corrente catódica de 28 mA, durante 30 minutos ($50,4 \text{ C}/0,28 \text{ cm}^2$). É evidente a modificação da superfície pela presença do depósito. As micrografias mostram cavidades no filme de cobalto para todas as condições utilizadas. Quanto mais alcalino for o banho maior a quantidade de poros no filme. Mesmo apresentando essas imperfeições (cavidades) o filme cobre totalmente a superfície do substrato, sugerindo que há uma camada que cobre a superfície e depois são depositadas outras camadas onde se verifica a presença dos poros. O depósito de cobalto tem morfologia irregular.



(a)

(b)

(c)

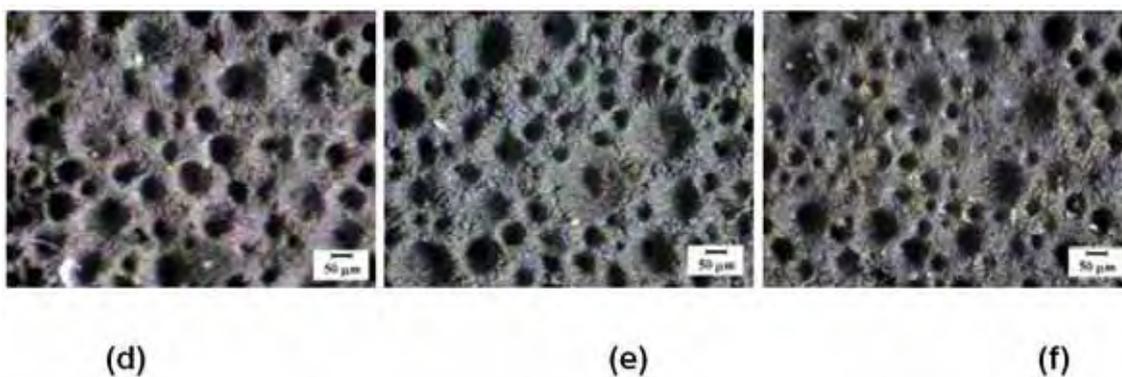
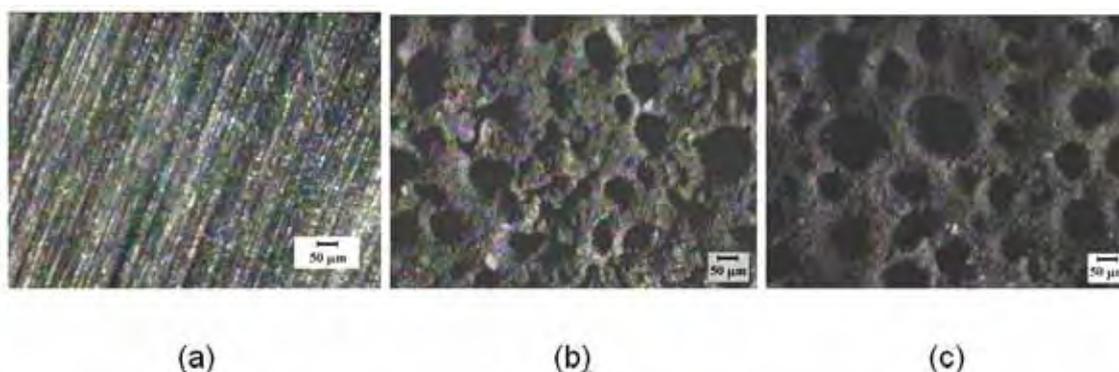


Figura 14 - Micrografias ópticas do depósito obtido a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, no tempo de 30 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.

A **figura 15** mostra as micrografias ópticas da superfície do substrato após a eletrodeposição do cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, em diversos valores de pH variando de 5,5 a 9,5, com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, no tempo de 42 minutos ($50,4 \text{ C}/0,28 \text{ cm}^2$). As micrografias sugerem imperfeições (cavidades) maiores com a diminuição da corrente. Aparentemente parece não haver grande influência do pH do banho.





(d)

(e)

(f)

Figura 15 - Micrografias ópticas do depósito obtido a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, no tempo de 30 min, com amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.

A **figura 16** mostra as micrografias SEM da superfície do depósito obtido com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, numa eletrólise com $I_{\text{cat}} = 28$ mA durante 30 minutos variando o pH entre 5,5 a 9,5. Todas as micrografias SEM mostradas neste item (**Fig. 16 e 17**) foram obtidas no interior das cavidades mostradas nas micrografias ópticas, pois na parte superior do depósito os espaços entre as cavidades não possibilitavam a realização do SEM devido à irregularidade da superfície do depósito.

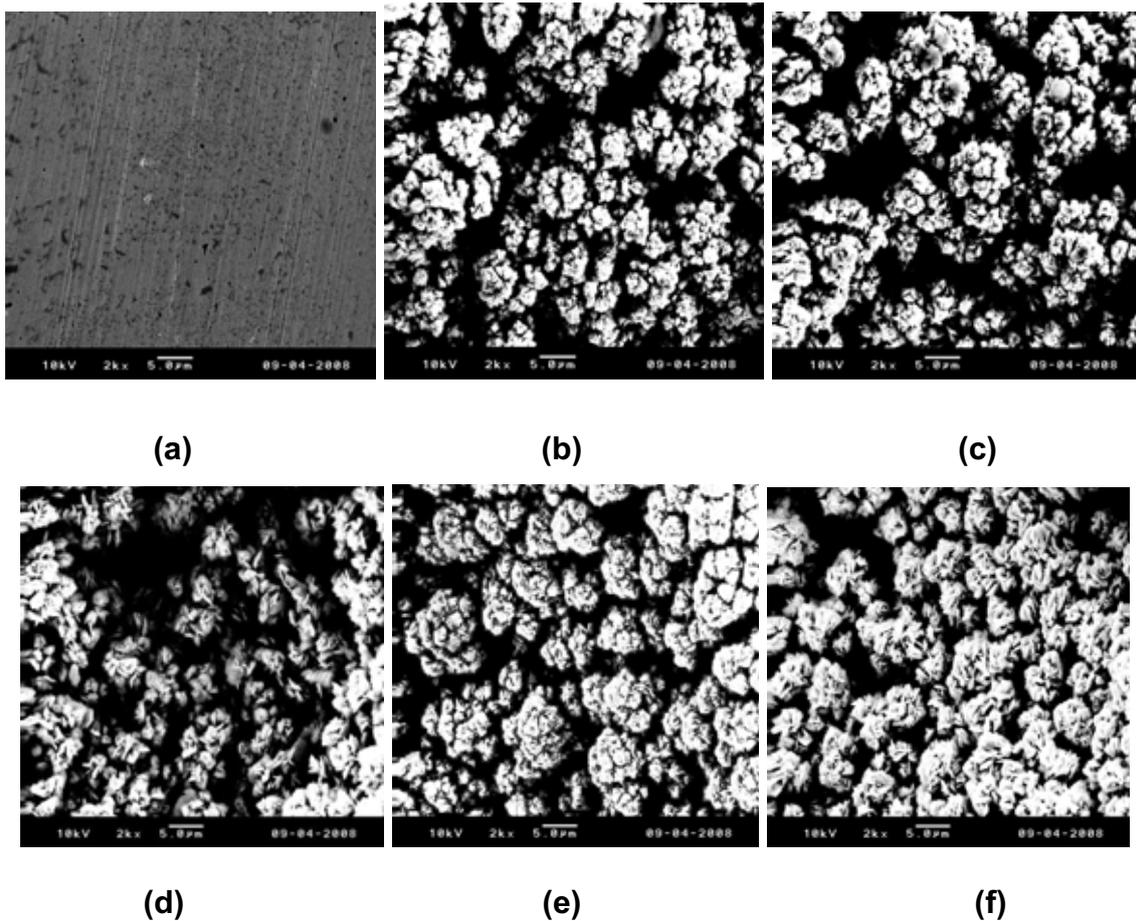


Figura 16 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, no tempo de 30 min com amplificação de 2000 x (a) substrato; e com pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.

A **figura 16a** mostra uma micrografia do substrato e as micrografias da **figura 16b-f** referem-se às imagens obtidas após a eletrodeposição do cobalto a partir de banhos com diversos valores de pH. A morfologia dos depósitos de cobalto é do tipo couve-flor e à medida que aumenta o pH os grânulos ficam maiores e mais próximos. É difícil estabelecer uma correlação entre as possíveis imperfeições observadas na superfície dos depósitos nas micrografias ópticas com os espaços entre grãos observados na **figura 16**.

A **figura 17** apresenta as micrografias SEM da superfície do depósito obtido com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, em eletrólise com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, no tempo de eletrodeposição de 42 minutos variando o pH de 5,5 a 9,5.

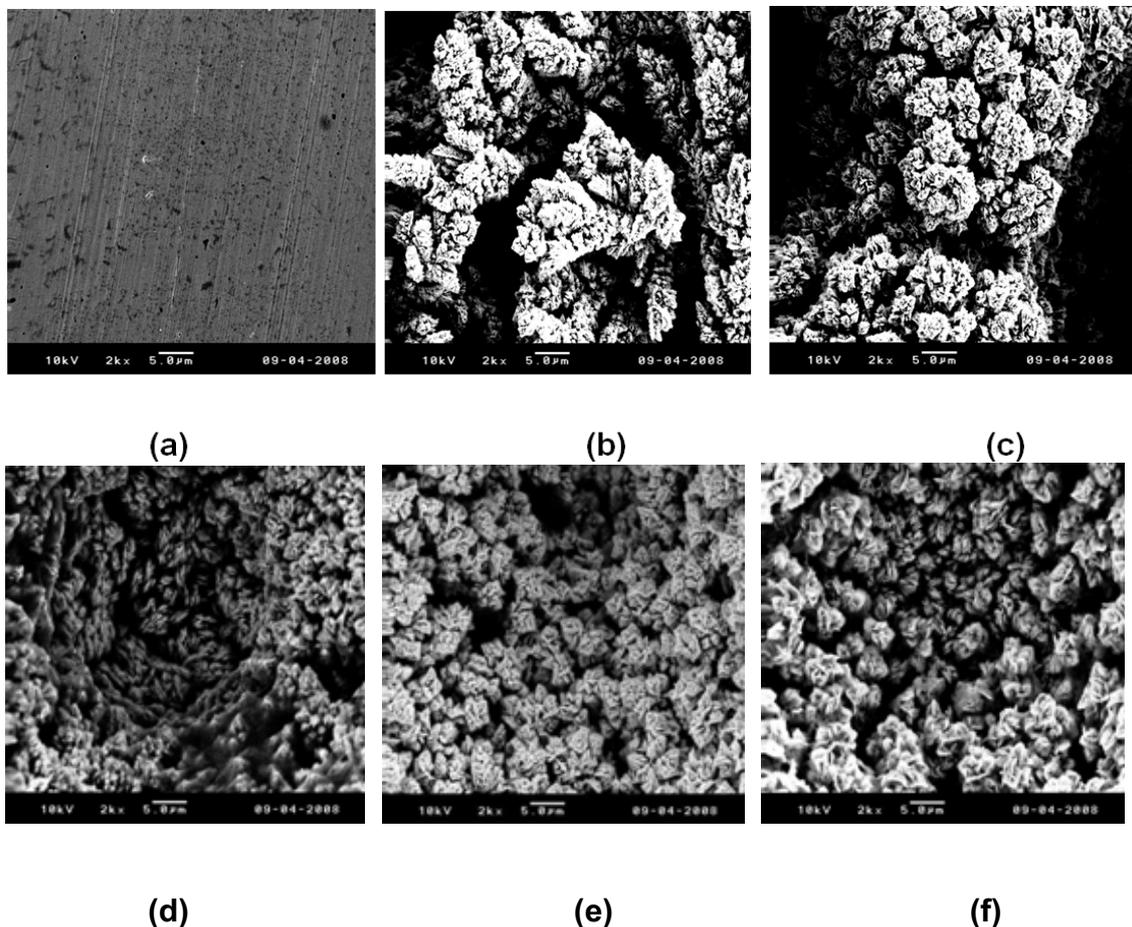
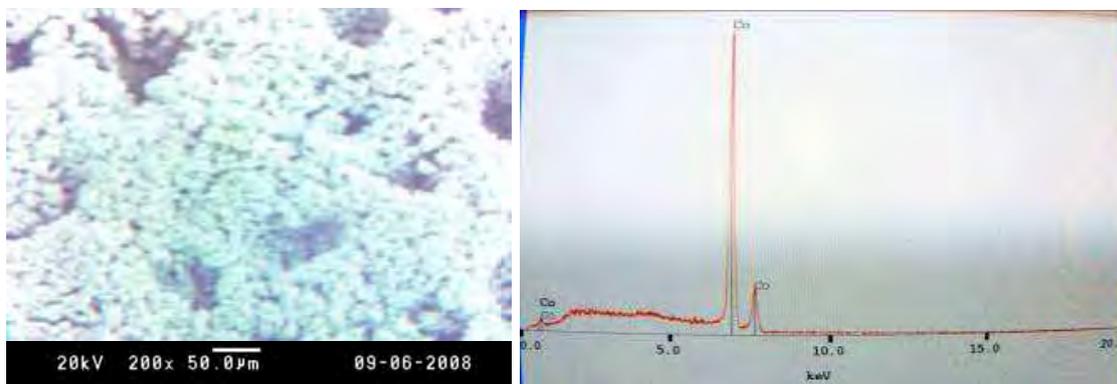


Figura 17 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de cobalto a partir da solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, com I_{cat} controlada de 20 mA, no tempo de 30 min com amplificação de 2000 x (a) substrato; e com pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.

Na **figura 17a** tem-se micrografia do substrato e na **figura 17b-f** são mostradas as micrografias dos depósitos obtidos nas soluções com pH 5,5 a 9,5, onde se verifica que se mantém a morfologia do tipo couve-flor, porém parece que os grãos estão mais próximos quando se compara com a **figura 16**, provavelmente devido a menor influência da reação de evolução de hidrogênio.

A **figura 18** mostra a micrografia e um espectro de EDX representativo da superfície dos eletrodepósitos. Observa-se apenas picos atribuídos ao cobalto indicando que a superfície está toda coberta com cobalto.



(a)

(b)

Figura 18 - Espectroscopia de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com corrente controlada, $I_{cat} = 28$ mA, num tempo de 30 min, com a solução de $CoCl_2$ 0,05 M + NH_4Cl 1.68 M, em pH 5,5. (a) região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. (b) EDX obtido para o depósito de cobalto.

Todos os espectros de EDX obtidos para os filmes de cobalto apresentaram a mesma característica, ausência de picos correspondentes ao cobre do substrato (liga Cu-Zn), indicando assim que as cavidades observadas nas micrografias do MO estão cobertos por cobalto, como também mostram as micrografias SEM.

A difração de raios X é o método mais comum para investigação da estrutura de um depósito. Este método permite a determinação dos parâmetros de rede e identificação das diferentes fases presentes. A intensidade relativa dos picos mostra a orientação preferencial. Filmes finos eletrodepositados tendem a mostrar largos picos de difração comparados aos depósitos de mesma composição química preparados termicamente. Estes largos picos

podem surgir de microestresse, pequeno tamanho do grão, e heterogeneidade da composição [1].

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X dos depósitos de cobalto obtidos por eletrólise ($I_{\text{cat}} = 28 \text{ mA}$ por 30 min) de solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5-9,5. Foi possível observar os picos de $\alpha\text{-CuZn}$, $\alpha\text{-Co}$ e $\alpha\text{-Co}_3\text{O}_4$. O valor de pH da solução parece não alterar a composição química do depósito.

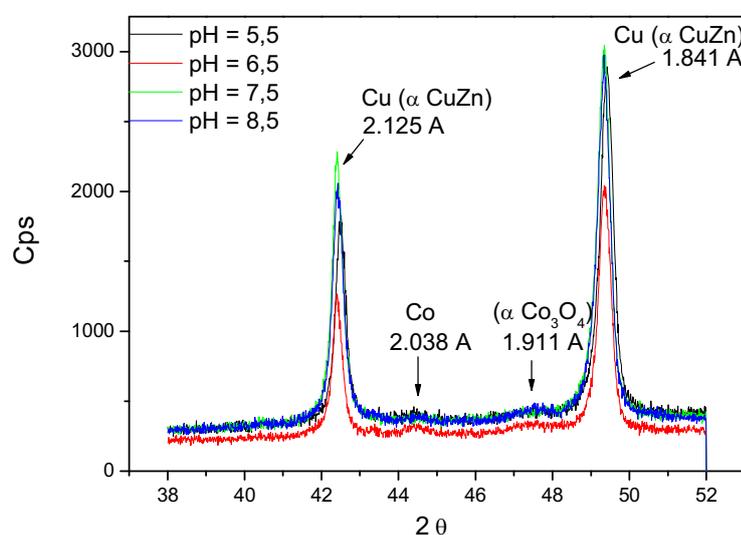


Figura 19 – Difratograma de raios X dos depósitos preparados por eletrólise com corrente controlada, $I_{\text{cat}} = 28 \text{ mA}$, num tempo de 30 min, com a solução de CoCl_2 0,05 M + NH_4Cl 1,68 M.

A detecção da fase $\alpha\text{-Co}$ concorda com a literatura [73] que diz que a transição da fase $\beta\text{-Co}$ para $\alpha\text{-Co}$ ocorre em pH ao redor de 3. A presença de óxido de cobalto (Co_3O_4) pode estar relacionada ao fato de que há codeposição de hidróxido de cobalto que pode ter se oxidado para formar esse óxido.

IV.3. Depósitos de Paládio

IV.3.1. Obtenção e Análise dos Depósitos

IV.3.1.1. Voltamogramas Lineares registrados com a solução de Paládio

Os eletrodepósitos de paládio foram obtidos utilizando-se a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M com o pH 5,5. A **figura 20** ilustra curvas de voltametria linear para a solução de paládio + eletrólito suporte. Na **figura 20a-b** os voltamogramas em vermelho representam a resposta I – E do eletrólito suporte. Nota-se que o eletrólito de suporte não influencia na deposição do paládio em termos de intervalo de potenciais, uma vez que os processos correspondentes a cada um ocorrem em potenciais diferentes. Os voltamogramas da solução contendo Pd mostram um pequeno aumento na corrente catódica no início da varredura, devido à redução dos óxidos metálicos ou redução de oxigênio presente na solução. Em seguida a corrente se estabiliza próximo a -0,60 V, e ao redor de -0,75 V aumenta, provavelmente devido à redução de paládio. Não se observa a formação de um pico bem definido de redução de Pd como observado para o cobalto.

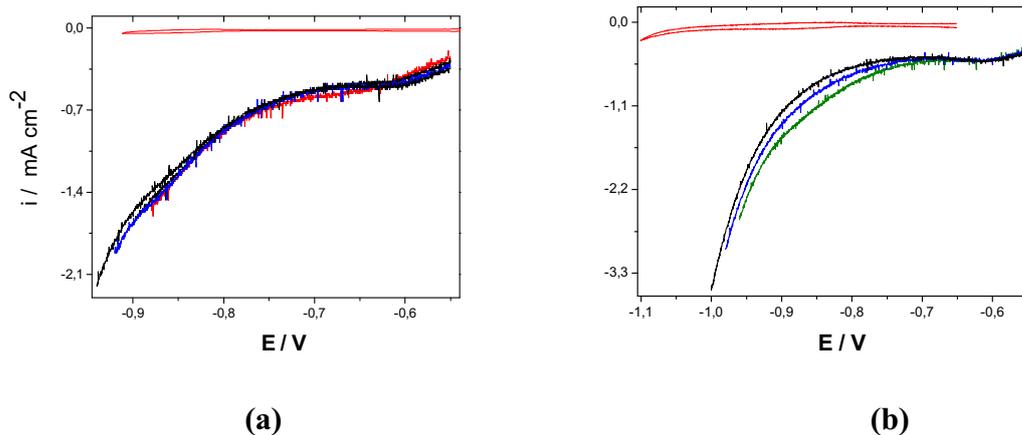


Figura 20 – Curvas I-E realizadas em a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ iniciando-se a varredura em -0,55 V, $E_{\lambda,c}/V$: (a) - 0,88; -0,92; -0,94; (b) -0,96; -0,98; -1,00 V.

A **figura 21** ilustra os voltamogramas registrados com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 6,5. Em pH 6,5 a redução de paládio se inicia próximo a -0,85 V.

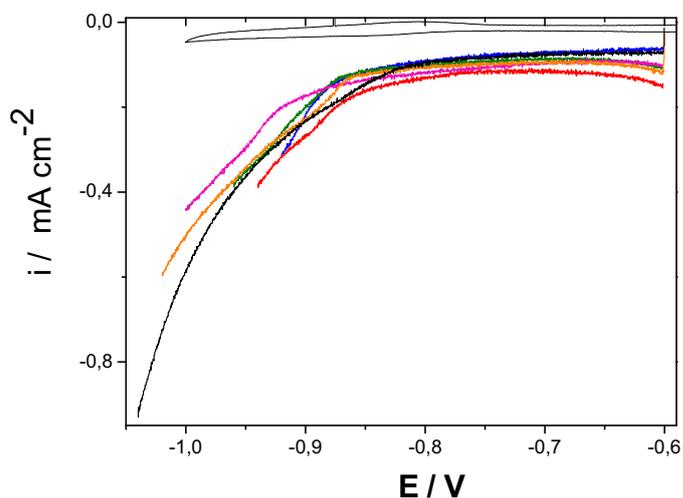
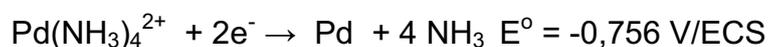


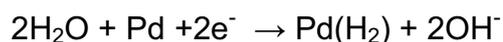
Figura 21 – Curvas I-E realizadas em solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ iniciando-se a varredura em -0,60 V, $E_{\lambda,c}/V$: -0,90; -0,92; -0,94; -1,00; -1,02; -1,04.

Ao comparar essas duas figuras parece provável que a reação de redução do íon paládio é influenciada pelo pH. A literatura [53,54] mostra que para soluções com $\text{pH} > 8$ as espécies de paládio em solução amoniacal encontram-se na forma de um aminocomplexo do tipo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ independente se o sal original é cloreto ou sulfato de paládio. Conforme mencionado anteriormente, as reações que competem com a deposição de paládio são a redução do íon complexo de paládio-cloreto, a redução de oxigênio e a evolução de hidrogênio. É possível, portanto, que para $\text{pH} < 8$ haja contribuição de outras espécies para a corrente de redução do paládio, além do tetraaminocomplexo de paládio.

Recentemente, a deposição de Pd a partir de soluções amoniacas com $\text{pH} 8-11$ [58] foi entendida como ocorrendo por meio da seguinte reação irreversível:



Essa equação representa o processo de deposição de paládio na ausência e presença do aditivo ortoformilbenzenosulfônico [58]. A redução de paládio em potencial bastante negativo ($-0,9 \text{ V/SCE}$) pode levar à incorporação de hidrogênio no depósito de acordo com a equação [54]:



e em potenciais ainda mais negativos como $-1,1 \text{ V/SCE}$ pode ocorrer a descarga da água para produzir hidrogênio.

IV.3.1.2. Voltamogramas cíclicos obtidos com a solução contendo paládio

Os eletrodepósitos de paládio foram obtidos utilizando-se a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M entre 5,5 e 9,5. A **figura 22** ilustra os voltamogramas cíclicos para o banho contendo paládio mais eletrólito de suporte, pH 5,5, entre -0,40 V e -0,90 V, onde o potencial foi mantido por 60 s, para aumentar a deposição de Pd. Depois a varredura prosseguiu até 0,00 V, onde foi possível observar um aumento de corrente anódica próximo de -0,30 V atribuída à oxidação do paládio, uma vez que a oxidação do cobre ocorre em potenciais menos negativos.

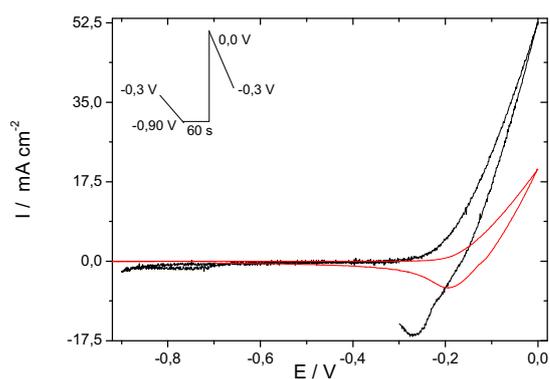


Figura 22 - Voltamogramas cíclicos realizados em solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, início e término da varredura em -0,3 V, $E_{\lambda,c}/\text{V}$: (a) -0,72, pausa 60 s em -0,72 V antes de prosseguir a varredura de potencial até 0,0 V.

Verifica-se que há poucas evidências de uma deposição maciça de Pd, no entanto, a resposta voltamétrica sugere que houve deposição de Pd sobre a superfície. Em soluções aquosas amoniacais após deposição de Pd sobre carbono vítreo foi observado um pico intenso de dissolução do depósito em +0,3 V/SCE [54], o

que sugere que o aumento da corrente em -0,2 V pode ser associado à dissolução de paládio.

IV.3.1.3. Transientes potencioestáticos para o depósito de paládio

Neste estudo, os transientes potencioestáticos foram obtidos em potenciais de deposição entre -0,65 V a -0,74 V, com o tempo de aplicação de pulso de 30 s. Antes de aplicar o pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V.

A **figura 23** mostra as respostas $I - t$ para a eletrodeposição de paládio a partir de solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5. Em -0,65 V observa-se um ligeiro aumento da corrente catódica, que deu origem a um máximo discreto centrado em 22 s. Esse máximo se intensifica e se desloca para tempos muito mais curtos quando o potencial de deposição passa para -0,70 V e para valores mais negativos. Esse deslocamento para tempos mais curtos à medida que aumenta o potencial no sentido negativo é característico das curvas $I-t$ e está associado ao fenômeno de nucleação e crescimento da nova fase com diminuição da área de crescimento devido à sobreposição dos núcleos que se formam. Conforme o potencial se torna mais negativo, mais rápida é a eletrodeposição e essa sobreposição de núcleos é observada em tempos mais curtos. Para avaliar o mecanismo de eletrodeposição se deveria explorar o intervalo de potenciais entre -0,65 e -0,70 V e o tempo de eletrodeposição em tempos muito mais curtos.

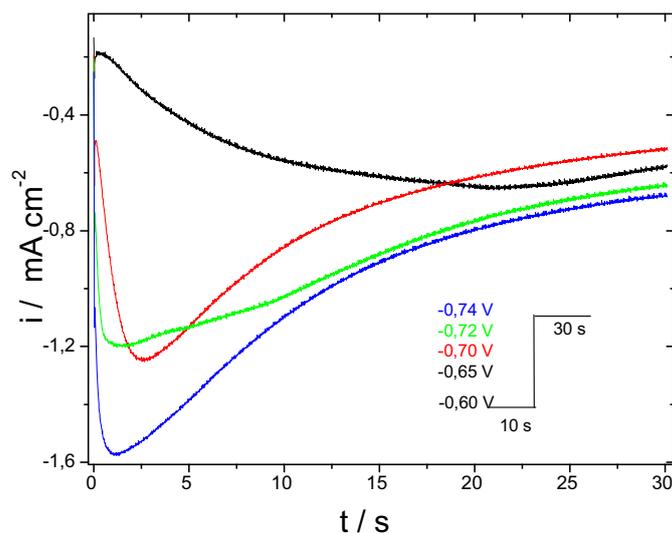


Figura 23 - Curvas I-t para os transientes potenciostáticos obtidos em solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes do pulso o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V, e o potencial de deposição foi variado entre -0,65 e -0,74 V, com duração do pulso igual a 30 s.

Estudando a deposição de Pd sobre Pt(111) foi observado que a partir de soluções de cloreto de Pd há deposição em regime de subpotencial e segue-se a deposição quase camada a camada, já a partir do sulfato a deposição se inicia com a formação de clusters tridimensionais [55]. Em ácido sulfúrico e com o complexo de tetracloropaládio a deposição de Pd sobre Au(111) seguiu um processo de nucleação instantâneo com crescimento bidimensional e quando a concentração do complexo de Pd aumentou houve a formação de um patamar de corrente após o máximo, dependente do potencial, sem um ajuste por modelo simples [57]. A dissolução de Pd foi observada a partir de +0,6 V/Ag|AgCl|Cl⁻. A deposição de Pd a partir do complexo bis-etilenodiaminapaládio ocorreu entre -0,6 e -0,8 V/SCE para solução aquosa com pH 12-13 [56].

IV.3.1.4. Eletrólise com Corrente Controlada com a solução de Paládio

Nas eletrólises com corrente controlada, os eletrodepósitos foram obtidos com uma solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5 e

9,5, com densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . Uma carga de $50,4 \text{ C}$ foi aplicada para todos os depósitos obtidos em corrente controlada (área do eletrodo de $0,28 \text{ cm}^2$ e corrente catódica controlada igual a 28 mA , durante 30 minutos). O potencial foi medido durante a eletrólise (**Fig. 24**). Observaram-se, para todos os valores de pH, oscilações do potencial com amplitude ao redor de 150 a 200 mV , e o potencial médio aumenta ligeiramente em pH $5,5$ e se mantém constante para os demais valores de pH. Os valores desse potencial/V em função do pH foram: $-1,50$ ($5,5$); $-1,52$ ($6,0$); $-1,55$ ($6,5$); $-1,65$ ($7,5$); $-1,65$ ($8,5$); $-1,52$ ($9,0$) e $-1,75$ ($9,5$). Observou-se uma ligeira tendência de alta dos potenciais com o aumento do pH, exceto em pH 9 . Também são observadas oscilações que poderiam ser atribuídas à evolução de hidrogênio, uma vez que o potencial é bastante negativo e se observa evolução de gases na superfície. Essa evolução de gás contribui para diminuir a eficiência de corrente de deposição de paládio.

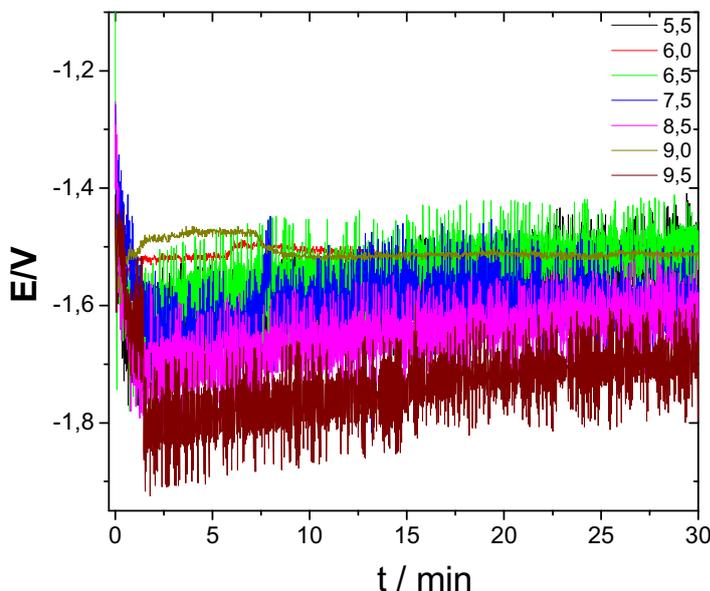


Figura 24 – Valores do potencial em função do tempo de eletrólise em solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ $0,01 \text{ M}$ + NH_4Cl $1,68 \text{ M}$, com $I_{\text{cat}} = 28 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$, em pH: $5,5$ - $9,5$.

A **figura 25** ilustra as curvas $I - t$ para as eletrólises com corrente controlada de soluções de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M. O pH foi variado de 5,5 a 9,5. A carga aplicada foi de 50,4 C ($I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min) para toda as eletrodeposições.

Em todos esses experimentos o potencial foi maior que no caso anterior em função da menor corrente aplicada.

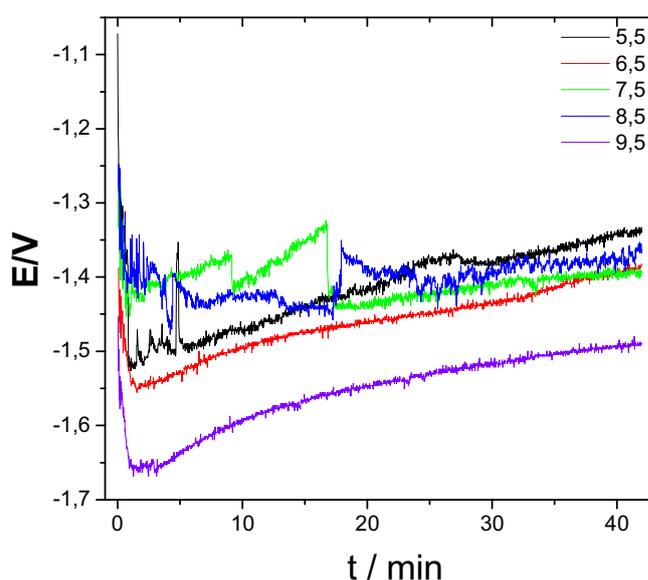


Figura 25 – Potencial-tempo para as eletrólises a corrente controlada em solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min, em pH: 5,5-9,5.

IV.3.2. Caracterização Física dos Depósitos de Paládio

A **figura 26** mostra as microscopias para o depósito de paládio mais eletrólito suporte obtidas com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M variando o pH entre 5,5 e 9,5, com I_{cat} controlada de 28 mA, durante 30 minutos, depositados sobre substrato de cobre. É evidente a mudança na

morfologia dos filmes depositados em função do pH. Em pH mais elevado são observadas as depressões encontradas no caso do cobalto.

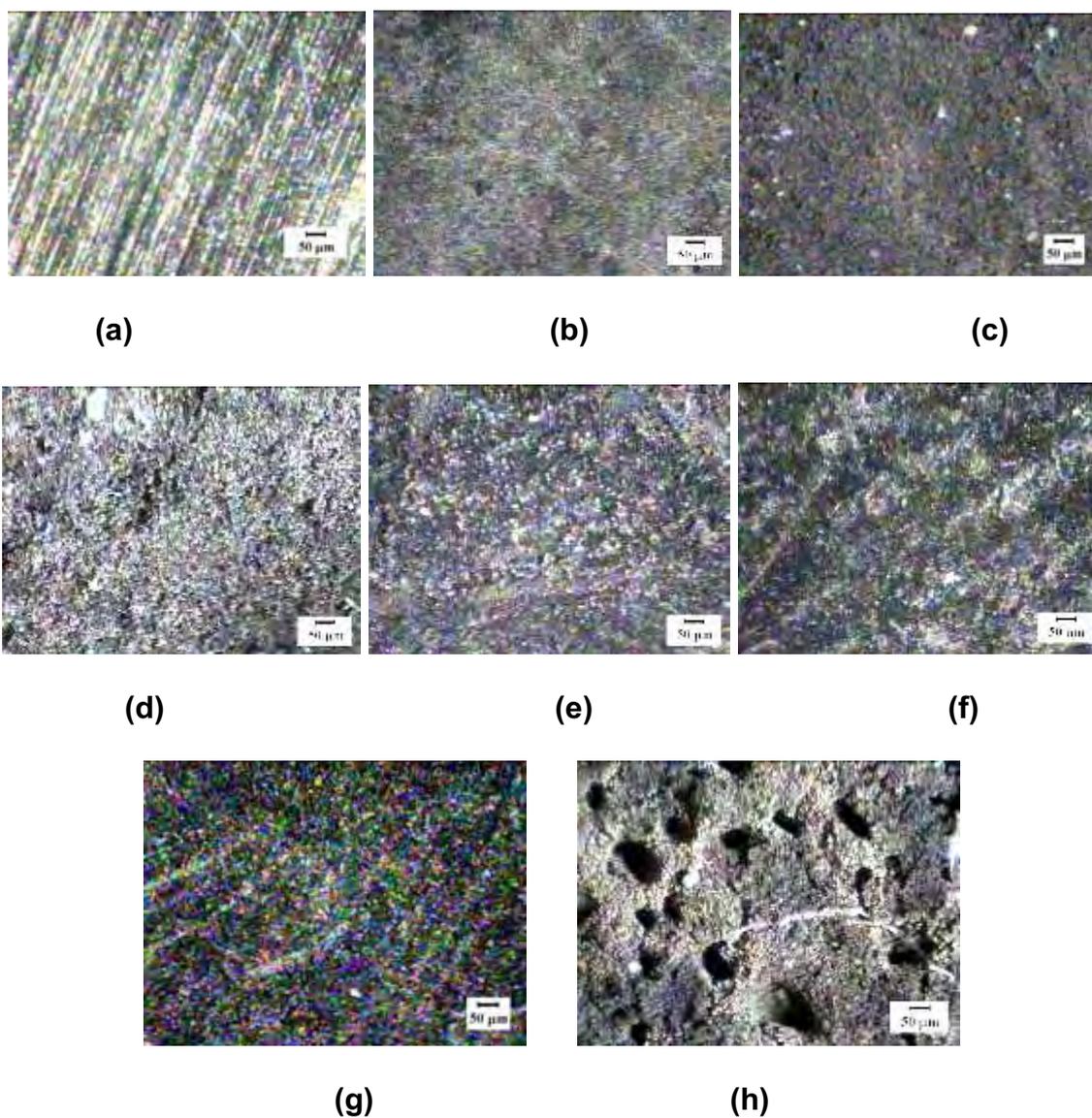


Figura 26 - Microscopias ópticas do eletrodeposição obtido com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, $I_{\text{cat}} = 28$ mA, $t = 30$ min, com amplificação de 180x, (a) substrato; diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,0 (d) 6,5 (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.

Na **figura 27** são mostradas as imagens obtidas por microscopia óptica, da superfície do eletrodo após a eletrodeposição a partir da solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M variando o pH entre 5,5 e 9,5, com corrente catódica controlada de 20 mA, durante 42 minutos. Aqui também se observa mudança na morfologia dos depósitos em função do pH. Aparentemente o filme de paládio cobriu toda a superfície do eletrodo e não são observadas as depressões notadas anteriormente.

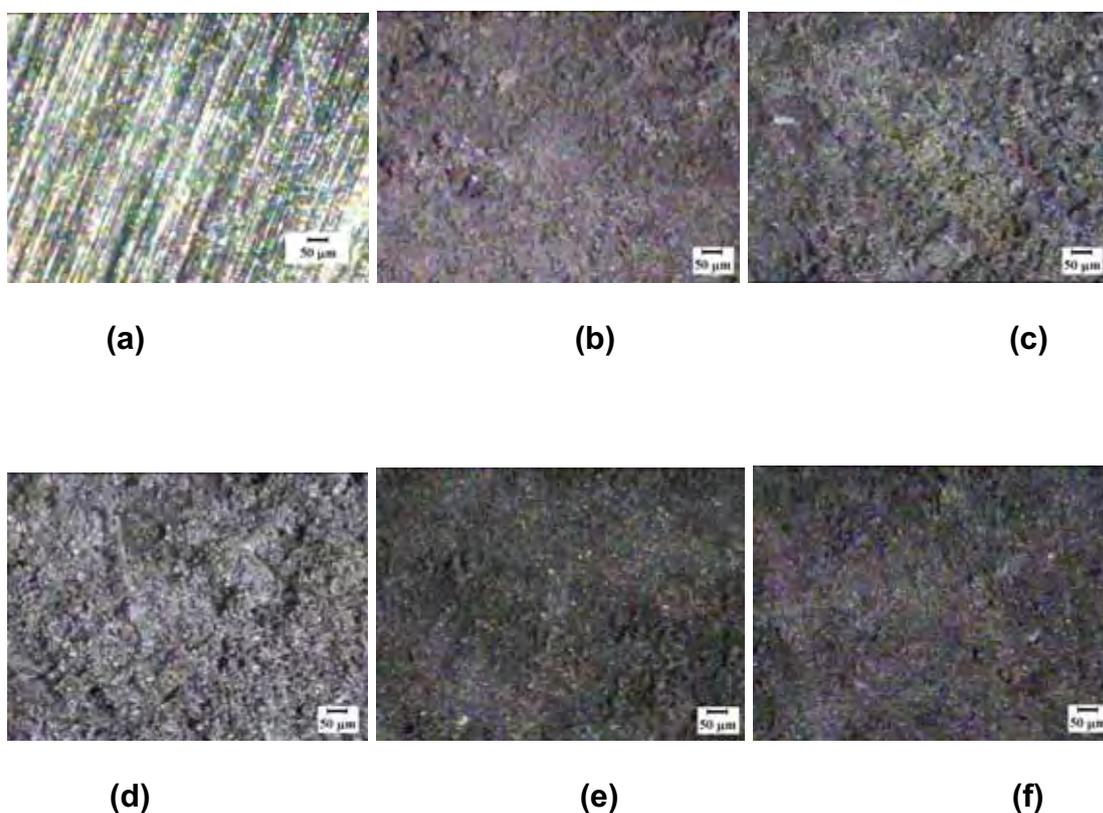
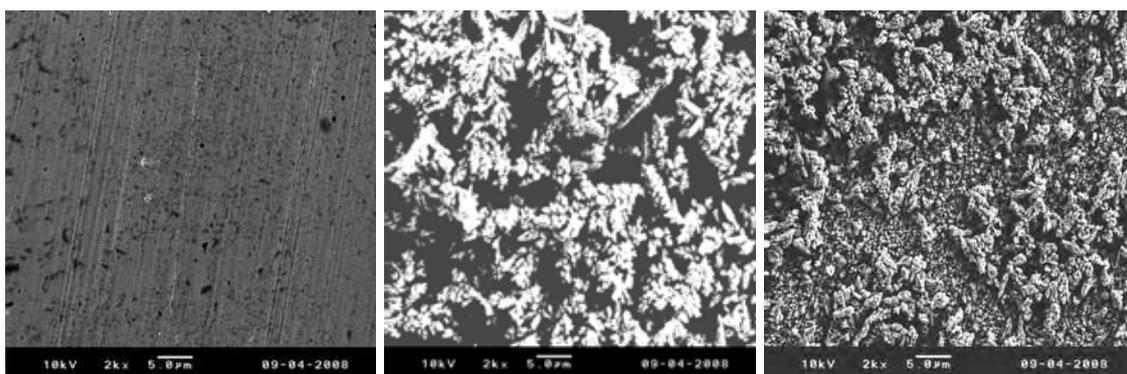


Figura 27 - Microscopias ópticas do eletrodepósito obtido com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, $I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min, com amplificação de 180x, (a) substrato; diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.

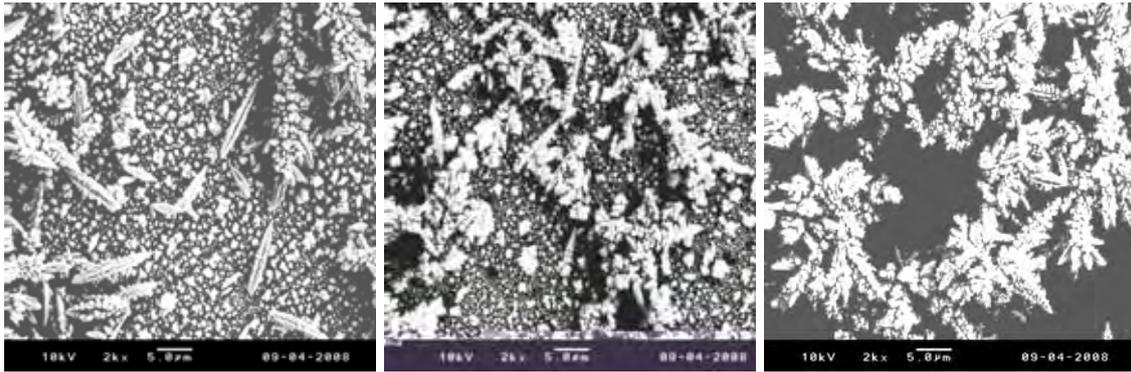
A **figura 28** mostra as micrografias eletrônicas obtidas com os depósitos de paládio obtidos com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, variando pH entre 5,5 e 9,5, com corrente catódica controlada de 28 mA durante 30 minutos. A **figura 28(a)** mostra a micrografia realizada com o substrato antes da deposição do filme de paládio. A **figura 28(b)** mostra a micrografia após a deposição do filme de paládio em pH 5,5, com estruturas dendríticas mais acentuadas. Na **figura 28(c)** em pH 6,0 as dendríticas começam a ficar menores e no fundo há formação de grãos. Na **figura 28(d)** é possível observar juntamente com as dendritas uma formação de grãos perpendiculares. **Figura 28(e)** SEM com pH 7,5 as dendríticas ficam maiores com pequenos grãos; **figura 28(f)** em pH 8,5 as dendritas estão mais unidas; **figura 28(g)** em pH 9,0 o depósito perde a morfologia dendrítica para uma morfologia granular; **figura 28(h)** a morfologia do filme no pH 9,5 já é característica de grãos.



(a)

(b)

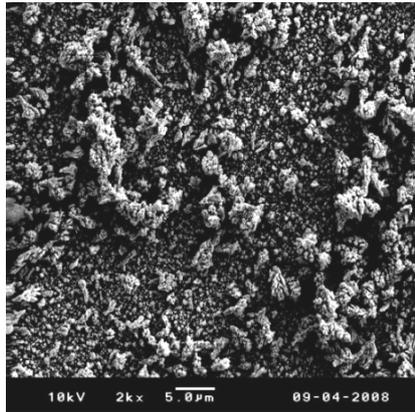
(c)



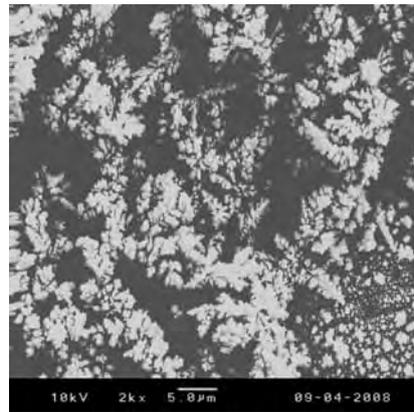
(d)

(e)

(f)



(g)



(h)

Figura 28 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Pd a partir da solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, $t = 30$ min, amplificação de 2000 x, (a) substrato; e em pH: (b) 5,5; (c) 6,0; (d) 6,5; (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.

A **figura 29** apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes de paládio obtidos com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, variando pH entre 5,5 a 9,5, com corrente controlada em -20 mA, em 42 minutos. A **figura 29(a)** mostra a micrografia realizada com o substrato antes da deposição do filme de paládio; **figura 28(b)** mostra a micrografia SEM após a deposição do filme de paládio em pH 5,5, morfologia

de dendritas acentuadas; **figura 28(c)** SEM realizado com filme em pH 6,5 as dendritas ficam menores e no fundo há formação de grãos. **Figura 28(d)** SEM com o filme em pH 7,5 é possível observar os dendritos e junto deles os grãos; **figura 28(e)** SEM com pH 8,5 a morfologia dendrítica começa a desaparecer, predominando a morfologia em grãos alinhados; **figura 28(f)** mostra as imagens SEM com pH 9,5 características de grãos.

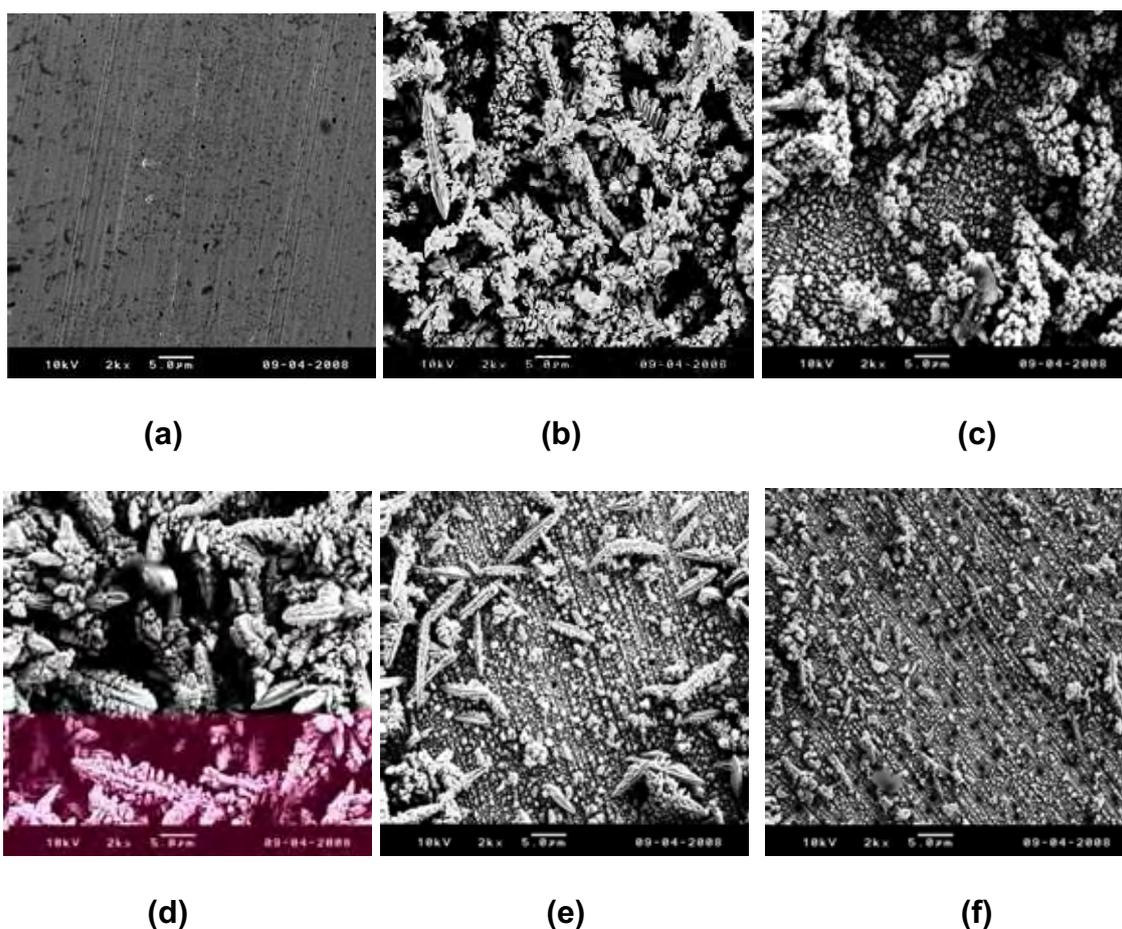
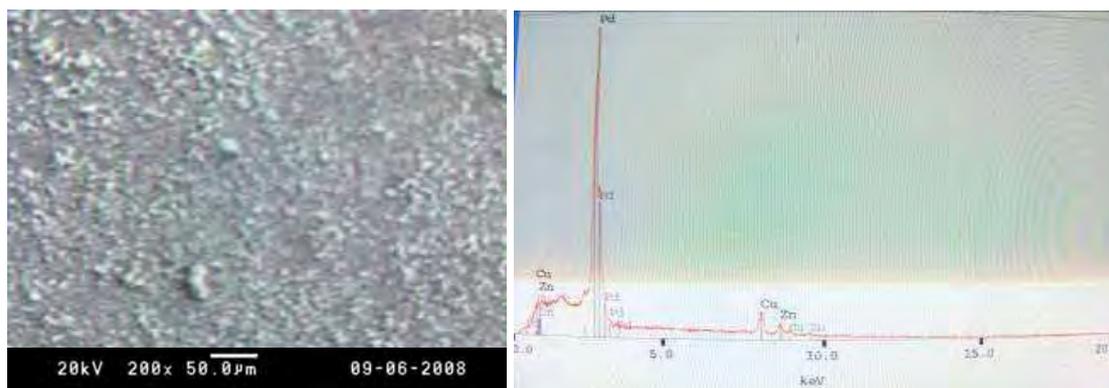


Figura 29 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Pd a partir da solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min, amplificação de 2000 x, (a) substrato; e em pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.

A **figura 30** mostra o espectro de EDX do filme de paládio obtido com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5, com corrente catódica controlada igual a 28 mA durante 30 minutos. A **figura 30a** ilustra a

região onde foi obtido mapeamento para obtenção do EDX. Na **figura 30b** tem-se o EDX, onde é possível observar os picos referentes ao paládio e ao substrato, indicando que a superfície não está totalmente coberta pelo filme ou o filme não é suficientemente espesso para impedir a detecção do substrato.



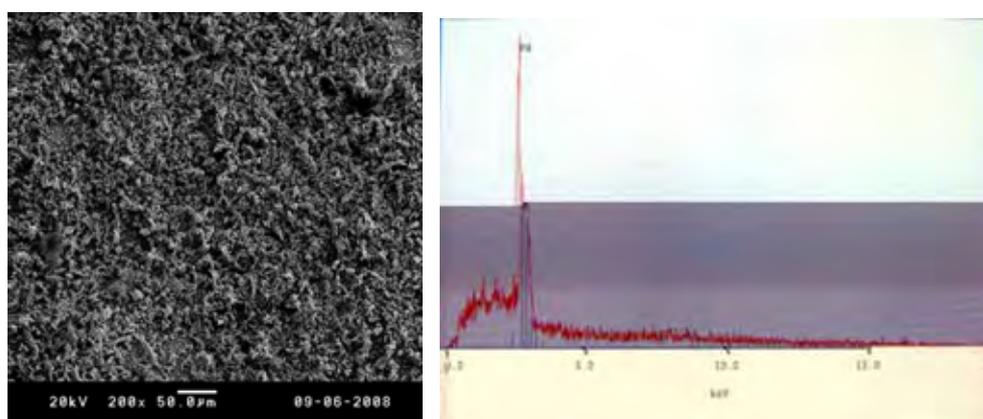
(a)

(b)

Figura 30 - Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com $I_{cat} = 28$ mA, $t = 30$ min, na solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1.68 M, em pH 5,5. **(a)** região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. **(b)** EDX obtido para o filme de paládio.

Todos os espectros de EDX de amostras preparadas com corrente catódica de 28 mA durante 30 min para os filmes de paládio foram similares ao da figura acima independente do valor do pH da solução, indicando a presença de picos do substrato (Cu e Zn), e, portanto, o filme de Pd não cobriu totalmente o substrato nestas condições ou é muito fino, permitindo a detenção do latão.

A **figura 31** ilustra o espectro de EDX do filme de paládio obtido com a solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5, com corrente controlada de -20 mA, durante 42 minutos. A **figura 31a** ilustra a região onde foi obtido mapeamento para obtenção do EDX. Na **figura 31b** tem-se o EDX, onde é possível observar os picos referentes ao paládio.



(a)

(b)

Figura 31 - Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min, na solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5. **(a)** região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. **(b)** EDX obtido para o filme de paládio.

O EDX mostra somente o pico de paládio, isto indica que o filme de Pd cobriu totalmente o substrato nestas condições.

A **figura 32** mostra o difratograma de raio X (DRX) para o filme de paládio obtido por eletrólise com corrente catódica controlada a 28 mA durante 30 minutos, variando os valores de pH de 5,5 a 8,5. É possível observar, para

todos os valores de pH, picos referentes ao substrato e também o filme de paládio.

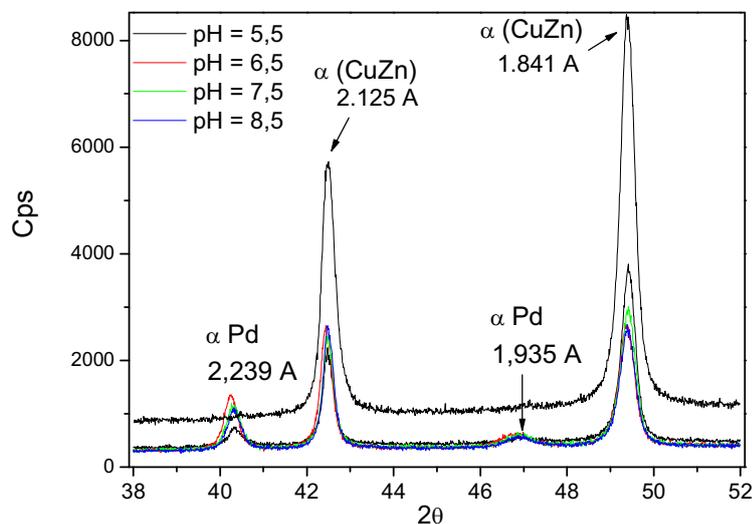


Figura 32 - Difratoograma de raio x (DRX) para o filme de paládio [$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M] sobre o substrato de latão. $I_{\text{cat}} = 28$ mA, $t = 30$ min, nos valores de pH de 5,5 a 8,5, obtidos: 2θ de 38 a 52°, passo de 0,01 s e tempo por passo 15 s.

IV.4. Ligas de Cobalto + Paládio

IV.4.1. Obtenção e Análise dos Depósitos

IV.4.1.1. Voltametria Linear com o Banho de Cobalto + Paládio

Os voltamogramas lineares foram registrados com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M com pH 5,5 (**Fig. 33**). O eletrólito de suporte não mostra picos de oxidação ou redução na escala de corrente utilizada. Já os voltamogramas referentes a liga de Co-Pd mostraram uma corrente de redução em torno de -0,70 V, que aumenta à medida que o potencial torna-se mais negativo e em torno de -0,86 V apresenta um pico de

redução. Esse pico de redução deve estar associado à formação do depósito, provavelmente de cobalto-paládio.

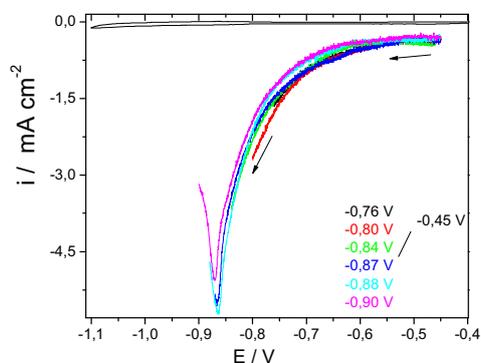


Figura 33 - Voltamograma linear registrado com o banho de CoCl_2 0,05 M, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M, NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, iniciando em -0,40 V até diferentes valores de potencial final, E/V.

A **figura 34** ilustra curvas I-E obtidas com o eletrólito de suporte, com íons cobalto, íons paládio e íons cobalto + paládio na solução. Analisando a curva I – E do eletrólito suporte, é possível notar que ele não influencia na deposição de nenhum elemento. A eletrodeposição da liga de cobalto + paládio começa com uma corrente catódica maior e aumenta à medida que o potencial fica mais negativo, conforme esperado.

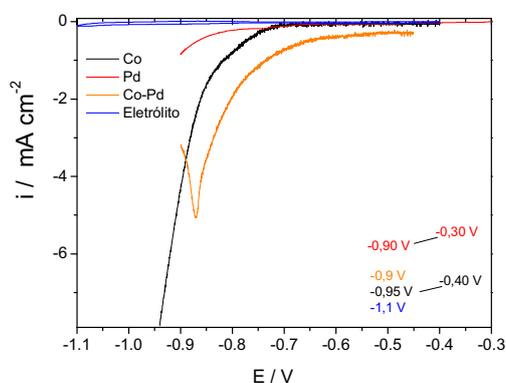


Figura 34 - Voltamograma linear registrado com o banho de CoCl_2 0,005 M $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,001 M, NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$. E -0,40 V e diferentes valores do potencial final, E/V.

Observa-se que o depósito da liga Co-Pd ocorre em potenciais menos negativos quando comparado com o cobalto e o paládio isoladamente, seguindo a ordem de potencial: $\text{Pd} < \text{Co} < \text{Co-Pd}$.

IV.4.1.2. Voltametria Cíclica com o Banho de Cobalto + Paládio

A **figura 35** mostra o voltamograma cíclico do latão com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, iniciando-se a varredura no sentido da redução (-0,2 a -1,0 V). Observa-se um pequeno pico de corrente em -0,9 V, seguido de um pico de oxidação em -0,5 V. Em seguida observa-se, na varredura no sentido de potenciais positivos, um aumento na corrente a partir de -0,2 V e com a inversão da varredura em 0,2 V verifica-se um pico de redução em -0,15 V. Esse último pico deve estar relacionado com a redução de espécies de cobre(I) formadas em potenciais maiores do que -0,2 V. Verifica-se também um processo de dissolução, provavelmente do metal base, que ocorre ao redor de 0,05 V.

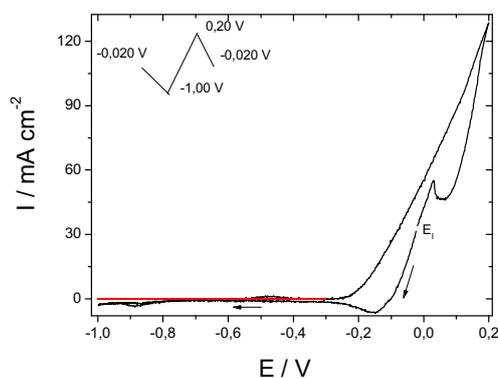


Figura 35 - Voltamograma cíclico do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando a **figura 36** observa-se o cruzamento das curvas direta e inversa, o que indica um aumento de área ativa do eletrodo ao inverter a varredura. Isso ocorre porque na varredura direta a velocidade de deposição do CuCl supera sua dissolução (comportamento ôhmico) e ao inverter a varredura de potencial, este diminui, diminuindo a formação de CuCl , porém, sua dissolução continua, aumentando a área disponível para a oxidação do cobre da liga.

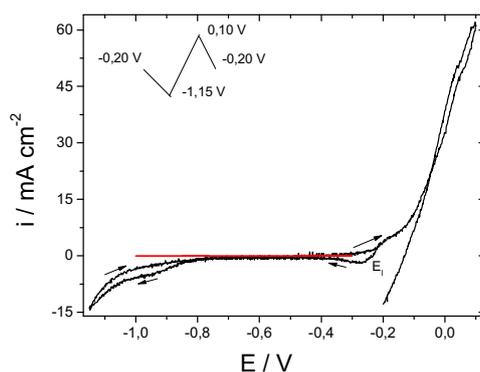


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

No voltamograma da **figura 37a**, varredura no sentido de potenciais negativos, é possível observar um aumento na corrente catódica indicando a deposição da liga. Na varredura no sentido de potenciais positivos a corrente anódica começa a aumentar próximo de -0,20 V, sugerindo que a liga oxida-se juntamente com o substrato, pois nesta região é onde começa a oxidação do cobre. Na **figura 37b** a varredura iniciou-se em -0,40 V, próximo a -0,60 V começa a aumentar a corrente indicando a redução e aproximadamente em -

0,85 V a corrente catódica aumenta bruscamente até -0,90 V. Este aumento está relacionado à formação da liga e evolução de hidrogênio.

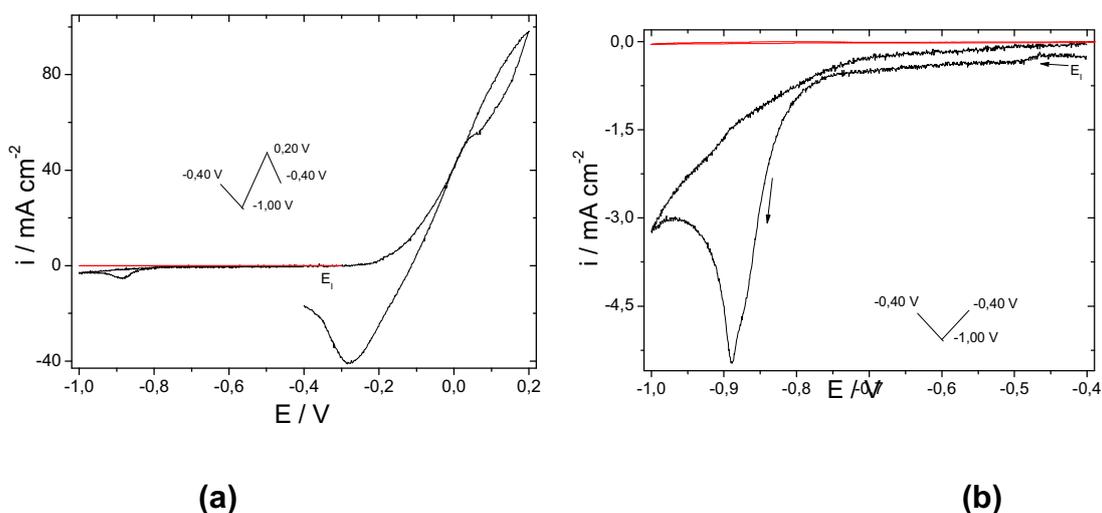


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 6,5, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\lambda,c}/\text{V}$: (a) -1,00 V; (b) -1,00 e inversão do sentido da varredura até o potencial inicial de -0,4 V.

IV.4.1.3. Transientes em tempos curtos do latão no banho de cobalto + paládio

Neste estudo, os transientes potenciostáticos foram obtidos em potenciais de deposição entre -0,60 V a -0,72 V, com o tempo de aplicação de pulso de potencial igual a 30 s. Antes da aplicação do pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V, potencial do início do salto de potencial.

A **figura 38** mostra as respostas I-t para o banho contendo CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5 e tempo de deposição de 30 s sobre o substrato de latão.

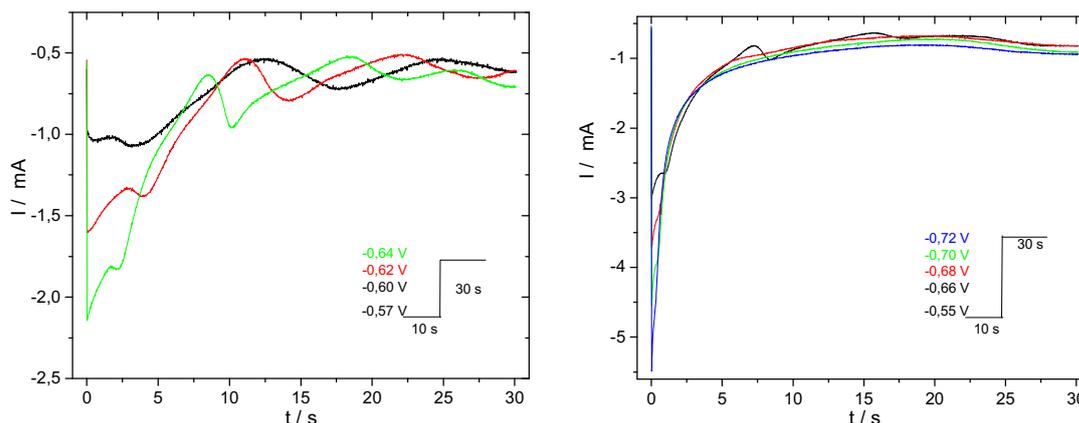


Figura 38 - Curvas I-t dos transientes potenciostáticos obtidos para o substrato de latão no banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5. Antes de aplicar o pulso, o potencial foi mantido por 10 s em -0,60 V, variando-se os potenciais de deposição entre -0,60 e -0,72 V, com tempo de deposição igual a 30 s.

Observam-se vários máximos (pelo menos três) no tempo de 30 s. Estes máximos ocorrem em tempos cada vez menores à medida que aumenta o potencial no sentido negativo. Os máximos podem estar associados ao fenômeno de nucleação e crescimento de nova fase. Isso ocorre devido à sobreposição dos núcleos que se formam e conforme o potencial se torna mais negativo, mais rápida é a eletrodeposição, o que significa observar os máximos em tempos mais curtos. A presença de vários máximos tem sido associada à deposição de camadas bidimensionais, umas sobre as outras de material idêntico ou diferente (sanduíche) [77,78].

IV.4.1.4 Eletrólise com Controle da Corrente para a Liga Cobalto + Paládio

As eletrólises com corrente controlada para as ligas de Co-Pd foram registradas com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68

M num intervalo de pH de 5,5 a 9,5. Em todos os valores de pH estudados, a densidade de corrente foi de 100 mA cm^{-2} , totalizando uma carga de $50,4 \text{ C}$ para todos os depósitos obtidos ($I_{\text{cat}} = 28 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$ de deposição para eletrodo com $0,28 \text{ cm}^2$).

A **figura 39** mostra a variação do potencial durante a eletrólise. Há um aumento do potencial nos primeiros minutos da eletrólise com tendência ao valor de $-1,45 \text{ V}$ para os diferentes valores de pH, exceto para o pH 5,5.

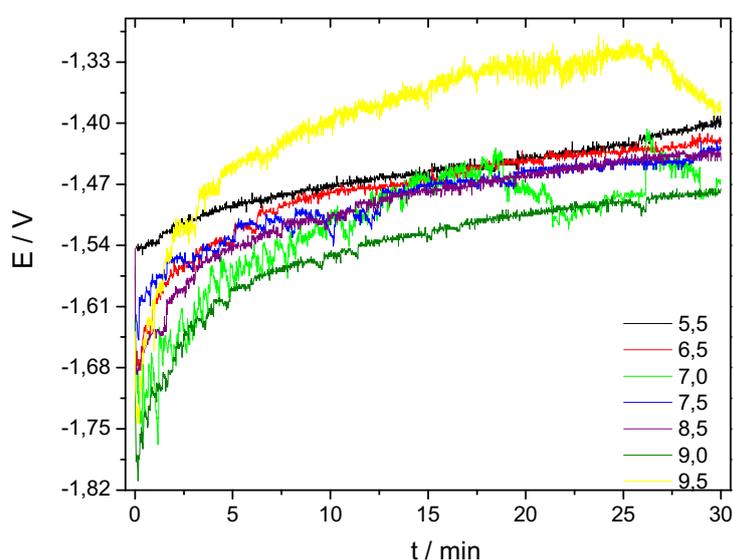


Figura 39 - Valores de potencial-tempo medidos durante a eletrodeposição a partir do banho de $\text{CoCl}_2 0,05 \text{ M} + \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 0,01 \text{ M} + \text{NH}_4\text{Cl} 1,68 \text{ M}$, com $I_{\text{cat}} = 28 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$, e pH do banho: 5,5-9,5.

Para uma corrente catódica de 20 mA aplicada durante 42 min observa-se a mesma tendência (**Fig. 40**). Os valores elevados de potencial negativos e as oscilações indicam a evolução de hidrogênio. A análise da composição desses depósitos foi estudada pela técnica de EDX, tendo sido detectado Co,

Pd, Cu e Zn, indicando que não houve cobertura total da superfície, ou o depósito era muito fino.

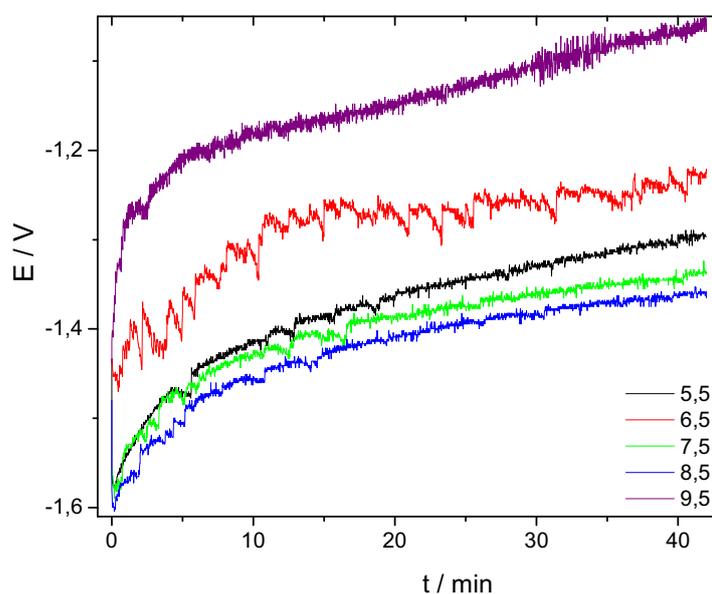


Figura 40 - Curvas de potencial-tempo registrados durante a eletrólise do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 20$ mA, $t = 42$ min, e pH: 5,5-9,5.

IV.4.2. Caracterização Física das Ligas de Cobalto + Paládio

A caracterização estrutural para as ligas Co-Pd foi realizada utilizando-se as mesmas técnicas mencionadas para a análise do cobalto com o objetivo de verificar o efeito do pH do banho na microestrutura do depósito. Desta maneira na **figura 41** são mostradas as micrografias para as ligas Co-Pd obtidas a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH entre 5,5 a 9,5, com corrente catódica de 28 mA, com o tempo de 30 minutos. Aqui também se torna muito evidente a modificação da morfologia da superfície do eletrodo de latão com o depósito de um filme no eletrodo. Essa morfologia dos depósitos difere significativamente conforme se altera o valor do

pH do banho. É possível observar também que em todos os casos houve um recobrimento bem acentuado da superfície do latão assim como a presença de relevo evidenciando um crescimento tridimensional do depósito. Nas imagens obtidas por SEM (**Fig. 43**) é possível observar e discutir mais detalhadamente a morfologia dos grãos obtidos nos depósitos realizados em diferentes valores de pH do banho.



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

(f)

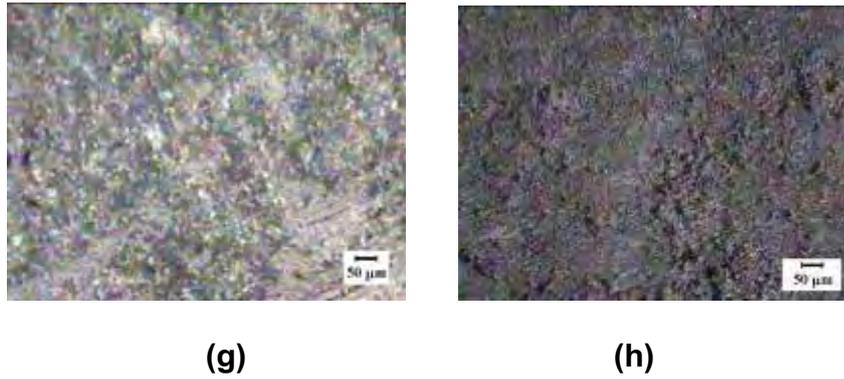
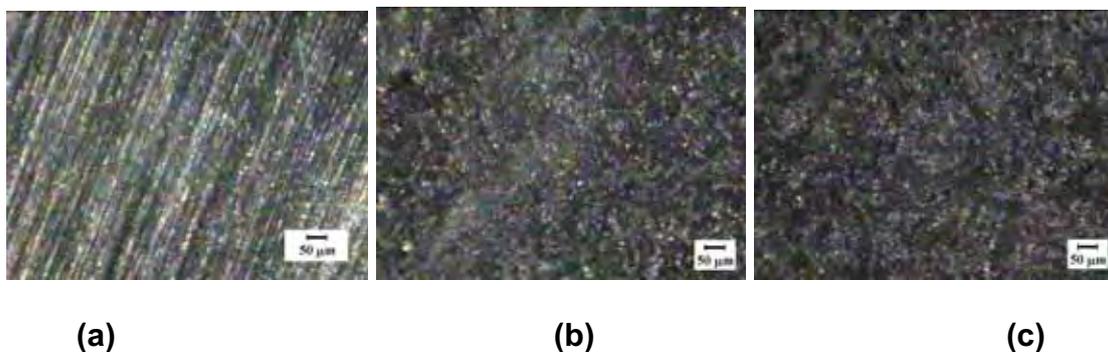


Figura 41 - Microscopia óptica do depósito obtido a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -28$ mA, $t = 30$ min, amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,0 (e) 7,5 (f) 8,5(g) 9,0 (h) 9,5.

Na **figura 42** encontram-se as micrografias para depósitos de Co-Pd obtidos aplicando corrente catódica de 20 mA durante 42 minutos a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH entre 5,5 a 9,5. Assim como no caso anterior, não foi possível definir a morfologia dos depósitos utilizando-se a técnica de microscopia óptica, mas que será analisada em detalhes na **figura 44** que mostra as micrografias obtidas por SEM para este conjunto de amostras.





(d)

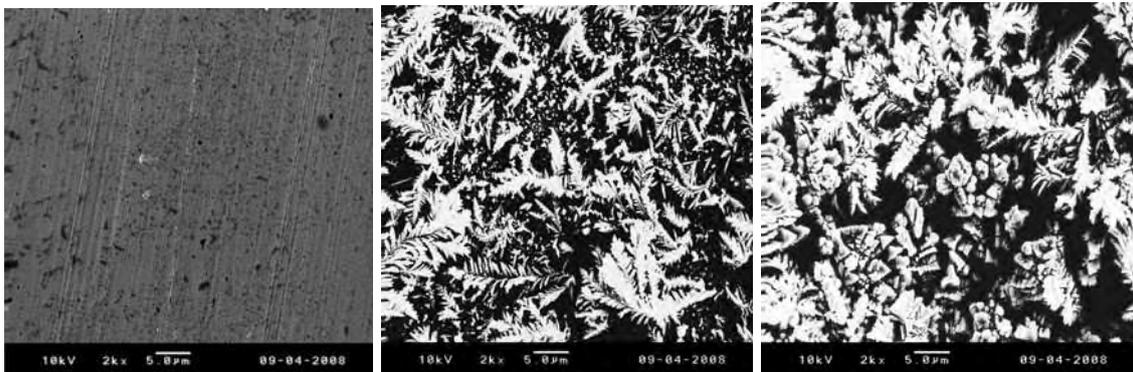
(e)

(f)

Figura 42 - Microscopia óptica do depósito obtido a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I = -20$ mA, $t = 42$ min, amplificação de 180x, (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5 (c) 6,5 (d) 7,5 (e) 8,5 (f) 9,5.

A **figura 43** apresenta as micrografias SEM dos depósitos obtidos a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, numa eletrólise aplicando corrente catódica de 28 mA, durante 30 minutos, variando o pH de 5,5 a 9,5. A **figura 43a** mostra a superfície do eletrodo de trabalho antes da eletrodeposição e as demais após as deposições. A **figura 43b** mostra a morfologia do depósito obtido em pH 5,5 com uma microestrutura caracteristicamente dendrítica onde é possível visualizar o substrato e a presença de grãos de diferentes tamanhos. Na **figura 43c** para o depósito em pH 6,5 ainda permanece a morfologia dendrítica mas com um recobrimento do substrato pelo depósito maior que no caso anterior. A **figura 43d** mostra a morfologia do depósito em pH 7,0 onde é possível observar que a diminuição da característica dendrítica o aparecimento de uma morfologia granular. Na **figura 43e**, o depósito em pH 7,5 tem uma morfologia similar ao de pH 7,0 onde predomina a morfologia granular. A **figura 43f** para o depósito obtido em pH 8,5 observa-se uma morfologia semelhante à de agulhas. Na **figura 43g**, para o depósito em pH 9,0 a morfologia é semelhante à de agulhas muito

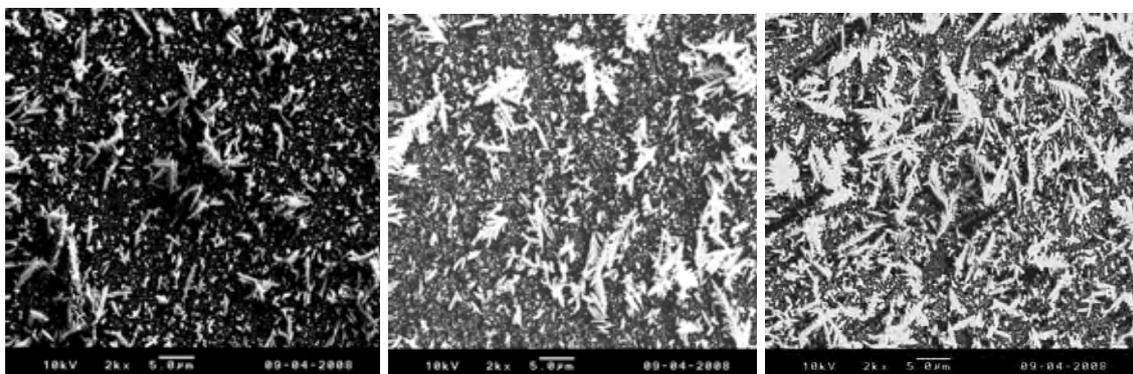
próximas umas das outras. Já para a micrografia da **figura 43h**, obtida para o depósito em pH 9,5, a morfologia mudou completamente, sendo agora do tipo couve-flor. Este comportamento já foi observado anteriormente por Noce et. al. [2-3,79] para ligas Pd-Co com composição na faixa de Pd₈₀Co₂₀ onde os autores verificaram que a morfologia dos depósitos é significativamente influenciada pelo pH do banho na faixa de 5,5 a 9,5, assim como o tamanho dos grãos e as propriedades magnéticas dessas ligas como coercividade e quadratura.



(a)

(b)

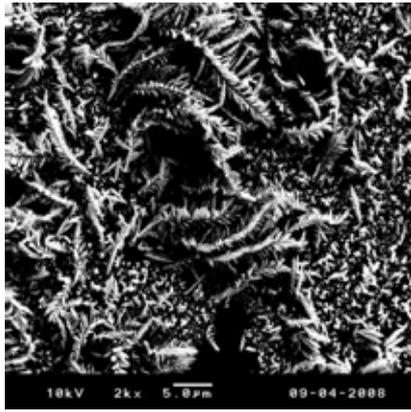
(c)



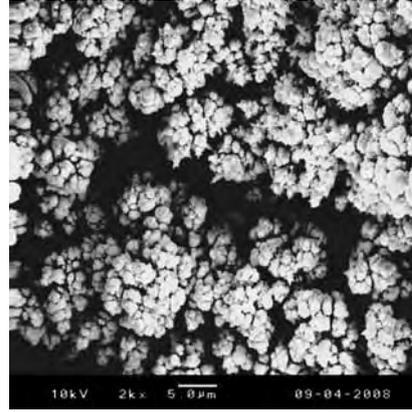
(d)

(e)

(f)



(g)



(h)

Figura 43 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Co-Pd a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, $t = 30$ min, amplificação de 2000 x: (a) substrato; e nos diversos valores de pH do banho: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,0; (e) 7,5; (f) 8,5; (g) 9,0; (h) 9,5.

As micrografias apresentadas na **figura 44** foram obtidas após a eletrodeposição com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, aplicando uma corrente catódica controlada de 20 mA, com o tempo de 42 minutos, variando o pH do banho de 5,5 a 9,5. Verificou-se que a morfologia dos depósitos muda de uma microestrutura dendrítica nos banhos com pH 5,5 e 6,5 para depósitos do tipo couve-flor em pH 9,5. Nos valores intermediários de pH 7,5 e 8,5 observa-se a diminuição do caráter dendrítico para assemelhar-se ao de agulhas. Não foi estimado o tamanho médio dos grãos desses depósitos em geral, mas pode-se observar que os depósitos sofrem influência da densidade de corrente aplicada também em relação aos seus tamanhos. Comparando-se as micrografias das **figuras 43** e **44** evidencia-se esse comportamento, o qual é de grande importância quando se estuda as propriedades magnéticas desses materiais, uma vez que a coercividade é grandemente influenciada pelo tamanho do grão. Noce et al [79] trabalhando com ligas de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ estudaram o efeito da densidade de corrente catódica

nestas ligas, variando a mesma de 10 até 250 mA cm⁻². Os autores observaram que o tamanho de grão dessas ligas diminui com o aumento da densidade de corrente. Desta forma o tamanho de grão variou de 25 nm para uma densidade de corrente catódica de 10 mA cm⁻² para aproximadamente 11 nm com $i_{\text{cat}} = 250 \text{ mA cm}^{-2}$. Em adição, foi observado que a coercividade nestas ligas variou de 0,600 kOe com $i_{\text{cat}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ para 1,08 kOe para $i_{\text{cat}} = 250 \text{ mA cm}^{-2}$.

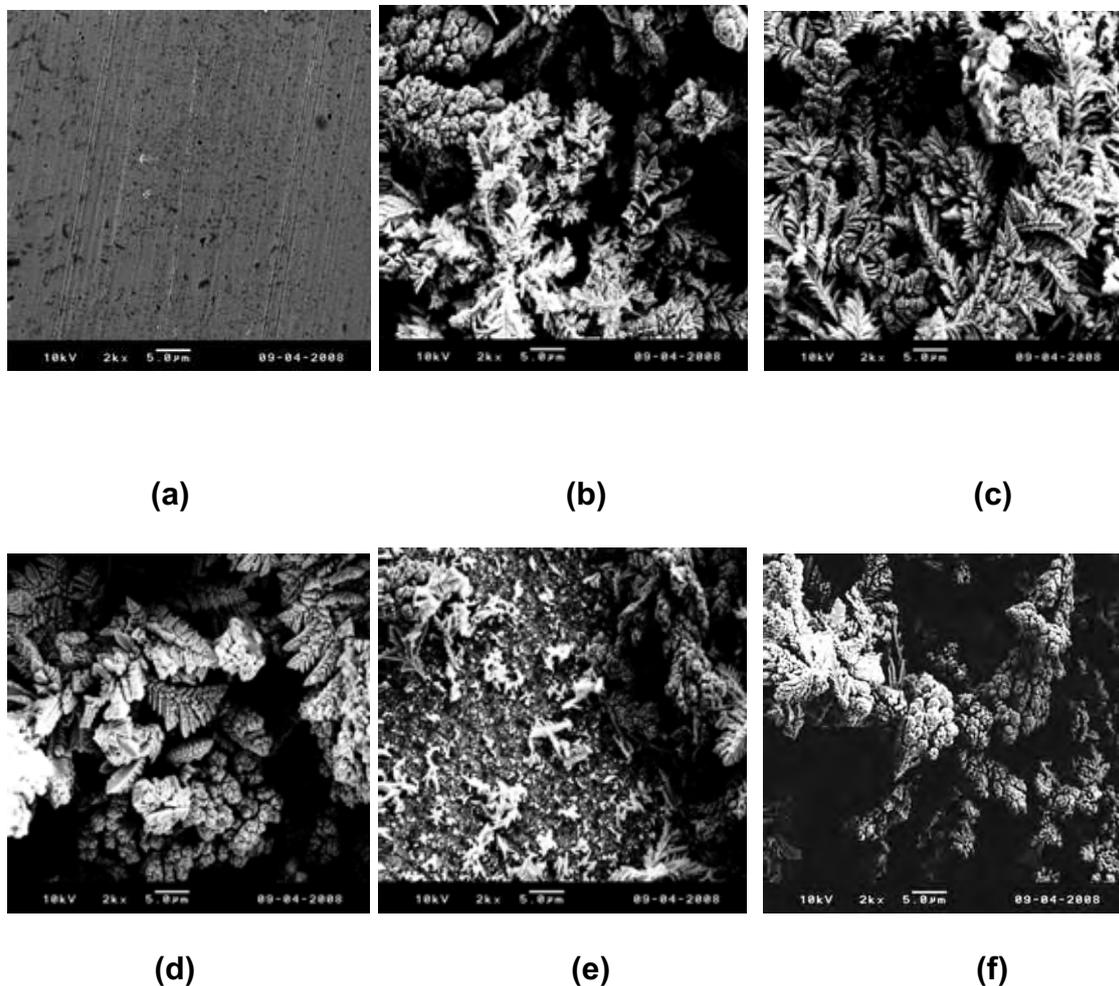
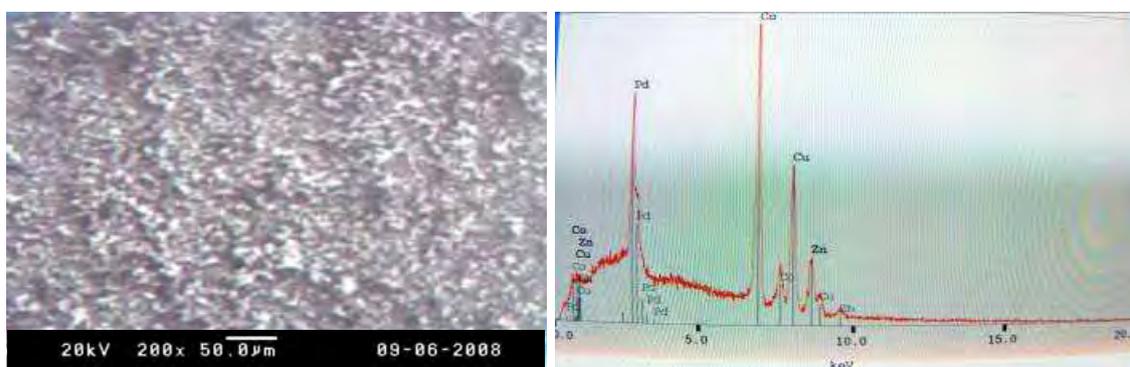


Figura 44 - Micrografias SEM da superfície dos eletrodepósitos de Co-Pd a partir do banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, com $i_{\text{cat}} = 20 \text{ mA}$, $t = 42 \text{ min}$, amplificação de 2000 x (a) substrato; e nos diversos valores de pH: (b) 5,5; (c) 6,5; (d) 7,5; (e) 8,5; (f) 9,5.

Na **figura 45** é mostrado o espectro de EDX da superfície dos eletrodos preparados com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, aplicando uma corrente catódica controlada de 28 mA, com o tempo de eletrodeposição de 30 minutos nas condições descritas nas **figuras 39b e 43b**, pH 5,5. A **figura 45a** apresenta a região onde foi obtido o EDX, na **figura 45b** tem-se o EDX, onde são observados picos característicos do Pd, Co e picos do latão (Cu e Zn) indicando que a superfície não está totalmente recoberta ou o filme é muito fino.



(a)

(b)

Figura 45 - Espectros de EDX dos depósitos preparados por eletrólise com $I_{\text{cat}} = 28$ mA, $t = 30$ min, com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, em pH 5,5. **(a)** região onde foi obtida o EDX, com resolução de 200 x. **(b)** EDX obtido para o filme de paládio.

Todos os espectros de EDX dos depósitos da liga, preparados a partir desse banho, foram similares e independentes dos valores do pH do banho, ou seja, todos mostram picos do substrato (**Fig. 45**). Também foi obtido EDX dos depósitos superfície dos eletrodos preparados com o banho de CoCl_2 0,05 M +

obtidos com corrente catódica controlada de 20 mA e tempo de eletrodeposição de 42 minutos, sendo observado os mesmos picos correspondentes aos mesmos elementos.

A difração de raios X é o método mais comum para investigação da estrutura de um depósito. Este método permite a determinação dos parâmetros da rede e identificação das diferentes fases presentes.

Foram obtidos difratogramas de raios X para a liga de cobalto + paládio preparada com o banho de CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M, pH 5,5 depositado sobre o substrato (latão) numa eletrólise com corrente catódica controlada de 28 mA, no tempo de eletrodeposição de 30 minutos.

A **figura 46** ilustra o difratograma de raios X (DRX) obtido com as mesmas condições citadas para o substrato, realizados para o depósito da liga Co-Pd.

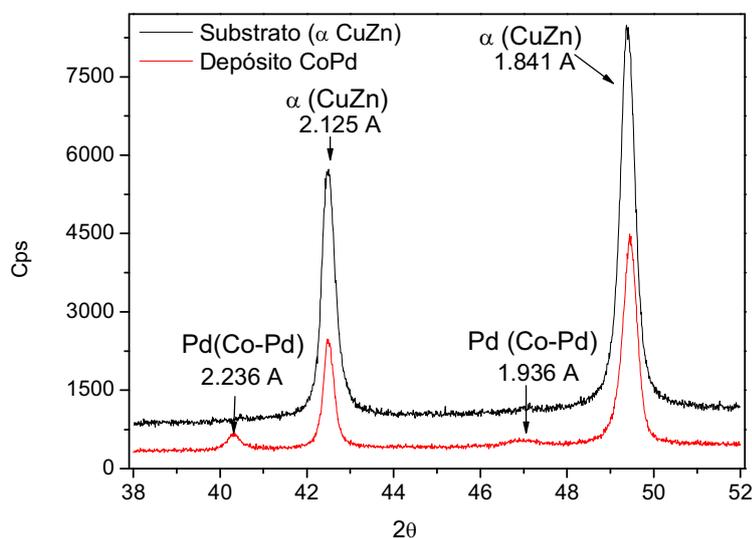


Figura 46 - Difratogramas de raios-X para a liga de cobalto + paládio CoCl_2 0,05 M + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,01 M + NH_4Cl 1,68 M] sobre o substrato de latão. $I = -28 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$, em pH 5,5, obtidos: 2θ de 38 a 52° , passo de 0,01 s e tempo por passo 15s.

Observam-se os picos referentes ao substrato (CuZn) bem definidos e os picos referentes ao Pd puro. O fato de o difratograma não apresentar os picos referente ao cobalto puro indica que o cobalto está dissolvido no paládio com um pequeno deslocamento dos picos para valores maiores de 2θ e conseqüente valores de d menores, uma vez que o Co possui um raio atômico menor que o Pd ($d_{Pd} = 2,2403 \text{ \AA}$ vs. $2,236 \text{ \AA}$ e $d_{Pd} = 1,941 \text{ \AA}$ vs $1,936 \text{ \AA}$ para o depósito). Desta forma o que existe é na verdade a formação de uma solução sólida substitucional, onde átomos de Pd foram substituídos por átomos de Co na rede cristalina deste material. Este fato está em concordância com o diagrama de fases do sistema Co-Pd [80], que mostra que os elementos são solúveis entre si em toda a faixa de composição. Através da lei de Vegard foi calculada a composição da lida de Co-Pd sendo 13 % de Co e 87 % de Pd.

V. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

Depósitos de Cobalto:

A deposição do cobalto foi observada a partir da solução com íons de cobalto mais eletrólito de suporte por voltametria linear, voltametria cíclica, transientes potencioestáticos e eletrólise a corrente controlada. Pela voltametria cíclica varrendo em direção de potenciais positivos, observou-se que o cobalto se oxida antes do cobre.

Nas eletrodeposições de cobalto com corrente controlada não foi possível detectar os elementos do substrato por EDX, indicando um depósito compacto com alguns micrometros de espessura. Nos difratogramas de raios X foram detectados os picos de α CuZn, α Co e α Co₂O₄. A presença de óxido de cobalto é natural de ser observada, uma vez que a faixa de pH do banho utilizada foi de 5,5 a 9,5, que favorece a formação deste tipo de composto.

A morfologia dos depósitos de cobalto mostrou pequena variação com o pH do banho utilizado. Em geral pode-se dizer que na faixa de pH estudado a morfologia dos depósitos assemelha-se mais a do tipo couve-flor.

Depósitos de Paládio:

A deposição de paládio foi realizada com a solução de íons de paládio e observada a partir das técnicas de voltametria linear, voltametria cíclica, transientes potencioestáticos e eletrólise a corrente controlada. Pela voltametria cíclica varrendo até -0,90 V e pausando por 60 s para depositar Pd e em

seguida varrendo para potenciais positivos nota-se que o Pd oxida-se juntamente com o cobre.

Nas deposições de paládio a corrente controlada com $I_{cat} = 28$ mA foram detectados Pd, Cu e Zn por EDX, indicando a formação de um depósito mais fino e/ou menos compacto. Com a mesma carga com corrente catódica de 20 mA foi detectado somente Pd, indicando um filme mais espesso. Nos difratogramas de raios X foram obtidos os picos para α CuZn e Pd puro.

A morfologia dos filmes de paládio mostrou uma dependência do pH do banho e da corrente aplicada. Para corrente catódica de 28 mA a morfologia do paládio em pH 5,5 tem uma característica dendrítica, em 6,5 os dendritos estão agrupados, em 7,0 e 7,5 juntamente com os dendritos tem-se uma formação de grão, em 8,5 e 9,5 os dendritos estão ainda mais unidos. Em corrente catódica de 20 mA a morfologia do Pd em pH mais ácidos é inicialmente do tipo dendrítica passando para granular com o aumento do pH da solução.

Liga de Cobalto e Paládio:

Os depósitos da liga de cobalto-paládio foram obtidos com os banhos que continham íons de cobalto e paládio e analisados pelas técnicas de voltametria linear, voltametria cíclica, transientes potencioestáticos e eletrólise a corrente controlada.

Nas deposições da liga de Co-Pd com corrente controlada, foram observados os picos relacionados ao Co e Pd juntamente com os do substrato Cu-Zn por EDX, indicando a formação de um depósito mais fino e/ou menos compacto. Nos difratogramas de raios X foram obtidos os picos de α CuZn e

Pd, indicando a formação de uma solução sólida substitucional, onde todo o cobalto está dissolvido na matriz de Pd.

A morfologia da liga Co-Pd mostrou forte dependência do pH do banho. Para a liga de Co-Pd a morfologia muda de dendrítica (pH mais baixos, 5,5 e 6,5) para uma do tipo couve-flor em pH 9,5 como observado pelas micrografias SEM.

Referências

- 1 SILVA, M. C. V. **Estudo da cinética da eletrodeposição de multicamadas de filmes finos e da caracterização física e eletroquímica**. 2002. 143 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- 2 NOCE, R. D. **Caracterização de ligas de cobalto com propriedades magnéticas obtidas por eletrodeposição**. 2005. 119 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 3 NOCE, R. D.; BARELLI, N.; CORNEJO, D. R.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. Effect of the bath pH on the electrodeposition of nanocrystalline CoPd alloys and their magnetic properties. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 306, p. 199-203, 2006.
- 4 CORNEJO, D. R.; NOCE, R. D.; PEIXOTO, T. R. F.; BARELLI, N.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. First order reversal curve analysis, of nanocrystalline Pd₈₀Co₂₀ alloy films. **J. Alloys Comp.**, v. 479, p. 43-48, 2009.
- 5 BRENER, A. General survey, principles, and alloys of copper and silver. In: _____. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press, 1963. v. 2.
- 6 BRENER, A. Practical and specific information. In: _____. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press, 1963. v. 2.
- 7 DURNEY, L. J. (Ed.). **Electroplating engineering handbook**. 4th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984.
- 8 CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; BROGGI, R. L.; OLIVEIRA, G. M. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films. **J. Electroanal. Chem.**, v. 578, p. 151–158, 2005.
- 9 IRVING, H.; WILLIAMS, R. J. P. The stability of transition metal complexes. **J. Chem. Soc.**, p 3192-3210, 1953.
- 10 HORKANS, J. On the role of buffers and anions in nickel iron electrodeposition. **J. Electrochem. Soc.**, v.126, p. 1861-1867, 1979.
- 11 YIN, K. M.; LIN, B. T. Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel. **Surf. Coat. Technol.**, v. 78, p.205-210, 1996.

12 KONGSTEIN, O. E.; HAARBERG, G. M.; THONSTAD, J. Current efficiency and kinetics of cobalt electrodeposition in acid chloride solutions. Part I: The influence of current density, pH and temperature. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, p. 669-674, 2007.

13 KONGSTEIN, O. E.; HAARGER, G. M.; THONSTAD, J. Current efficiency and kinetics of cobalt electrodeposition in acid chloride solutions. Part II: the influence of chloride and sulphate concentrations. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, p. 675-680, 2007.

14 SANTOS, J. S.; MATOS, R.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 644-649, 2007.

15 TAKATA, F. M.; SUMODJO, P. T. A. Electrodeposition of magnetic CoPd thin films: influence of plating condition. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 6089-6096, 2007.

16 BENEDETTI, A. V. **Contribuição ao estudo eletroquímico do cobre e de suas ligas com alumínio + prata em solução aquosa de NaCl 0,5 mol dm⁻³ + HCl 10⁻³ mol dm⁻³**. 1994. 291 f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1994.

17 AMBROSE, J.; BARRADAS, R. G.; SHOESMITH, D. W. Rotating copper disk electrode studies of the mechanism of the dissolution-passivation step on copper in alkaline solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 47, p. 65-80, 1973.

18 BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M.; JUKIC, A. A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 4, p. B146-B151, 2001.

19 BERTOCCI, U. An EQMB examination of Cu surface oxides in borate buffer, **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 1831-1841, 2004.

20 BROOD, R. J.; LEGER, V. E. In: BARD, A. J. (Ed.). **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. New York: Marcel Dekker, 1976. v. 5, cap. 1.

21 POWERS, R. W.; BREITER, M. W. The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 116, p. 719-729, 1969.

22 BOCKRIS, J. O'M.; NAGY, Z.; DAMJANOVIC, A. On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 119, n. 3, p. 285-295, 1972.

23 CHANG, Y. C.; PRENTICE, G. A model for the anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte. **J. Electrochem. Soc.**, v. 131, n. 7, p. 1465-1467, 1984.

- 24 MCKUBRE, M. C. H.; MACDONALD, D. D. The dissolution and passivation of zinc in concentrated aqueous hydroxide. **J. Electrochem. Soc.**, v. 128, n. 3, p. 524-530, 1981.
- 25 SHAN, X.; REN, D.; SCHOLL, P.; PRENTICE, G. Coulometric and ellipsometric measurements of passive film thickness on zinc electrodes in KOH solution. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 12, p. 3594-3598, 1989.
- 26 CABOT, P. L.; CORTÉS, M.; CENTELLAS, F. A.; GARRIDO, J. A.; PÉREZ, E. Potentiodynamic passivation of zinc in aqueous KOH solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 201, p. 85-100, 1986.
- 27 HUGOT-LE GOFF, A.; JOIRET, S.; SAIDANI, B.; WIART, R. In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 263, p. 127-135, 1989.
- 28 CACHET, C.; SAIDANI, B.; WIART, R. The behavior of zinc electrode in alkaline electrolytes I. A kinetic analysis of cathodic deposition. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, n. 3, p. 678-687, 1991.
- 29 ABD EL AAL, E. E. Effect of Cl⁻ anions on zinc passivity in borate solutions. **Corros. Sci.**, v. 42, p. 1-16, 2000.
- 30 MORALES, J.; ESPARZA, P.; FERNANDEZ, G. T.; GONZALEZ, S.; GARCIA, J. E.; CACERES, J.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β and $\alpha+\beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride –I. Electrochemical data. **Corros. Sci.**, v. 37, p. 211-229, 1995.
- 31 ISMAIL, K. M.; EL-EGAMY, S. S.; ABDEL-FATAH, M. Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions. **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, p. 663-670, 2001.
- 32 DAVID, H. L. **Estudo eletroquímico das ligas Cu-7,8%Al, Cu-13,2%Zn e Cu-14,9%Zn-7,6%Al em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹**. 1998. 170 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.
- 33 MORALES, J.; ESPARZA, P.; FERNANDEZ, G. T.; GONZALEZ, S.; GARCIA, J. E.; CACERES, J.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. A comparative study on the passivation and localized corrosion of α - and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride - II. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy data. **Corros. Sci.**, v. 37, p.231-239, 1995.
- 34 CROUSIER, J.; PARDESSUS, L.; CROUSIER, J-P. Voltammetry study of copper in chloride solution. **Electrochim. Acta**, v. 33, p. 1039-1042, 1988.

- 35 REFAEY, S. A. M.; ABD EL MALAK, A. M.; ABDEL-FATAH, A. T. M.; TAHA, F. Corrosion and inhibition of Cu-Zn alloys in NaCl solution by using permanganate and phosphate anions. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 2, p. 563-571, 2007.
- 36 REFAEY, S. A. M.; ABD EL MALAK, A. M.; TAHA, F.; ABDEL-FATAH, A. T. M. Corrosion and inhibition of Cu-Zn alloys in acidic solutions by using isatin. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 3, p. 167-176, 2008.
- 37 SOTO, E.; ARCE, M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZÁLES, I. Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. **Electrochim. Acta**, v. 41, p. 2647-2655, 1996.
- 38 ARCE, E. M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; ROMERO-ROMO, M.; SCHARIFKER, B. R. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 4736-4745, 2005.
- 39 PALOMAR-PARDAVÉ, M.; SCHARIFKER, B. R.; ARCE, E. M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 4736-4745, 2005.
- 40 BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard potentials in aqueous solution**. New York : Marcel Dekker, 1979.
- 41 GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 4719-4732, 2004.
- 42 CUI, S.; JING, P.; TSEUNG, A. C. J. Electrodeposition of cobalt from aqueous chloride solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, p. 3418-3423, 1990.
- 43 AZIZI, A.; DINIA, A.; FELLOUSSIA, M. L.; MÉNY, C.; SAHARI, A.; SCHMERBER, G. Growth and properties of electrodeposited cobalt films on Pt/Si(1 0 0) surface. **Appl. Surf. Sci.**, v. 228, p. 320-325, 2004.
- 44 KAKUNO, E. M.; MOSCA, D. H.; MAZZARO, I.; MATTOSO, N.; SHEINER, W. H.; GOMES, M. A. B. J. Structure, composition, and morphology of electrodeposited $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, p. 3222-3226, 1997.
- 45 NAKANO, H.; NAKAHARA, K.; KAWANO, S.; OUE, S.; AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H. Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt. **J. Appl. Electrochem.**, v. 142, n. 32, p. 43-48, 2002.
- 46 OHBA, M.; PANOSSIAN, Z.; CAMARGO, P. A study on cobalt electrodeposition onto a carbon steel electrode. **Trans. Inst. Met. Finishing**, v. 83, n. 4, p.199-204, 2005.

- 47 BHUIYAN, M. S.; TAYLOR, B. J.; PARANTHAMAN, M.; THOMPSON, J. R.; SINCLAIR, J. W. Microstructure and magnetic properties of electrodeposited cobalt films. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p. 1644-1649, 2008.
- 48 FLIS-KABULSKA, I. Electrodeposition of cobalt on gold during voltammetric cycling. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, p. 131-137, 2006.
- 49 SCARANI, V.; DOUDIN, B.; ANSERMET, J. P. J. The microstructure of electrodeposited cobalt-based nanowires and its effect on their magnetic and transport properties. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 205, n. 2-3, p. 241-248, 1999.
- 50 VALIZADEH, S.; GEORGE, J. M.; LEISNER, P. Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 865-874, 2001.
- 51 YANG, P.; AN, M.; SU, C.; WANG, F. Fabrication of cobalt nanowires from mixture of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and ethylene glycol using porous anodic alumina template. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 763-767, 2008.
- 52 BERA, D.; KUIRY, S. C.; SEAL, S. Kinetics and growth mechanism of electrodeposited palladium nanocrystallites. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 2, p. 556-562, 2004.
- 53 Le PENVEN, R.; LEVASON, W.; PLETCHER, D. Studies of the electrodeposition of palladium from baths based on $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ salts. I $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. **J. Appl. Electrochem.**, v. 20, p.399-404, 1990.
- 54 Le PENVEN, R.; LEVASON, W.; PLETCHER, D. Studies of palladium electrodeposition from baths based on $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$. Part II: $\text{X}=\text{Br}$ and $\text{X}=\text{NO}_2$. **J. Appl. Electrochem.**, v. 20, p.421-424, 1992.
- 55 HOYER, R.; KIBLER, L. A.; KOLB, D. M. The initial stages of palladium deposition onto Pt(111). **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 63-72, 2003.
- 56 TSVENTARYI, E. G.; KRAVTSOV, V. I.; KURTOVA, O. Yu. Kinetics and mechanism of palladium electrodeposition from alkaline solutions of palladium(II) bisethylenediamine complexes. **Russ. J. Electrochem.**, v. 39, n. 3, p. 215-222, 2003.
- 57 QUAYUM, M. E.; YE, S.; UOSAKI, K. Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(111) electrode. **J. Electroanal. Chem.**, v. 520, p.126-132, 2002.
- 58 LEE, J-W.; JU, J-B.; KIM, J-D. Electrodeposition of palladium on the copper lead frame: Electrode reaction characteristics and the effects of primary additives. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 24, n. 6, p. 960-964, 2007.

- 59 MOURATO, A.; CORREIA, J. P.; SIEGENTHALER, H.; ABRANTES, L. M. Palladium electrodeposition on polyaniline films. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 664-672, 2007.
- 60 PISAREVSKAYA, E. YU.; ALPATOVA, N. M. Palladium deposition features on poly-o-phenylenediamine film. **Russ. J. Electrochem.**, v. 44, n. 8, p. 962-966, 2008.
- 61 FRYDRYCHEWICZ, A.; BIEUNSKI, A.T. Pd electrodeposited from membrane-separated thin layer cell. **J. Solid State Electrochem.**, v. 12, p. 1085-1091, 2008.
- 62 SONG, Y-J.; KIM, J-Y.; PARK, K-W. Synthesis of Pd dendritic nanowires by electrochemical deposition. **Cryst. Growth Res.**, v. 9, n. 1, p. 505-507, 2009.
- 63 ZANGARI, G.; BOZZINI, B.; CAVALLOTTI, P. L.; FONTANA, G.; MAISTO, P. G.; TERRENZIO, E. Coercivity and microstructure in Co-Pt and Co-Pd thin films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 133, n. 1-3, p. 511-515, 1994.
- 64 HU, H. N.; CHEN, H. Y.; YU, S. Y.; CHEN, L. J.; CHEN, J. L.; WU, G. H. Fabrication a magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ composite nanowire. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 299, n. 1, p. 170-175, 2006.
- 65 GAN'SHINA, E.; GUSCHIN, V.; ROMANOV, I.; SKOBELEV, A.; TSELEV, A. Co-Pd alloy films for magneto-optical recording. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 193, n. 1-3, p. 174-176, 1999.
- 66 GONTARZ, R.; SMARDZ, L.; SZYMANSKI, B.; JUZIKIS, P. Magnetic properties of electrolytic Co-Pd alloy films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 120, n. 1-3, p. 278-280, 1993.
- 67 COMSTOCK, R. L. **Introduction to magnetism and magnetic recording**. New York: John Wiley & Sons, 1999. cap. 8, p. 420.
- 68 BOCKRIS, J. O' M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry**. New York: Plenum, 1973. p. 1238.
- 69 FLETCHER, S. Some new formulae aplicable to electrochemical nucleation/growth/collision. **Electrochim. Acta**, v. 28, p. 923, 1983.
- 70 FLETCHER, S.; HALLIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. **J. Electroanal. Chem.**, v.159, p. 267-285, 1983.
- 71 PRADHAN, N.; SUBBAIAH, T.; DAS, S. C. Effect of zinc on electrocrystalization of cobalt. **J. Appl. Electrochem.**, v. 27, p. 713-719, 1997.
- 72 MATSUSHIMA, J. T.;TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 1960-1966, 2006.

73 VICENZO, A.; CAVALLOTTI, P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. **Electrochim. Acta.**, v. 49, p. 4079-4089, 2004.

74 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. **Stability constants of metal-ion complexes**. London: Chemical Society, 1971. (Special Publication, n. 17).

75 WAN, J.; STOYANOV, S.; HUANG, Y.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.; SKUMRYEV, V.; WELLER, D. Thickness dependence of coercivity in FePt/C multilayers. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 272-276, p. 625-1627, 2004.

76 LIM, B. C.; CHEN, J. S.; WANG, J. P. Thickness dependence of structural and magnetic properties of FePt films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 271, p. 159-164, 2004.

77 ARMSTRONG, R. D.; HARRISON, J. A. Two-dimensional nucleation in electrocrystallization. **J. Electrochem. Soc.**, v. 116, p. 328-331, 1969.

78 RANGARAJAN, S. K. Electrocrystallization: a stochastic theory of monolayer formation **J. Electroanal. Chem.**, v. 46, p. 119-123, 1973.

79 NOCE, R. D.; BARELLI, N.; MARQUES, R. F. C.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. Influence of residual stress and crystallite size on the magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline Pd-Co alloys. **Surf. Coat. Technol.**, v. 202, p. 107-113, 2007.

80 MASSALSKI, T. B. **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Metals Park: ASM International, 1992. v. 2, p. 1222.