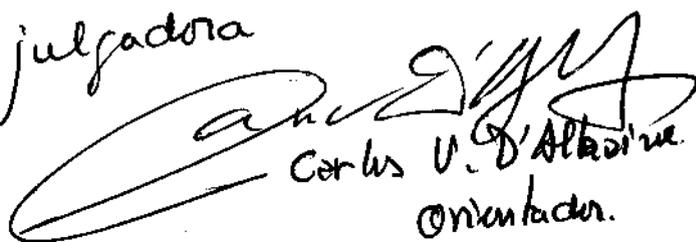


"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ELETRODEPÓSITO DE NÍQUEL PRÊTO"

Annette Gorenstein

Este exemplar corresponde à redação final da  
tese defendida pela aluna e aprovada pela  
comissão julgadora

  
Carlos V. D'Alkaine  
Orientador.

Tese de Doutorado defendida no  
Instituto de Física Gleb Wataghin,  
UNICAMP, em Maio/1986.  
Orientador: Dr. Carlos Ventura D'Alkaine.

À memória de Lúcio Gorenstein.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Carlos D'Alkaine, pela orientação, no sentido mais amplo do termo.

A Dra. Margarita Ballester Santos, pela ajuda neste trabalho, e por tudo mais.

Ao Dr. Milton Abramovich, pela orientação inicial e pelo suporte.

A João Roberto Moro, por tudo.

Aos técnicos Airton Lourenço e Luís Santiago, pela alta qualidade das várias contribuições dadas à este trabalho. A Maria Isabel e Carlos Piacenti, por outras épocas.

Aos colegas do grupo de Fotoeletroquímica, pelas discussões.

Ao grupo de cristalografia do IFGW/UNICAMP, em especial à Dra. Iris Torriani e à Dra. Márcia Fantini, pela difração de raio-X.

Ao Dr. Waldemar Monteiro, do IPEN, pela utilização do Microscópio Eletrônico de Transmissão, e pelas discussões.

Ao Dr. Wolfgang Losch, pela análise no Espectrometro Auger.

A Regina Covizzi e Márcia Eleutério, pelos serviços de secretaria.

A Rosa, pela datilografia.

Ao Marcos, pelo xerox.

A FAPESP e FINEP, pelo apoio financeiro.

Ao Cláudio, pela paciência.

## Resumo

Este trabalho é uma contribuição ao estudo da superfície seletiva eletrodepositada conhecida como níquel preto. São discutidas as reações químicas/eletroquímicas envolvidas no processo de formação do filme. A voltametria de dissolução anódica de codepósitos metálicos de níquel e zinco é também apresentada. A caracterização química e microestrutural foi obtida através de técnicas de Espectroscopia Auger, difração de raio-x e microscopia eletrônica de transmissão associada à difração de elétrons.

O filme eletrodepositado contém Ni, Zn, S e possivelmente oxigênio. A estrutura é inhomogênea, contendo partículas possivelmente metálicas. A seletividade espectral é associada ao caráter inhomogêneo do filme.

### Abstract

The black nickel electrodeposited selective surface is studied in this work. The chemical and electrochemical reactions involved in the film formation process are discussed. Anodic stripping voltametry of nickel-zinc codeposits are presented. The chemical and microstructural characterization were obtained by Auger Spectroscopy, X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy.

The electrodeposited film contains Ni, Zn, S and possibly O. The structure is inhomogeneous, containing metallic particles. The spectral selectivity is associated to the inhomogeneous structure of the film.

# ÍNDICE

Pág.

APRESENTAÇÃO .....	1
CAPÍTULO I	
I.1-Superfícies Seletivas.....	3
I.2-Alguns absorvedores Seletivos.....	7
I.3-Níquel preto-revisão dos principais trabalhos publicados.....	9
CAPÍTULO II	
II.1-Introdução.....	25
II.2-Experimental.....	26
II.3-O papel do Sulfato de Amônia.....	34
II.4-Oxidação e redução do Tiocianato de Sódio sobre eletrodos metálicos.....	38
II.5-Redução dos íons metálicos $Ni^{2+}$ e $Zn$ na presença de $NH_4$ e $SCN$ .....	51
II.6-Conclusões.....	59
CAPÍTULO III	
III.1-Introdução.....	61
III.2-Voltametria de dissolução anódica de codepósitos metálicos.....	67
III.2.1-Comentários Introdutórios à técnica de Voltametria de dissolução anódica.....	67
III.2.2-Voltametrias na própria solução de deposição.....	70
III.2.3-Voltametria de dissolução anódica-a técnica.....	75
III.2.4-Voltametria de dissolução anódica-eltrodepósitos de $Ni$ e $Zn$ .....	81
III.2.5-Voltametria de dissolução anódica-níquel preto.....	91
III.3-Conclusões.....	94
CAPÍTULO IV	
IV.1-Difração de Raio-X.....	98
IV.2-Espectroscopia Auger.....	105
IV.3-Microscopia Eletronica de Transmissão.....	108
IV.3.1-Introdução .....	108
IV.3.2-Preparação de amostras.....	114
IV.3.3-Resultados.....	116
IV.3.4-Conclusões .....	139
CAPÍTULO V	
Discussão e Conclusões.....	142
APENDICE 1 .....	158
REFERENCIAS.....	17

## APRESENTAÇÃO

Esta tese estuda a superfície seletiva conhecida como níquel preto. O níquel preto é um filme obtido por eletrodeposição em substrato metálico a partir de uma solução contendo principalmente íons de níquel, zinco e tiocianato. Utilizado originalmente como revestimento preto decorativo de peças, o níquel preto foi, já em 1955, apontado por Tabor<sup>(1)</sup> como possuindo propriedades de absorção-emissão adequadas à conversão térmica eficiente da energia solar. Devido à estas características, o níquel preto tem sido bastante estudado; as pesquisas foram, contudo, majoritariamente dirigidas no sentido de otimizar as propriedades seletivas do filme, variando-se as condições de eletrodeposição. O caráter destas pesquisas tem sido, portanto, largamente empírico.

Este trabalho tem por objetivo discutir as reações químicas/eletroquímicas envolvidas no processo de formação do filme e caracterizar este filme, na tentativa de determinar sua microestrutura e composição. Discute-se também os possíveis mecanismos físicos que dão origem à seletividade espectral do níquel preto.

No Capítulo I é definido o conceito de superfície seletiva e os principais parâmetros que determinam a seletividade; apresentam-se os principais tipos de superfícies seletivas e faz-se uma discussão sobre os trabalhos já desenvolvidos em níquel preto.

No Capítulo II são discutidas as reações que envolvem os componentes do banho de níquel preto, em particular a redução do tiocianato na presença e na ausência dos íons metálicos.

O Capítulo III é dedicado a codeposição metálica de Ni e Zn, que é analisada pela técnica de voltametria de dissolução anódica. Esta técnica é também aplicada, neste Capítulo, à análise do depósito de níquel preto.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos na caracterização dos filmes por difração de raio-X, espectroscopia Auger e microscopia eletrônica de transmissão.

O Capítulo V apresenta as conclusões gerais deste trabalho; para tanto, incluiu-se neste capítulo a apresentação das teorias de meio efetivo e discutiu-se a possível aplicação deste tipo de teoria aos filmes de níquel preto.

## CAPÍTULO I

### I.1. Superfícies Seletivas

Um coletor solar é um sistema que capta a energia incidente, proveniente do sol, e a transfere à um fluido de trabalho; existem, contudo, perdas neste processo.

Por perdas entende-se a transferência de calor por condução às diversas partes do coletor que não o fluido de trabalho; a transferência de calor, por convecção, entre a placa coletora e o meio ambiente; e a emissão de radiação pela placa coletora. Os processos de perdas por convecção e condução, assim como a relação entre perdas e rendimento do coletor não serão discutidas no presente trabalho: o livro de J. Duffie e W. Beckman<sup>(2)</sup> é uma boa referência sobre esse assunto.

A emissão de radiação pela placa coletora é função da temperatura de funcionamento do coletor e aumenta com o aumento desta temperatura. Superfícies seletivas são revestimentos da placa coletora que tem por objetivo diminuir a emissão de radiação, sem comprometer a absorção da radiação solar incidente. Deseja-se que esta placa tenha alta absorção de energia solar e baixa emissão de energia térmica. A figura I-1a mostra como é possível conciliar a exigência de alta absorção de energia incidente com a baixa emissão de energia térmica. Nesta figura apresentam-se dois espectros solares (AM0 - massa de ar zero, indicando o espectro solar fora da atmosfera terrestre e AM2 - massa de ar dois, indicando o espectro quando o sol está à 30° acima do horizonte, em dia claro). Além destes espectros, são apresentados os espectros de radiação térmica de corpo negro, para quatro diferentes temperatu

ras, na região de interesse da conversão fototérmica. O espectro da radiação solar incidente e os de emissão de radiação térmica, nestas temperaturas, praticamente não se sobrepõem.

Uma superfície seletiva ideal deve, portanto, ser capaz de absorver radiação na região de comprimentos de onda do espectro solar (0.3  $\mu\text{m}$  - 2.5  $\mu\text{m}$ ) e não emitir na região de comprimentos de onda maior que 2.5  $\mu\text{m}$ .

Os dois parâmetros mais utilizados para estimar a seletividade de uma amostra são a absorptância solar e a emitância hemisférica total.

Define-se a absorptância solar  $\alpha_s$  como:

$$\alpha_s(\theta, \dot{T}) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha(\lambda, \theta, T) \phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \phi(\lambda) d\lambda}$$

onde

$\theta$ : ângulos de incidência da radiação solar

$\dot{T}$  = temperatura da placa coletora

$\phi(\lambda)$  = irradiância solar espectral (figura 1-a)

$\lambda$  = comprimento de onda

$\alpha(\lambda, \theta, T)$  é a absorptância direcional espectral, definida como a razão entre a energia absorvida em cada comprimento de onda, em cada direção e a energia incidente, em cada comprimento de onda em cada direção. Se definirmos a emitância direcional espectral  $e(\lambda, \theta, T)$  como a razão entre a energia emitida em cada direção, em cada pelo corpo e a energia emitida na mesma direção, no mesmo comprimento de onda, por um corpo negro na mes-

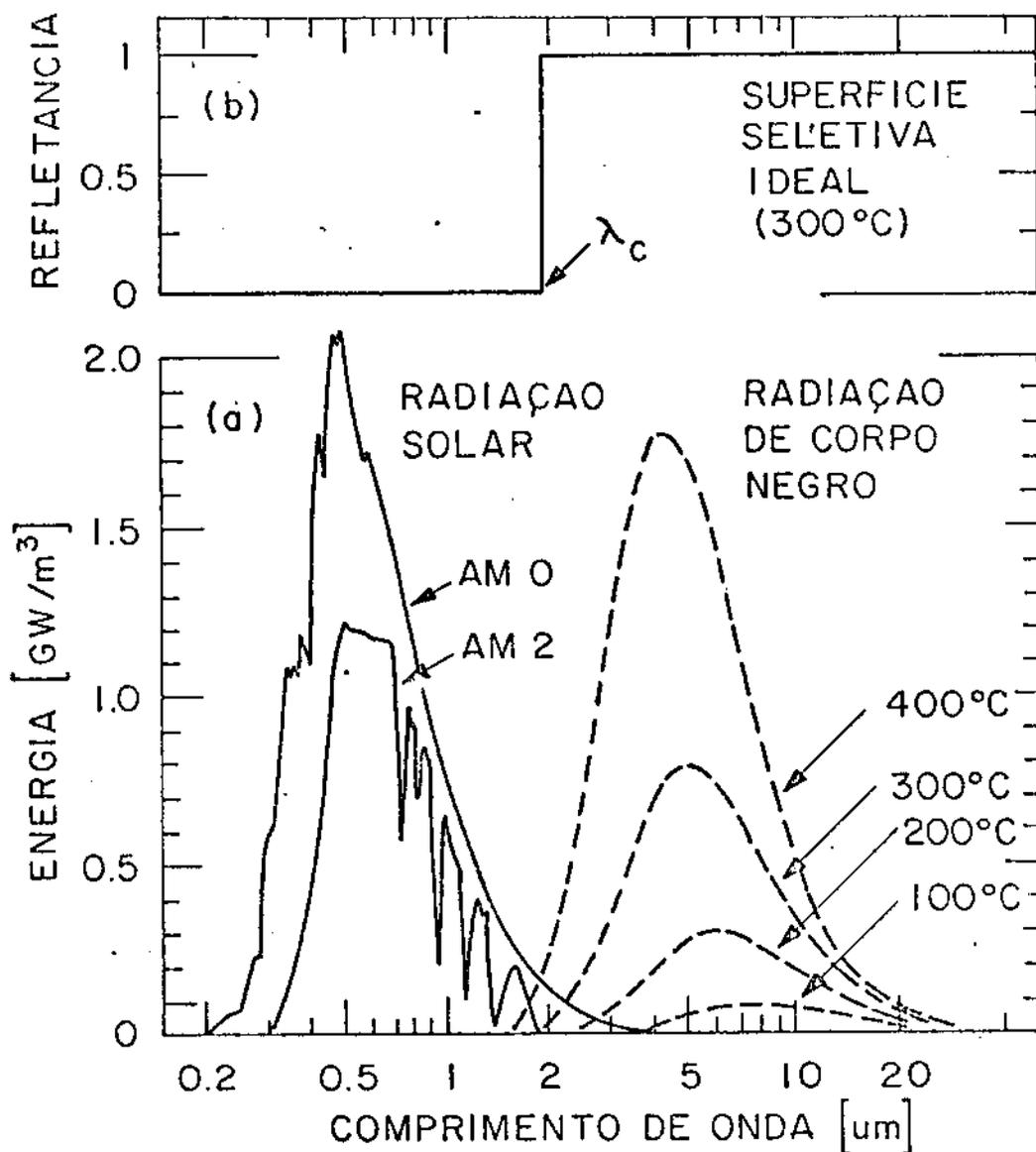


Figura I.1 - (a) Curva padrão da NASA/ASTM para a irradiância solar espectral extraterrestre (AM0) (ref. Thekaekara<sup>(5)</sup>) e espectro padrão ao nível do mar, para massa de ar 2 (AM2). As curvas pontilhadas indicam o espectro de Planck para quatro diferentes temperaturas da superfície.

(b) Refletância espectral de uma superfície seletiva absorvedora ideal.  $\lambda_c$  é o comprimento de onda de corte.

ma temperatura, temos, pela lei de Kirchoff, que:

$$\alpha(\lambda, \theta, T) = e(\lambda, \theta, T)$$

A emitância hemisférica  $e_H(T)$  total é definida como:

$$e_H(T) = \frac{1}{\sigma T^4} \int_0^\infty e_H(\lambda, T) W(\lambda, T) d\lambda$$

onde

$$e_H(\lambda, T) = 2 \int_0^{\pi/2} e(\lambda, \theta, T) \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (\text{emitância hemisférica espectral})$$

e

$$W(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 (\exp(C_2/\lambda T) - 1)} \quad (\text{radiação de corpo negro})$$

$$C_1 = 3,7415 \times 10^{-16} \text{ W.m}^2$$

$$C_2 = 1,4388 \times 10^{-2} \text{ K.m}$$

Se considerarmos corpos opacos, e definirmos a refletância  $R(\lambda, \theta, T)$  como a razão entre a energia refletida em cada comprimento de onda, em cada direção e a energia incidente em cada comprimento de onda em cada direção, podemos obter a absorptância (e portanto a emitância) a partir de medidas de refletância. Teríamos então:

$$\alpha(\lambda, \theta, T) = 1 - R(\lambda, \theta, T) = e(\lambda, \theta, T)$$

$$\alpha_s(\theta, T) = \frac{\int_0^{\infty} (1-R(\lambda, \theta, T)) \phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \phi(\lambda) d\lambda}$$

$$e_H(T) = \frac{1}{\sigma T^4} \int_0^{\infty} e(\lambda, T) W(\lambda, T) d\lambda$$

onde

$$e(\lambda, T) = 2 \int_0^{\pi/2} (1-R(\lambda, \theta, T)) \cos\theta \sin\theta d\theta$$

As definições correlatas aos parâmetros acima discutidos bem como métodos de medida podem ser encontrados nos livros de J. Duffie e W. Beckman<sup>(2)</sup>, R. Siegel e J. Howell<sup>(3)</sup> e O.P. Agnihotri e B.K. Gupta<sup>(4)</sup>.

Uma superfície seletiva ideal deve ter absorptância espectral unitária na região de comprimentos de onda entre 0.3  $\mu\text{m}$  e 2.5  $\mu\text{m}$  e nula na região de comprimentos de onda maiores que 2.5  $\mu\text{m}$ . Em termos de refletância espectral deve ter o comportamento apresentado na figura 1b.

Uma boa superfície solar deve ter, portanto, alta  $\alpha_s$  e baixa  $e_H$ . O objetivo das pesquisas aplicadas em superfície seletiva é obter este comportamento, aliado às boas condições de durabilidade dos sistemas.

## 1.2. Alguns Absorvedores Solares Seletivos

A obtenção de propriedades radiativas específicas em superfícies especiais foi apontada como possível já no início do século (M.C. Fery<sup>(6)</sup>). Superfícies seletivas solares, com aplicações práticas foram construídas, contudo, apenas à partir

de 1955, quando foram apresentados os trabalhos de Tabor<sup>(1)</sup> e Gier e Dunkle<sup>(7)</sup>, na Primeira Conferência de Energia Solar, realizada em Tucson, Arizona. O interesse em sistemas solares foi moderado até a chamada crise do petróleo, em 1973, quando o número de publicações em superfícies seletivas passou a aumentar fortemente, tendo atingido seu pico em 1979 com 118 publicações.<sup>(8)</sup>

A pesquisa foi dirigida tanto ao desenvolvimento de superfícies seletivas ótimas, por diferentes técnicas, como à formulação de teorias básicas das propriedades óticas dos materiais desenvolvidos.

Uma detalhada revisão bibliográfica, abrangendo o período 1955-1981; foi publicada por G.A. Niklasson e C.G. Granqvist.<sup>(8)</sup>

Das centenas de superfícies seletivas investigadas, poucas atingiram aplicações comerciais; destacam-se entre elas, além do níquel preto, o cromo preto<sup>(9,10,11,12)</sup>, produzidos por eletrodeposição; alumínio anodizado pigmentado eletroliticamente com íons de Ni<sup>(13,14)</sup>; e a superfície seletiva conhecida como "Maxorb", produzida através de conversão química em folhas de níquel<sup>(15)</sup>. Estas superfícies seletivas tem absorptância solar na faixa 92 à 97% e emitância hemisférica na faixa 10-26%.

Alguns autores classificam as superfícies seletivas segundo o mecanismo físico a partir do qual é obtido a seletividade. Muitas vezes, este mecanismo é, contudo, desconhecido; outras vezes, mais de um mecanismo é relevante. Os modelos teóricos serão discutidos no Capítulo V. Apontamos aqui, entretanto, que grande parte das superfícies seletivas é obtida depositando-se em filme absorvedor na faixa solar e transparente na faixa

infravermelha, sobre substrato altamente refletor. A baixa emissividade do substrato, aliada à transparência do filme no infravermelho, é responsável pela baixa emissividade do conjunto; o filme é responsável pela alta absorvância na faixa solar.

Reproduzimos abaixo a tabela apresentada por A.P. Agnihotri<sup>(4)</sup>, mostrando diversos tipos de superfícies seletivas, obtidas com diferentes técnicas, com os valores de emitância, absorvância e temperaturas de estabilidade. (tabela I-1)

### I.3. Níquel Preto - Revisão dos Principais Trabalhos Publicados na Literatura

O níquel preto foi utilizado, originalmente, como revestimento protetivo/decorativo de peças; assim, muitos artigos encontrados na literatura discutem a eletrodeposição de níquel preto sem fazer referência às suas propriedades de seletividade; dentre estes trabalhos, destacam-se os de Serfass<sup>(55)</sup>, Samartsev<sup>(56)</sup>, Indira<sup>(57)</sup> e Rajagapolan<sup>(58)</sup>, onde foram discutidas as reações envolvidas na eletrodeposição de níquel preto, o mecanismo de formação do eletrodepósito e, por vezes, a composição e estrutura do filme eletrodepositado.

O artigo de Serfass<sup>(55)</sup> propõe uma teoria para a eletrodeposição de níquel preto baseada em considerações sobre as constantes de equilíbrio, valores de energia livre e potenciais-padrão das possíveis reações eletroquímicas envolvidas no proceso de eletrodeposição do níquel preto. Serfass atribue a cor preta do depósito ao sulfeto de níquel presente no filme; segundo ele, a deposição ã partir de um eletrólito contendo apenas ions de níquel e tiocianato dá origem, em baixas densidades de cor-

TABELA I-1

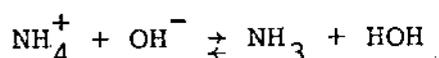
PROPRIEDADES DE VÁRIOS TIPOS DE ABSORVEDORES SELETIVOS

Material	Substrato	Técnica de fabricação	Absortância solar $\alpha_s$	Emitância térmica $\epsilon_T$ *	Temperatura de estabilidade	Referências
HFC	-	-	0.65	0.10	-	16
níquel preto	aço	eletrodepositado	0.88	0.10 (100)	320	17
níquel preto	aço com filme de Ni	eletrodepositado 2 camadas	0.96	0.07 (100)	280	18
níquel preto	aço com filme de Ni	eletrodepositado 3 camadas	0.91	0.14	-	19
níquel preto	zinco	eletrodepositado	0.94	0.09 (100)	200	20
níquel preto	aço inoxidável	eletrodepositado	0.84	0.18	230	21
cromo preto	aço com filme de Ni	eletrodepositado	0.96	0.11	300	9
cromo preto	folha de alumínio	eletrodepositado	0.96	0.023	-	10
CrO <sub>2</sub> Cu	-	pintura	0.92	0.30 (100)	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr	-	"sputtering" por RF	0.92	0.08 (100)	400	22
CuO	folha de alumínio	pirólise por spray	0.93	0.11	-	23
CuO	folha de alumínio	eletrodepositado	0.79	0.05	-	1
CuO	folha de alumínio	eletrodepositado	0.90	0.15	-	24
CuO/Cu	-	pintura	0.80	0.06	200	19
CuO/Ag/Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	pintura	0.90	0.10	400	25
CuO+Fe+Wt	-	pintura	0.92	0.13 (100)	150	19
CuO	cobre	eletrodeposição	0.91	0.05	210	21
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	aço	"electroless dip"	0.85	0.10	-	26
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	aço	aquecimento do aço em ar	0.88	0.12	-	24
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	aço	"sputtering"	0.80	0.2 (150)	350	27
CoO <sub>x</sub>	-	coeletrodeposição anódica	0.93	0.24 (260)	-	28
CoO <sub>x</sub>	-	eletrodeposição e aquecimento	0.87	0.07 (60)	-	29
WO <sub>3</sub>	níquel	"sputtering" por RF	0.93	0.07	400	29
WO <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	níquel	"sputtering" reativo por RF	0.93	0.09	400	29
Cu <sub>2</sub> S	cobre	conversão química	0.79	0.2 (200)	-	30
"zinco convertido"	zinco	conversão por cromato	0.79	0.07	-	31
"zinco convertido"	zinco	conversão por cloreto	0.93	0.08	-	31
ZnO	aço com filme de zinco	abrillanhamento químico e ataque químico	0.95	0.08	100	31
aço inox colorido	aço inox	conversão	0.93-0.62	0.10	-	32

Material	Substrato	Técnica de fabricação...	Absortância solar $\alpha_s$	Emitância térmica $\epsilon_T$ *	Temperatura de estabilidade	Referências
Alcoa 655	alumínio	conversão química	0.93	0.35	-	33
Si	prata	deposição química de vapor (CVD)	0.80	0.05 (100)	500	34
Si+0.5 um Ge	prata	CVD	0.892	0.0411	-	35
PbS	alumínio	evaporação à vácuo	0.94	-	-	36
PbS	alumínio	pirólise por spray	0.93	0.15	200	37
PbS	alumínio	evaporação à vácuo	0.94	-	-	37
carbeto de cromo	cobre	"sputtering" por RF	0.80	0.02	500	38
carbeto de cromo	cobre	"sputtering" por RF	0.85	0.05	500	38
silicato de cromo	cobre	"sputtering" por RF	0.76	0.02	600	38
PbS	alumínio	pintura	0.90	0.37	300	39
PbS	alumínio	pintura	0.96	0.75	300	40
Si	alumínio	pintura	0.83	0.70	300	40
Ge	alumínio	pintura	0.91	0.79	300	40
pigmento inorgânico	alumínio	pintura	0.92	0.36	100	41
pigmento orgânico	alumínio	pintura	0.62	0.12	100	42
CuO em Zn	alumínio	pintura	0.95	0.42	250	43
CuS+PbS em Zn	alumínio	pintura	0.96	0.49	250	43
CuO em Zn	alumínio	pintura	0.94	-	-	44
MgF <sub>2</sub> -Yb-CeO <sub>2</sub>	molibdênio	evaporação à vácuo	0.85	0.053	400	45
AVARVA	molibdênio	evaporação à vácuo	0.91	0.085 (260)	400	46
SiO <sub>2</sub> -Yb-SiO <sub>2</sub>	molibdênio	evaporação à vácuo	0.86	0.08	-	47
Ni rugoso	aço inox tungstenado	CVD	0.99	0.26 (550)	600	48
Ni rugoso	aço inox tungstenado	CVD	0.95	0.6 (100)	300	49
ouro preto*	cobre	evaporação	0.88	0.10	-	50
Cu-W <sub>2</sub> O	cobre	"cosputtering"	0.93	0.04	-	51
Cu-W <sub>2</sub> O	aço inox	"cosputtering"	0.93	0.10	-	51
Cr-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cobre	"sputtering"	0.92	0.08	-	22
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cobre	coevaporação	0.91	0.10	-	13
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumínio	coevaporação	0.94	0.19	-	13
Ge-CaF <sub>2</sub>	alumínio	"cosputtering"	0.72	0.10	-	52
Si-CaF <sub>2</sub>	-	"cosputtering"	0.7	0.1	-	53
Al-Ge-SiO	-	evaporação à vácuo	0.79	0.012	-	54
Al-PbS-SiO	-	evaporação à vácuo	0.89	0.018	-	54
Ni-Ge-SiO	-	evaporação à vácuo	0.88	0.035	240	54
Ni-PbS-SiO	-	evaporação à vácuo	0.93	0.043	-	54
Cr-Ge-SiO	-	evaporação à vácuo	0.93	0.11	240	54
Cr-PbS-SiO	-	evaporação à vácuo	0.94	0.12	240	54

\* O número entre parênteses refere-se à temperatura (em °C) na qual a emitância foi medida.

rente, ã eletrodepósitos contendo apenas níquel, de cor cinza metálico. Em altas densidades de corrente, o tiocianato se reduziria ã sulfeto, permitindo a precipitação de sulfetos de níquel na superfície do eletrodo. O depósito seria preto, mas o processo seria, contudo, ineficiente dado o baixo sobrepotencial de hidrogênio sobre níquel e sobre sulfeto de níquel. A presença do zinco no depósito teria como função principal aumentar o sobrepotencial de hidrogênio, facilitando a redução do tiocianato ã sulfeto e a consequente precipitação dos sulfetos de níquel. A presença de sulfato de amônia no banho de níquel preto impediria, por um lado, a precipitação de hidróxidos metálicos na superfície do eletrodo. Por outro lado, a amônia complexaria os íons de níquel e zinco, dificultando a eletrodeposição destes metais e facilitando, segundo ele, a redução do tiocianato a sulfeto. O processo de formação do eletrodepósito seria cíclico e aconteceria através do seguinte mecanismo: no começo da eletrólise, seriam eletrodepositados níquel, zinco ou ligas de níquel-zinco; a evolução de hidrogênio, que acompanha estas reações eletroquímicas, aumentaria o pH na interface eletrodo-solução. Em consequência, o equilíbrio



se deslocaria no sentido de aumentar a concentração de amônia, resultando na formação de complexos níquel-amônia e zinco-amônia. A deposição de metais ã partir de íons complexados, sendo mais difícil do que a deposição dos metais ã partir de íons não complexados, faria com que a redução do tiocianato se tornasse a reação principal. A consequente precipitação do sulfeto de níquel

(NiS), resultante da interação dos íons sulfeto e do complexo níquel-amônia, levaria a sobrevoltagem de hidrogênio aos níveis iniciais, e o ciclo se repetiria. Assim, segundo Serfass, o depósito se constituiria, alternativamente de regiões metálicas e regiões contendo sulfeto de níquel. Não é discutido, neste trabalho, a estrutura do depósito.

A.G. Samartsev e N.V. Andreeva<sup>(56)</sup> estudaram a eletrodeposição de níquel preto, analisando principalmente as curvas de polarização obtidas variando-se a concentração dos quatro íons eletroativos do banho ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SCN}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ). Segundo eles, a curva de polarização típica da deposição de níquel preto pode ser dividida em várias regiões, de forma bastante reproduzível: uma região em que o potencial varia lentamente com o aumento da corrente, seguida de uma região em que há um brusco aumento da polarização catódica, formando um patamar. A curva de polarização imediatamente consecutiva é linear: nesta região é que aparecem os depósitos pretos. Analisando o comportamento destas diversas regiões com a variação da concentração dos componentes do banho, os autores concluíram que o brusco aumento no potencial seria devido à precipitação de hidróxido de zinco. A curva de polarização obtida na ausência dos íons  $\text{SCN}^-$  (mantida a concentração dos outros íons) apresenta um grande patamar, mas não contém a região linear em que se forma o depósito preto; na ausência de íons de zinco, esta região linear também não aparece.

Os autores analisaram quimicamente a composição do depósito. Nas regiões de baixa densidade de corrente (próxima a região do aumento brusco em potencial) o depósito teria cor cinza e conteria essencialmente sulfeto de níquel, e quantidades menores de hidróxido de zinco e sulfeto de zinco, além de níquel metálico.

Depósitos obtidos na região em que a curva de polarização é linear (depósitos pretos) conteriam essencialmente hidróxido de zinco e sulfeto de zinco, além de pequena quantidade de níquel metálico e sulfeto de níquel.

A pequena quantidade de sulfeto de níquel encontrada nos depósitos pretos levou os autores a concluírem que a cor preta poderia ser atribuída ao níquel metálico disperso num meio não condutor, o que foi corroborado pela ausência das linhas do níquel quando o depósito foi analisado por difração de raios-X. Os autores consideraram que este meio seria uma mistura de hidróxido de zinco e sulfeto de zinco, com características semicondutoras; a formação de grãos metálicos dispersos no meio seria o resultado da precipitação de hidróxido de zinco nestes grãos, impedindo seu crescimento. A coprecipitação de sulfeto de zinco aumentaria a condutividade desta camada passivante. O processo seria periódico, a nucleação e crescimento dos cristais de níquel alternando com a precipitação de hidróxidos e sulfetos.

K.S. Indira e colaboradores<sup>(57)</sup> estudaram a eletrodeposição do níquel preto levantando curvas de polarização, de modo semelhante ao procedimento utilizado por Samartsev e Andreeva<sup>(57)</sup>. Os resultados experimentais são bastante próximos, mas a interpretação destes resultados é discordante. Ao contrário de Samartsev e Andreeva, que atribuem o brusco salto em potencial nas curvas de polarização à formação de hidróxido de zinco, K.S. Indira e colaboradores advogam que este salto em potencial, nas curvas de polarização obtidas com o banho de níquel preto, estaria ligada à uma mudança na composição metálica do depósito, dado que este patamar também está presente nas curvas de polarização obtidas com o mesmo eletrólito, na ausência do íon  $SCN^-$ . Segundo estes autores, a explicação seria a seguinte: no equilí-

brio, os íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  estariam adsorvidos especificamente na superfície do eletrodo. Aplicando-se um potencial catódico adequado, os íons  $Ni^{2+}$  se descarregariam. O zinco, contudo, poderia se codepositar com o níquel; a composição da liga seria função da densidade de corrente, havendo mais incorporação de zinco à maiores densidades de corrente. A adsorbabilidade de  $Zn^{2+}$  (comparada a do  $Ni^{2+}$ ) cresceria com o aumento do conteúdo de zinco no depósito, dado que as adsorbabilidades de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  dependeriam da composição do depósito na superfície do eletrodo. Quando o conteúdo de zinco no depósito atingisse um valor crítico, a adsorção de  $Zn^{2+}$  seria tão forte que impediria a descarga dos íons  $Ni^{2+}$ . Dado que a descarga regular de  $Zn^{2+}$  para formar depósitos de zinco puro ou ligas ricas em zinco não poderia acontecer facilmente em baixos potenciais catódicos, haveria a formação do patamar. Os autores concluem portanto, que a eletrodeposição de níquel preto corresponde à eletrodeposição de  $Ni^{2+} + Zn^{2+}$ , modificada apenas pela redução do tiocianato à sulfeto, com a consequente incorporação de sulfeto metálico no filme. Os depósitos obtidos à baixas densidades de corrente (depósitos cinzas) conteriam essencialmente níquel, com pouco zinco e enxofre presentes; os depósitos obtidos à mais altas densidades de corrente (depósitos pretos) seriam ricos em zinco, contendo algum enxofre.

Índira e colaboradores analisaram também as composições e fases presentes no filme por difração de raio-X e microscopia eletrônica de transmissão. A difração de raio-X não apresentou nenhuma linha; em amostras recozidas à  $1000^{\circ}C$ , em ar, os autores identificaram as linhas de  $NiO$  e  $ZnO$ . Para análise em microscópio eletrônico de transmissão, eles depositaram o filme sobre a própria grade do microscópio. O padrão de difração de elétrons

foi identificado pelos autores como sendo  $Ni_3S_2$ ; na tabela publicada por eles, contudo, anéis correspondentes à distâncias interplanares de 3.68 Å, 2.77 Å e 1.638 Å (tomados aqui como exemplo) são associadas respectivamente às distâncias interplanares 4.11 Å, 2.89 Å e 1.826 Å, presentes no  $Ni_3S_2$ . A microestrutura do depósito é heterogênea com a presença, segundo os autores, de duas fases de diferentes densidades com relação ao feixe de elétrons. A ausência de anéis correspondentes ao zinco ou a compostos de zinco não pode ser explicada pelos autores.

O trabalho apresenta também uma discussão sobre as características óticas do depósito, na tentativa de explicar a cor preta do filme. Neste artigo e num artigo posterior (S.R. Rajagopalan, R.S. Indira e colaboradores<sup>(58)</sup>) estes autores atribuem à cor preta do depósito à presença de metal finamente dividido (zinco) numa matriz dielétrica (sulfeto).

Os diferentes pesquisadores parecem, portanto, concordar em alguns pontos, mas divergem profundamente em outros. A redução do tiocianato à sulfeto e a conseqüente precipitação de sulfeto metálico na superfície do eletrodo é proposta em todos os trabalhos; contudo, Serfass considera que o sulfeto metálico formado é o NiS, que seria o responsável pela cor preta do depósito; Samartsev e Andreeva consideram que o depósito preto conteria principalmente sulfeto de zinco, com pequenas quantidades de sulfeto de níquel (aparentemente, NiS). Já Indira e colaboradores consideram que o depósito preto conteria principalmente  $Ni_3S_2$ , e possivelmente Zn. Estes dois últimos trabalhos atribuem a cor preta do depósito à complexidade da estrutura formada, e não exclusivamente aos sulfetos metálicos. A presença de metais ou ligas no depósito é também aceita por todos os auto-

res. Samartsev e Andreeva consideram que haveria grãos de níquel dispersos no eletrodepósito; Serfass considera que haveria níquel, ligas de níquel-zinco ou zinco, sem mencionar de que forma estes metais estariam presentes no depósito; Indira e colaboradores consideram que haveria zinco finamente distribuído no depósito. Além disso, a presença de grandes quantidades de hidróxido de zinco no depósito é proposta por Samartsev e Andreeva.

Os autores diferem também com relação ao mecanismo da eletrodeposição, dando diferentes interpretações às curvas de polarização.

É possível que estas divergências possam ser atribuídas, por um lado, às distintas condições de trabalho de cada pesquisador, havendo mais de uma composição e estrutura para cada depósito de níquel preto obtido em distintas condições. Por outro lado, a quantidade de dados experimentais obtidas por estes pesquisadores foi insuficiente para a obtenção de informações mais conclusivas.

As propriedades seletivas de depósitos de níquel preto foram revelados, pela primeira vez, por H. Tabor<sup>(1)</sup>. Como a grande maioria dos trabalhos realizados em níquel preto com vistas à conversão fototérmica, Tabor não se propôs a discutir estrutura e composição dos filmes, e sim produzir superfícies seletivas em diversas condições de deposição e a medir suas características de absorção e emissão ( $\alpha_S$  e  $e_H$ ). O substrato utilizado por Tabor foi ferro galvanizado ou níquel.

Tabor mudou as condições de eletrodeposição durante o crescimento do eletrodepósito, com o objetivo de obter duas camadas de níquel preto com diferentes características óticas, explorando assim também fenômenos de interferência ótica, aumen

tando a absorvância do sistema através da obtenção de mínimos de refletância no meio do espectro solar. Desta forma, obteve superfícies seletivas com absorvância 0.90 e emitância 0.05.

J.T. Borzoni<sup>(59)</sup> produziu superfícies seletivas de níquel preto, de acordo com um processo similar ao utilizado por Tabor, e comparou as características destas superfícies com as superfícies seletivas de cromo preto e óxido de ferro. Segundo ele, o níquel preto apresentou os melhores resultados óticos ( $\alpha = 0.95$ ;  $e = 0.07$ ); contudo, o níquel preto não suportou os testes de resistência à umidade (MIID-STO-810B), degradando após 24 h na câmara úmida; as amostras foram aquecidas em forno em ar: o níquel preto degradou após atingir 280°C.

O cromo preto eletrodepositado sobre uma camada de níquel brilhante, por exemplo, suportou temperaturas de até 430°C e não se degradou nos testes de umidade.

K.D. Masterson e B.O. Seraphin<sup>(60)</sup> fizeram também um estudo comparativo entre o níquel preto e o cromo preto, com amostras fornecidas pelas companhias Honeywell's Systems e Sandia Laboratories. O níquel preto alcançou absorvância  $\alpha_s = 0.95$  e emitância  $e_H = 0.08$ ; o melhor cromo preto alcançou absorvância  $\alpha_s = 0.97$  e emitância  $e_H = 0.19$ . As amostras foram aquecidas em forno à vácuo; após atingir 500°C, o níquel preto apresentou absorvância  $\alpha_s = 0.69$  e emitância  $e_H = 0.35$ , degenerando completamente após atingir 550°C.

R.E. Peterson e colaboradores<sup>(61)</sup> produziram amostras de níquel preto, mudando a corrente de eletrodeposição durante a eletrodeposição, de modo a produzir duas camadas de níquel preto com diferentes características, de acordo com o procedimento sugerido por Tabor<sup>(1)</sup>. Obtiveram amostras com absor-

tância  $\alpha_s = 0.95$  e emitância  $e_H = 0.07$ . Os autores submeteram as amostras aos seguintes testes de durabilidade: aquecimento à  $280^\circ$  por uma semana, 14000 ciclos de  $28^\circ\text{C}$  à  $104^\circ\text{C}$ , e radiação ultravioleta (correspondente à  $\frac{1}{3}$  da radiação ultravioleta solar, durante o ano). As amostras não se alteraram nestes testes. Algumas amostras degeneraram quando submetidas à ciclos de temperatura de  $20^\circ\text{C}$  à  $70^\circ\text{C}$ , em câmara úmida (90% de umidade relativa).

J.H. Lin e R.E. Peterson<sup>(62)</sup> analisaram filmes de níquel preto através de espectroscopia Auger, levantando o perfil de concentração dos elementos presentes no filme para diversas concentrações dos componentes do eletrólito. Filmes submetidos a testes de degradação em câmara úmida (teste MIL-STO-810B) foram também analisados por espectroscopia Auger, com o objetivo de determinar o mecanismo de degradação dos filmes. A espectroscopia Auger mostrou que o filme contém Ni, Zn, S e O, em quantidades variáveis na direção perpendicular ao substrato. Amostras submetidas à testes de umidade apresentaram decréscimo de enxofre e aumento de oxigênio na superfície dos filmes; os autores concluíram, portanto, que o mecanismo principal de degradação dos filmes é a substituição de sulfetos metálicos por óxidos ou hidróxidos metálicos.

Segundo estes autores, filmes eletrodepositados à partir de eletrólitos de pH's superiores à 6 apresentaram concentrações de Zn e O nos filmes em proporções maiores que Ni e S, na região superficial dos filmes, atribuindo estes resultados à precipitação e deposição mais rápida de hidróxidos de níquel e zinco, a estes pH's, quando comparadas à precipitação dos sulfetos metálicos.

Variando a concentração de  $Zn^{2+}$  no eletrólito, os autores concluíram que filmes depositados a partir de eletrólitos contendo maior quantidade de  $Zn^{2+}$  continham menos oxigênio, relativamente às concentrações de Ni e S no filme, do que filmes eletrodepositados a partir de eletrólitos contendo pequenas quantidades de  $Zn^{2+}$ . Concluíram que o aumento da concentração de  $Zn^{2+}$  no eletrólito facilita a precipitação de sulfetos metálicos e dificulta a precipitação de hidróxidos metálicos.

O aumento da concentração de íons  $SCN^-$  em solução causou um aumento na presença de enxofre nos filmes. O aumento da concentração de íons  $NH_4^+$  em solução não causou modificações nas concentrações dos elementos no filme, salvo quando a concentração destes íons em solução caiu abaixo de um valor crítico.

Com base nestas análises, os autores propuseram uma composição do eletrólito de níquel preto que forneceria eletrodepósitos com maior resistência à atmosfera úmida, ainda com propriedades seletivas.

P.K. Gogna e K.L. Chopra<sup>(63)</sup> analisaram a estrutura de amostras de níquel preto sobre ferro galvanizado por microscopia eletrônica de varredura, mostrando que esta estrutura varia fortemente com as condições de eletrodeposição, formando como que "pelotas" em baixas densidades de corrente ( $3-4 \text{ mA/cm}^2$ ) e estruturas rugosas em maiores densidades de corrente ( $> 5 \text{ mA/cm}^2$ ). Os melhores filmes apresentaram, na direção perpendicular ao substrato, uma estrutura de "colunas". Os autores propuseram que, a menores densidades de corrente de eletrodeposição, o filme é constituído de óxidos metálicos; com o aumento da densidade de corrente de deposição, a composição do filme mu

daria para sulfetos metálicos, até que em altas densidades haveriam apenas metais puros no filme. Os autores obtiveram amostras com absorptância  $\alpha_s = 0.94$  e emitância  $e_H = 0.09$ , com boa resistência à umidade.

J.R. Moro<sup>(64)</sup> apresentou, em sua tese de mestrado valores de absorptância e emitância de inúmeras amostras de níquel preto, depositados em distintas condições.

S.N. Patel e colaboradores<sup>(65)</sup> produziram amostras de níquel preto em diversas condições e utilizaram um modelo de regressão linear para encontrar as condições de produção de amostras com propriedades óticas otimizadas; o efeito do tratamento térmico na composição e propriedades óticas do filme foi analisado, usando as técnicas de difração de raio-X e microscopia de elétrons. As condições ótimas de deposição, bem como a composição do eletrólito encontradas pelos autores estão na tabela I, item I.1 do capítulo II. A análise por difração de raio-X revelou linhas do enxofre, aparentemente não combinado, em amostras não recozidas. Amostras recozidas até 340°C, em ar, revelaram as linhas de óxidos de cobre, e uma diminuição na intensidade nas linhas do enxofre. Fotografias da microestrutura obtidas em microscópio eletrônico de varredura são apresentadas neste trabalho, para diferentes temperaturas de recozimento.

A estabilização do níquel preto frente à um ambiente úmido foi discutida por R.E. Van de Leest e colaboradores<sup>(66)</sup>; segundo os autores, a deposição de camadas passivantes do níquel preto deve ser tal que não afete as propriedades seletivas do filme. Os autores propuseram a deposição de uma camada de óxido de cromo sobre o filme de níquel preto. Esta camada, obtida por imersão em uma solução de cromato diluída, ou eletroliticamente,

usando corrente alternada, não afeta as propriedades seletivas do filme. Amostras submetidas a testes de umidade por 3 dias não deterioraram, ao contrário, tiveram sua emitância diminuída.

É de uso corrente utilizar o nome "níquel preto" para filmes obtidos exclusivamente por eletrodeposição. Por vezes, contudo, filmes pretos contendo níquel também são chamados de níquel preto. Apresentamos em seguida alguns destes trabalhos.

S.N. Kumar e colaboradores<sup>(67)</sup> desenvolveram um processo para obtenção de filmes pretos em ferro galvanizado, que eles chamaram de "Electroless Nickel Black". O substrato de ferro galvanizado sofre um tratamento inicial de desengraaxe e limpeza e é em seguida mergulhado numa solução contendo íons de níquel, amônia, sulfato, acetato, sódio e oxidrilas, além de um agente redutor e aditivos orgânicos. Os autores não especificam a composição da solução, e descrevem o método de obtenção do filme através de um processo de imersão na solução e exposição (ao ar?!) alternados, sem descrever os detalhes. Apesar da ausência de sais de zinco na solução, átomos de zinco do substrato difundem para o topo, de modo que o zinco está presente no filme preto obtido.

Os autores obtiveram absortância  $\alpha_s = 0.90$  e emitância  $e_H = 0.05-0.10$ . Os filmes foram analisados por espectroscopia Auger, cujos resultados mostraram a presença de Zn, Ni, O, P e traços de S no filme. Utilizando difração de elétrons e ESCA, foram identificados os seguintes elementos e compostos: Ni, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>7</sub>P<sub>3</sub>, Zn e ligas de Ni-Zn, concluindo que o filme contém partículas de Ni e Zn embebidas numa matriz de NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\text{Ni}_7\text{P}_3$ .

K.J. Cathro<sup>(68)</sup> obteve filmes pretos por imersão de diversos substratos em soluções adequadas. Substratos de aço foram inicialmente eletrodepositados com zinco e em seguida imersos em uma solução contendo sulfato de níquel e tiocianato de amônia. O filme obtido apresentou absorptância  $\alpha_s = 0.91$  e emitância  $e = 0.10$ . O autor variou alguns parâmetros e calculou emitância e absorptância das amostras. O potencial de formação destes filmes foi de  $-0.96 \text{ V x ECS}$ , durante a deposição. Substratos de ferro galvanizados, alumínio zincado e "Zincalume" foram também analisados.

A composição dos depósitos foi analisada por ESCA, revelando a presença de Zn, Ni, O e menores quantidades de enxofre, provavelmente na forma de sulfetos. Traços de Cr, Mn e C também foram observados.

Os filmes são estáveis até  $200^\circ\text{C}$ .

J.D. Garrison<sup>(69)</sup> obteve um absorvedor seletivo eletrodepositando níquel em vidro recoberto por prata, a partir de uma solução de cloreto de níquel. O filme é rugoso (dendrítico), como revelado pelas fotografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura; a boa absorptância do sistema (0.87-0.92) é atribuído às múltiplas reflexões sofridas pela radiação de baixos comprimentos de onda dada a topografia do filme; a prata seria a responsável pela baixa emitância do sistema (0.02-0.13).

Finalmente, J.J. Mason e colaboradores<sup>(15)</sup> desenvolveram filmes de Ni-NiO produzidos comercialmente com o nome de Maxorb, pela MPD Ltd (Inglaterra). Os autores não indicam o método de obtenção destes filmes, mas apontam que, para obtenção da seletividade, são provavelmente explorados fenômenos de rugo-

cidade, interferência e camadas dielétricas sobre metal.

Os filmes tem absortância de  $\alpha_s = 0.97$  e emitância  $e_H = 0.12$ , não se deteriorando até a temperatura testada ( $150^\circ\text{C}$ ), nem em condições de atmosfera úmida. Maxorb é produzido em folhas maleáveis, auto-adesivas em substratos metálicos.

## CAPÍTULO II

REAÇÕES QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS ENVOLVIDOS NA FORMAÇÃO DO  
FILME DE NÍQUEL PRETO

## II.1. Introdução

A eletrodeposição de níquel preto é obtida a partir de uma solução contendo os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SCN}^-$  e  $(\text{NH}_4)^+$ . Ao se aplicar um potencial determinado, podem ocorrer reações eletroquímicas simultâneas, a saber, a redução dos três primeiros íons. Estas reações não acontecem de forma independente. Por exemplo, a redução do tiocianato depende, entre outros fatores, do tipo de superfície metálica em que esta reação se processa. Ora, esta superfície, durante a eletrodeposição, é continuamente renovada. Dependendo do estágio da eletrodeposição, poderiam existir regiões com deposição preferencial de níquel, zinco ou suas ligas. Além disso, a redução do tiocianato dá origem ao íon sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) que, em presença dos íons metálicos, formaria sulfetos metálicos, que se precipitariam sobre a superfície do eletrodo. Esta renovação contínua da superfície do eletrodo alteraria a cinética de redução dos íons envolvidos, causando um processo em que estas reduções e processos químicos se influenciariam mutuamente.

A priori, esperar-se-ia que, ao longo do tempo de eletrodeposição, dificilmente seria obtido um filme homogêneo. Por outro lado, a descrição minuciosa do processo de eletrodeposição do níquel preto, dado o caráter possivelmente cíclico e heterogêneo do processo, é tarefa bastante complexa.

Neste capítulo, discutem-se as reações eletroquími-

cas de cada componente de banho de níquel preto, de forma independente. Quando possível, as reações conjuntas de dois ou mais componentes são analisadas.

Inicia-se o capítulo com a apresentação dos diferentes eletrólitos de níquel preto propostos na literatura, seguindo do aparato experimental utilizado neste trabalho. A opção pela deposição potenciostática, aqui utilizada, é discutida em seguida.

O papel do  $\text{NH}_4^+$  é apresentado, bem como a redução do  $\text{SCN}^-$  sobre diferentes elétrodos metálicos de interesse.

As reduções dos ions metálicos, em presença de  $\text{SCN}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , são discutidos por último.

## II.2. Experimental

Os diferentes autores que trabalharam em eletrodeposição de níquel preto (seletivo ou decorativo) utilizaram eletrólitos que diferem em sua composição, tendo por base os mesmos ions. Alguns autores advogam que diferenças mínimas na composição do eletrólito dão origem a superfícies seletivas distintas; outros autores sequer indicam a composição do eletrólito utilizado. Fatores que podem influenciar a eletrodeposição como agitação, geometria dos elétrodos, tipo de polimento do substrato, etc. são raramente mencionados.

A tabela II.1 apresenta os eletrólitos e características da eletrodeposição de níquel preto utilizado por distintos autores.

Este trabalho tomou como eletrólito-base a seguinte composição:

## ELETROLITOS DE NIQUEL PRETO E CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO\*

Autor	Composição do eletrólito (concentrações em gramas/litro)				Tempo (min)	Densidade de Corrente ( $A/dm^2$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Substrato
S.N. Patel (65)	$NiCl_2$ (30-100)	$NH_4Cl$ (10-30)	$NaSCN$ (8-20)	$ZnCl_2$ (35)	0.5-1.0	1.2-2.0	15-45	Cu
R.S. Lindstrom (92)	$NiSO_4$	$NiSO_4(NH_4)_2SO_4$ (45)	$NaSCN$ (15)	$ZnSO_4$ (37,5)	-	0.4	25	-
R.S. Silo (90)	$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (60)		$KSCN$ (15)	$ZnSO_4$ (7.5)	0.08-1	1.0-1.5	20-22	Fe eletrod. com Zn
K.S. Indira (57)	$NiSO_4$ (80)	$NiSO_4(NH_4)_2SO_4$ (40)	$KCSN$ (24)	$ZnSO_4$ (40)	-	-	30	-
Reiss (91)	$NiSO_4$ (75)	$(NH_4)_2SO_4$ (24)	$NaSCN$ (17)	$ZnSO_4$ (28)	2-3	2.0	30	-
J.R. Moro (64)	$NiSO_4$ (75)	$(NH_4)_2SO_4$ (24)	$NaSCN$ (17)	$ZnSO_4$ (28)	0.5-20	0.1-0.5	24-80	Cu

\* pH do eletrólitos: 5-6.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 0.13M	(35 g/l)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 0.13M	(37.5 g/l)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	- 0.3 M	(40 g/l)
NaSCN	. 0.19M	(15 g/l)

O pH foi ajustado entre 5 e 6 adicionando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou NaOH. A temperatura de eletrodeposição foi a ambiente. Todos os reagentes utilizados foram reagentes P.A.; as soluções foram preparadas com água tri-distilada e, salvo assinalado, as soluções não foram desoxigenadas.

(a) Celas

Foram utilizadas celas pirex de três eletrodos em dois modelos:

- . cela equipada com capilar de Luggin, para se minimizar a queda ôhmica entre eletrodo de trabalho e eletrodo de referência nas soluções que assim o requeressem. (Figura II.1)
- . cela adaptável ao sistema de eletrodo rotatório (figura II.2)

(b) Eletrodos

O eletrodo de trabalho consistiu de um disco de cobre de pureza 99.98, de área geométrica  $1.3 \text{ cm}^2$ , embutido em resina de poliéster e contendo rosca para encaixe alternativamente em haste fixa ou no sistema de eletrodo rotatório (figura II.3).

Antes de cada experimento, o eletrodo era polido com lixa 600 e lavado em água tri-distilada. Algumas experiências fo-

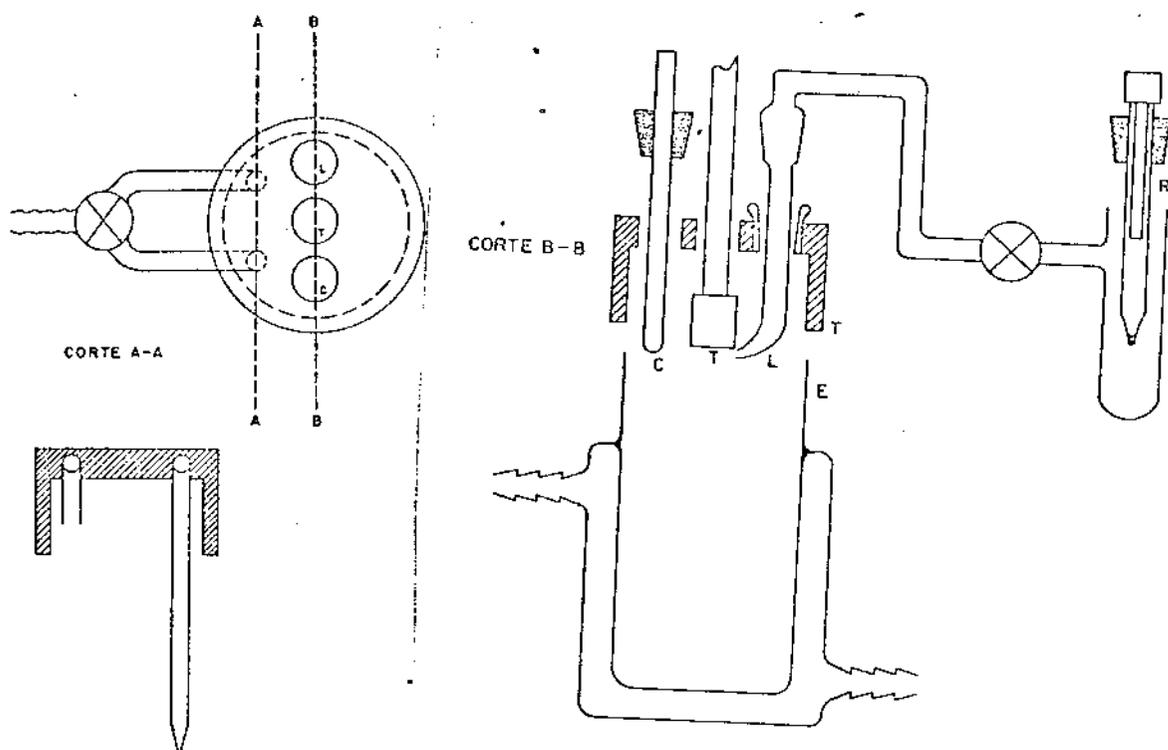


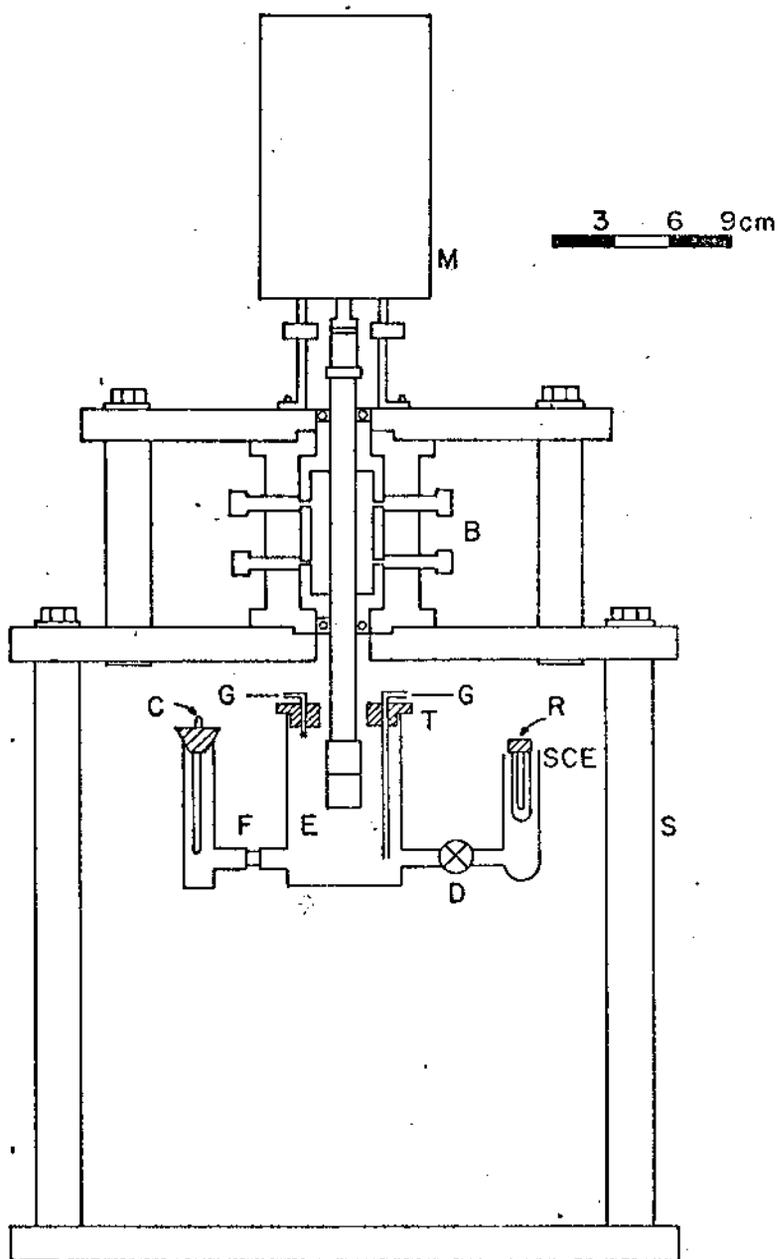
Figura II.1 - Esquema da cela para eletrodo estacionário

ram feitas com eletrodos polidos com pasta de diamante até 0.5  $\mu\text{m}$ .

Quando necessário, foram utilizados eletrodos de níquel e de zinco, consistindo de discos embutidos em resina de polietileno, com encaixe de rosca. As áreas destes eletrodos são mencionadas na parte do texto que descreve os experimentos em que foram utilizados.

Como contra-eletrodos foram utilizados um eletrodo de platina (chapa de área  $\approx 4 \text{ cm}^2$ ) ou grafite (cilindro de diâmetro  $\approx 0.5 \text{ cm}$ ). Este último foi utilizado nas experiências de eletrodo girante.

Como eletrodo de referência, utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado. Todos os potenciais deste trabalho referem-se a este eletrodo.



M: motor; B: contatos; C: contra-eletrodo; G: entrada/saída de gás; T: tampa; D: tomeira de teflon; R: eletrodo de referencia; F: fritta; E: eletrodo rotativo; S: suporte

Figura II.2 - Esquema da cela e do sistema de eletrodo rotatório.

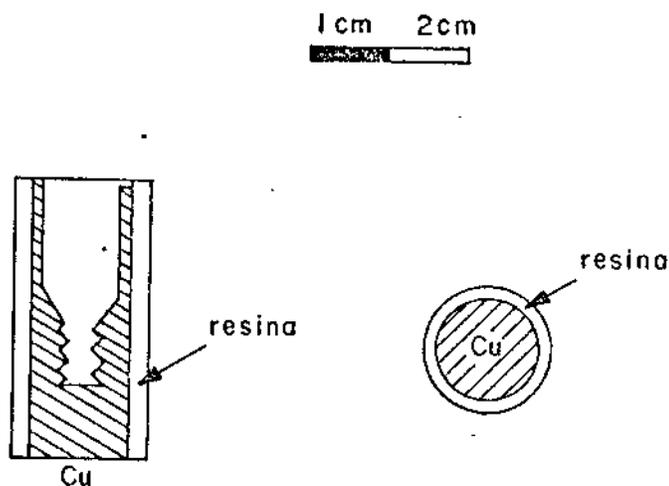


Figura II.3 - Esquema do eletrodo de trabalho.

### (c) Equipamento Eletrônico

Para as experiências eletroquímicas, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Potenciostato PAR-173 - equipado com módulo PAR-175 (conversor corrente-tensão) ou módulo PAR-179 (coulometer - para medidas de carga).
- Potenciostato FAC-200
- Gerador de funções PAR-175
- Registrador X-Y (X-T) HP-7004B
- Sistema para eletrodo girante de disco-anel, construído segundo projeto do Dr. Hélio Chagas, do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo. (70)

### (d) Potencial e Corrente de Deposição

A densidade de corrente de deposição para obtenção

do níquel preto seletivo está dentro da faixa  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  -  $15 \text{ mA/cm}^2$ . A cada densidade de corrente corresponde um depósito com propriedades óticas diferentes, ainda que seletivas. (64)

Utilizando-se o mesmo eletrólito que o utilizado por J.R. Moro (64), foi levantada a curva potencial contra tempo de eletrodeposição, para diversas densidades de corrente (J) dentro desta faixa (figura II.4). Observa-se, nas densidades de corrente mais baixas, patamares e picos que corresponderiam à nucleação e crescimento de fases diversas presentes no filme. O potencial torna-se constante após a passagem de aproximadamente 50 mC.

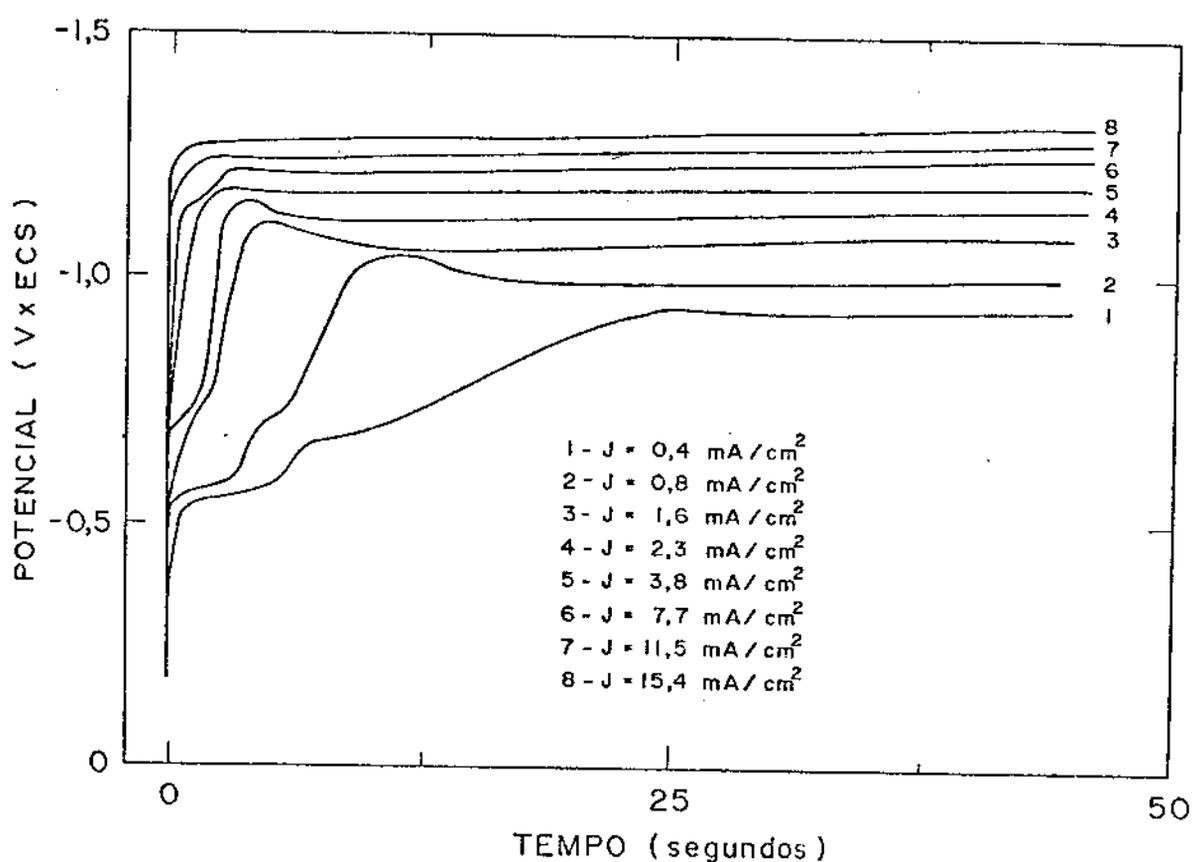


Figura II.4 - Potencial x tempo de eletrodeposição para várias densidades de corrente.

A figura II.5 mostra a curva potencial contra logaritmo da corrente, obtido a partir da figura II.4, tomando-se os valores

de potencial quando este torna-se constante. Observam-se duas retas com inclinações distintas, apontando que o processo principal de deposição (excetuando os estágios iniciais) muda de um tipo (para baixas densidades de corrente, onde quase não há deposição de zinco)\* para outro processo a partir aproximadamente de  $-1.15 \text{ V} \times \text{ECS}$ , quando provavelmente começa a ocorrer a deposição de zinco.

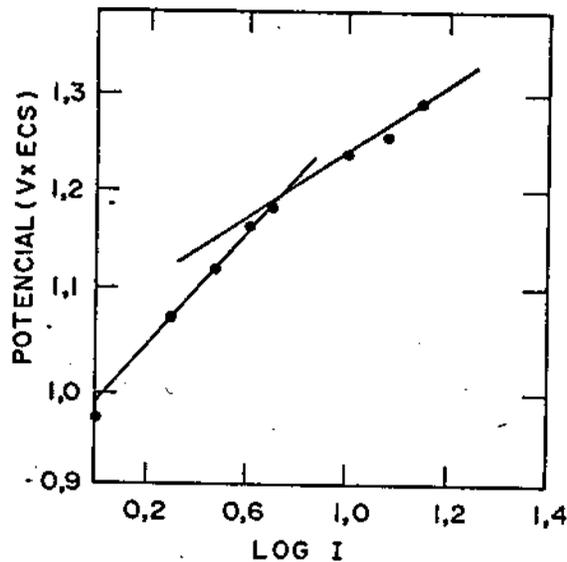


Figura II.5 - Potencial x log I

Cada reação eletroquímica tem um potencial de equilíbrio dado pela equação de Nernst:

$$\epsilon_o = E_o + \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln a_j$$

( $v_j > 0$  para espécies oxidadas,  $v_j < 0$  para espécies reduzidas)

onde

$\epsilon_o$  = potencial de equilíbrio

$E_o$  = potencial característico da reação

\* Ver página 56

$$\frac{RT}{nF} = 25.6 \text{ mV (à } 25^{\circ}\text{C)}$$

n = nº de elétrons envolvidos na reação

v<sub>j</sub> = fatores estequiométricos dos componentes S<sub>j</sub>

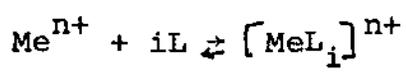
a<sub>j</sub> = atividades dos componentes S<sub>j</sub>

As reações de redução ocorrem significativamente apenas em potenciais mais catódicos do que o potencial de equilíbrio; optou-se neste trabalho por fazer deposições potenciostática, dado que permitem, ao menos em princípio, o controle "a priori" do tipo de reação que pode ocorrer.

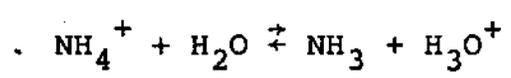
A faixa de potenciais estudadas neste trabalho, de acordo com os resultados apresentados aqui (Fig. II.4), foi de -1000 mV à -1300 mV x ECS.

### II.3. O Papel do Sulfato de Amônia

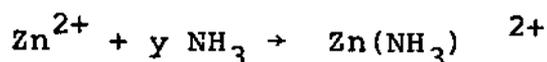
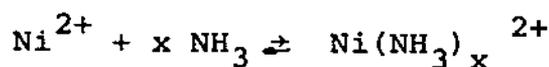
Certas substâncias, em solução aquosa na presença de ions metálicos, podem formar ions complexados, segundo reações do tipo



O ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, em solução aquosa, dá origem à moléculas de NH<sub>3</sub>, segundo o equilíbrio:



A molécula  $\text{NH}_3$  pode formar complexos com os ions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ :



O grau de complexação de um determinado ion pode ser estimado pela constante de estabilidade do complexo, definida como:

$$K_i = \frac{[\text{Me}^{n+}] [\text{L}]^i}{[\text{MeL}_i^{n+}]}$$

Esta constante é em geral apresentada na forma de um produto de complexação definido como:

$$\text{p}K_i = -\log K_i$$

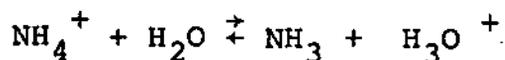
Consideremos os valores de  $\text{p}K_i$  para os ions metálicos  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  complexados pelo  $\text{NH}_3$  (apresentamos também os valores para o complexante  $\text{SCN}^-$ , para comparação) (71)

	Complexante $\text{NH}_3$			Complexante $\text{SCN}^-$		
	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$
$\text{Zn}^{2+}$	2.18	4.43	6.74	1.7	2.1	2.2
$\text{Ni}^{2+}$	2.67	4.79	6.40	1.18	1.64	1.81

Podemos deduzir desta tabela que o  $\text{NH}_3$  é um bom complexante dos ions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

A amônia pode, também funcionar como solução tampão.

Em presença de  $H_2O$ , temos o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para esta reação é:

$$k = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Esta equação pode ser escrita como:

$$[H_3O^+] = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} k$$

Variando-se a concentração de  $H_3O^+$ , a reação se desloca numa ou outra direção, tendendo a manter a concentração de  $H_3O^+$  constante, e em consequência, o pH da solução.

Estes dois papéis da amônia (complexante e solução tampão) podem ser evidenciados através da titulação de  $NiSO_4$  e de  $ZnSO_4$ , com ou sem  $(NH_4)_2SO_4$ , com  $NaOH$  0.1 M. Os resultados estão apresentados na figura II.6a e II.6b. As concentrações são as do banho mencionado no item II.2.

Comparando-se a titulação de solução de  $NiSO_4$  com a titulação de solução de  $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$ , vê-se que o pH da solução sem  $(NH_4)_2SO_4$  começa mais alto e cresce muito mais rapidamente do que o pH da solução que contém  $(NH_4)_2SO_4$ , evidenciando o caráter de solução tampão do  $(NH_4)_2SO_4$ . O mesmo efeito se dá para o  $ZnSO_4$ .

Observa-se também a formação de precipitado (hidróxido de níquel) após a adição de 2.5 ml de  $NaOH$ , para a solução que não contém  $(NH_4)_2SO_4$ . Para a solução contendo  $(NH_4)_2SO_4$ , não

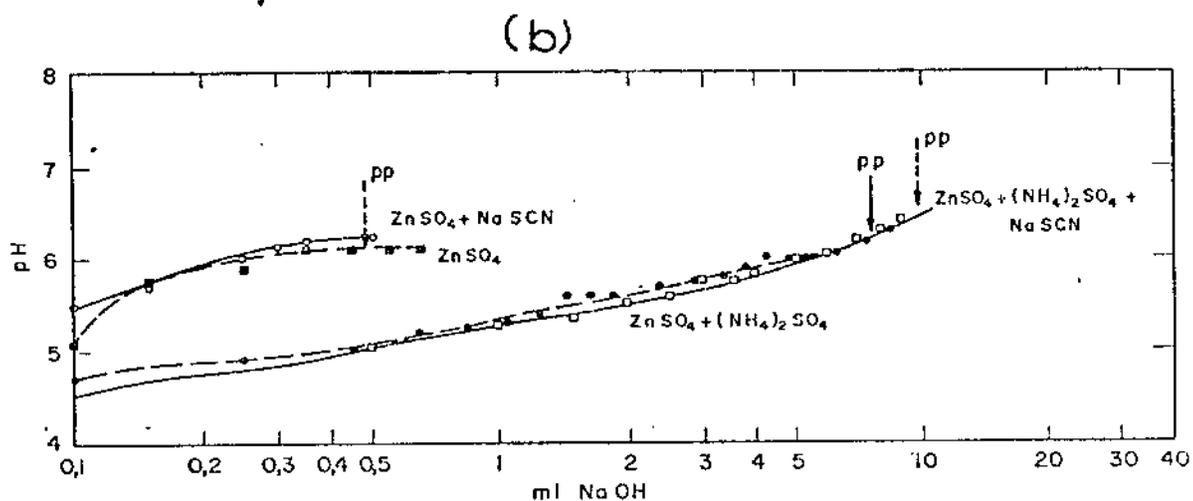
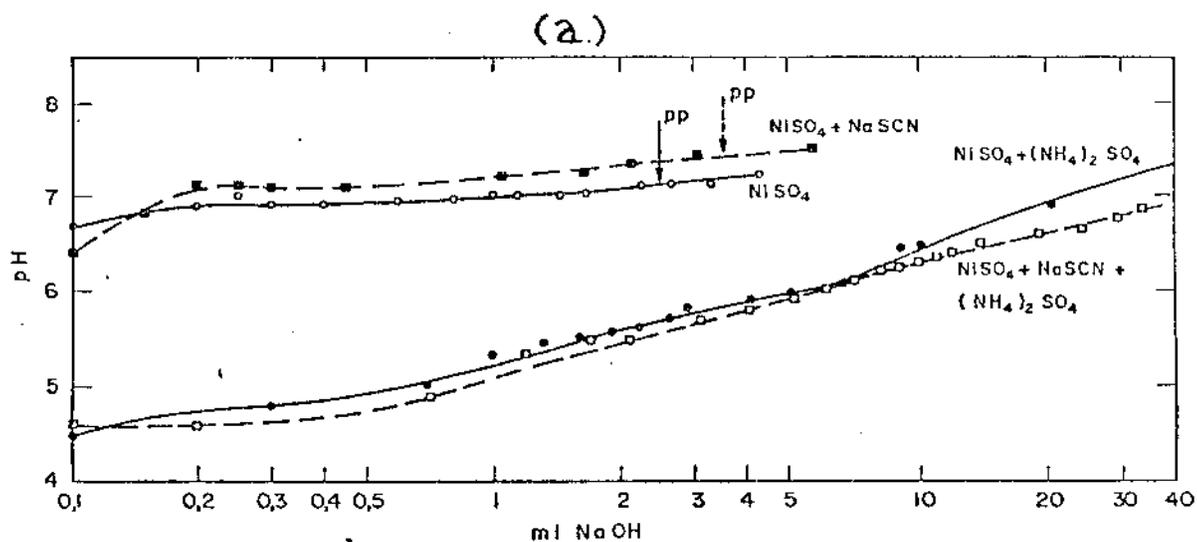


Figura II.6 (a) - Titulação de  $\text{NiSO}_4$  com  $\text{NaOH}$  0.1 M  
(b) - Titulação de  $\text{ZnSO}_4$  com  $\text{NaOH}$  0.1 M

se observou formação de precipitado após a adição de 40 ml de  $\text{NaOH}$ , equivalendo à pH 8.

A formação de complexos de Ni impede portanto a sua precipitação como hidróxido.

Para o  $ZnSO_4$ , observou-se a formação de precipitado, na solução que não continha  $(NH_4)_2SO_4$ , após a adição de 0.5 ml de NaOH. Para a solução contendo  $(NH_4)_2SO_4$ , ocorreu formação de precipitado (hidróxido de zinco), após a adição de 8 ml de NaOH, correspondendo a pH 6.5.

Fica evidenciado, portanto, que o  $NH_3$  nas condições do banho forma complexos com  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , dificultando a precipitação dos hidróxidos destes metais. Conclue-se, também, que a ação complexante do  $NH_3$  é mais pronunciada para o ion  $Ni^{2+}$  do que para o  $Zn^{2+}$  nestas condições.

Assim, na eletrodeposição de níquel preto, pode-se esperar que a inclusão do  $(NH_4)_2SO_4$  na solução por um lado mantenha o pH na superfície do eletrodo e, por outro, dificulte a precipitação dos hidróxidos de zinco e níquel. Pode-se concluir, também, que se houver precipitação de hidróxido, é provável que a precipitação do  $Zn(OH)_2$  ocorra mais fortemente do que a precipitação do  $Ni(OH)_2$ , desde que se mantenham na superfície as relações de concentração  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  do seio da solução.

#### II.4. Oxidação e Redução do Tiocianato de Sódio sobre Eletrodos Metálicos

Foi estudada a redução do tiocianato sobre eletrodos de Ni, Zn e Cu. Observou-se diferenças marcantes entre este processo nos diferentes eletrodos.

Discutiremos primeiro as reações de redução e oxidação do ion  $SCN^-$  sobre eletrodo de Cu.

A figura II.7 apresenta a voltametria de uma solução 0.19 M NaSCN, pH 6 em eletrodo de Cu, com potencial inicial ( $E_1$ )

igual a  $-1000$  mV x ECS.

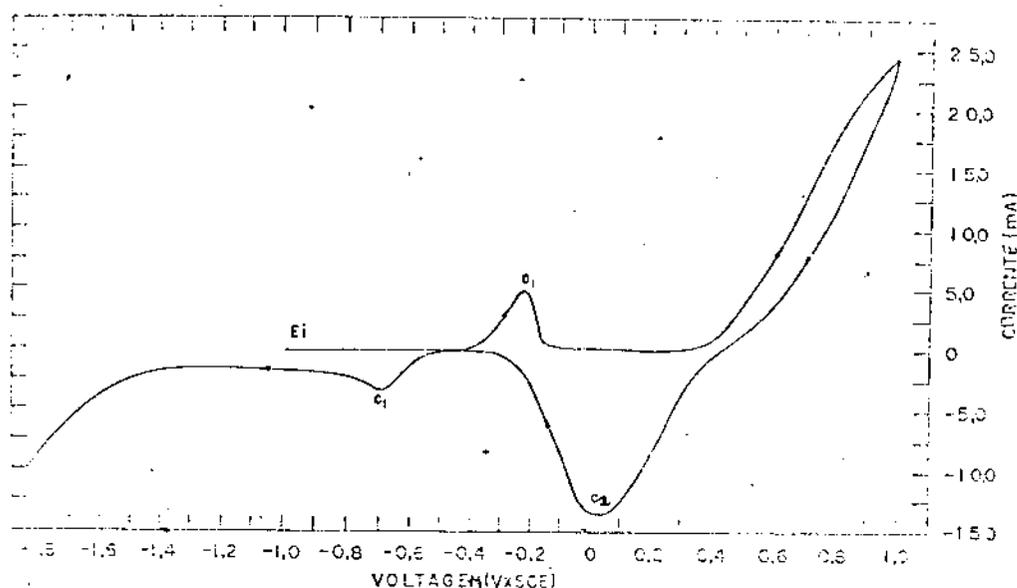


Figura II.7 - Voltametria em NaSCN 0.19 M pH 6  
 eletrodo de Cu - área  $1.3 \text{ cm}^2$   
 velocidade de varredura 20 mV/s

Em aproximadamente  $-400$  mV, a corrente torna-se anódica dando origem a um pico  $a_1$ , seguido de uma região de passividade e uma região de transpassividade.

Na varredura catódica, aparecem 2 picos catódicos ( $c_1$  e  $c_2$ ), seguidos da evolução de hidrogênio.

Se, na varredura anódica, atingimos potenciais de  $+1600$  mV x ECS (figura II.8), aparece uma segunda passividade, e não se observa a evolução de oxigênio, indicando a presença de um filme não condutor. Na varredura catódica, aparecem três picos ( $c_3, c_2, c_1$ ), seguido da evolução de hidrogênio.

O pico catódico  $c_1$  está relacionado com o pico anódico  $a_1$ , dado que ele só aparece se atingimos os potenciais relativos à  $a_1$ .

Foi crescido potenciostaticamente um filme em  $-300$  mV x ECS, e analisado por difração de raios X (Difratômetro Rotaflex Rigaku RV-2000 PL, radiação CuK $\alpha$  152,4 nm). A análise revelou que o filme correspondente ao pico anódico  $a_1$  era CuSCN, policristalino. Assim, interpreta-se o pico  $a_1$  como a formação do CuSCN que passiva, e o pico  $c_1$  como a redução deste filme.

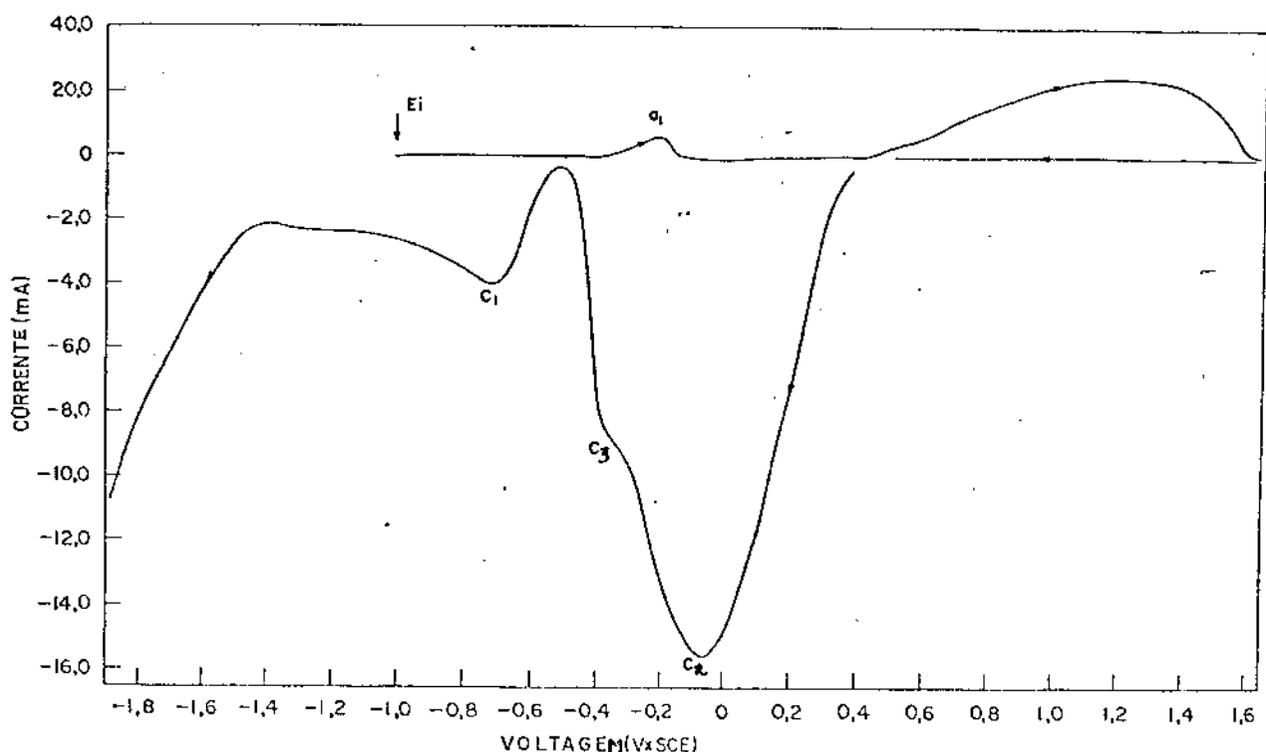


Figura II.8 - Voltametria em eletrodo de cobre NaSCN 0.19 M pH 6 - velocidade de varredura 20 mV/s

O filme crescido na região da segunda passivação ( $\sim +1000$  mV, figura II.8), revelou, por difração de raio-X, ser uma mistura de CuSCN e Cu(SCN) $_2$ .

Os picos  $C_2$  e  $C_3$ , que aparecem na varredura catódica, dependem da velocidade de rotação do eletrodo, indicando espécies solúveis, talvez possivelmente contidos em poros do filme, dado que os picos não desaparecem completamente com a rotação. A relação corrente de pico ( $I_p$ ) versus velocidade de varredura<sup>1/2</sup> ( $v^{1/2}$ ), para estes picos é linear; o cálculo da constante de difusão dá da ordem de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; este valor poderia ser justificado se assumimos filmes porosos. (72)

A diferença entre os potenciais de pico ( $E_p$ ) para os picos  $c_2$  e  $c_3$  é de 300 mV, o que corresponde aproximadamente à diferença entre os valores de  $E_{1/2}$  para os complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$  com  $\text{SCN}^-$  em resultados polarográficos (73). Assim pode-se supor que na região de transpassividade há formação dos complexos  $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$  e  $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ ; os picos  $c_2$  e  $c_3$  corresponderiam à redução destes complexos.

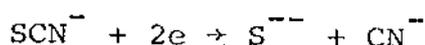
A discussão acima apresentada mostra que, nas condições de eletrodeposição, antes da aplicação de corrente catódica, poderia-se formar camadas de  $\text{CuSCN}$ ; ao aplicar-se a corrente catódica, estas camadas se reduziriam. Pode-se, portanto considerar que a eletrodeposição de níquel preto, se dá sobre uma superfície inicial de cobre, sem a presença de  $\text{CuSCN}$ . Paralelamente, a literatura sobre redução do tiocianato é escassa, apesar de essencial à compreensão do mecanismo de formação do níquel preto.

A região de potenciais que é interessante estudar para a compreensão da redução do  $\text{SCN}^-$  é, portanto, a região em que não existe formação de filmes como o  $\text{CuSCN}$ . Assim, é necessário estudar a região de potenciais mais catódicos do que os potenciais de formação do pico  $a_1$ ; em seguida, discute-se a redução do  $\text{SCN}^-$  sobre eletrodos de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  e  $\text{Ni}$  em potenciais mais catódicos do que

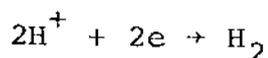
- 600 mV x ECS.

Trabalhou-se, nas experiências descritas a seguir, com soluções desoxigenadas, através do borbulhamento de nitrogênio por pelo menos 20 minutos. Em seguida, era mantida atmosfera de nitrogênio sobre a solução.

Em princípio, as duas únicas reações eletroquímicas que poderiam ocorrer nas varreduras catódicas seriam a redução do ion  $\text{SCN}^-$ , dando origem ao ion sulfeto e ao ion cianeto: (74)



e a evolução de hidrogênio:



ou



A figura II.9 mostra varredura catódica do eletrodo de Cu em solução de NaSCN e em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O eletrodo foi pré-polarizado em - 1500 mV por poucos segundos, e em seguida pulou-se para - 800 mV e fez-se a varredura; a pré-polarização teve por objetivo reduzir os possíveis óxidos crescidos em ar presentes no eletrodo. Desta forma conseguiu-se resultados reprodutíveis, que não se conseguiam sem a pré-polarização.

Da figura II.9, observa-se que a corrente catódica é maior para a varredura em NaSCN do que para a varredura em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , até  $\sim -1100$  mV. A partir deste potencial, a corrente tor-

na-se menor para o NaSCN.

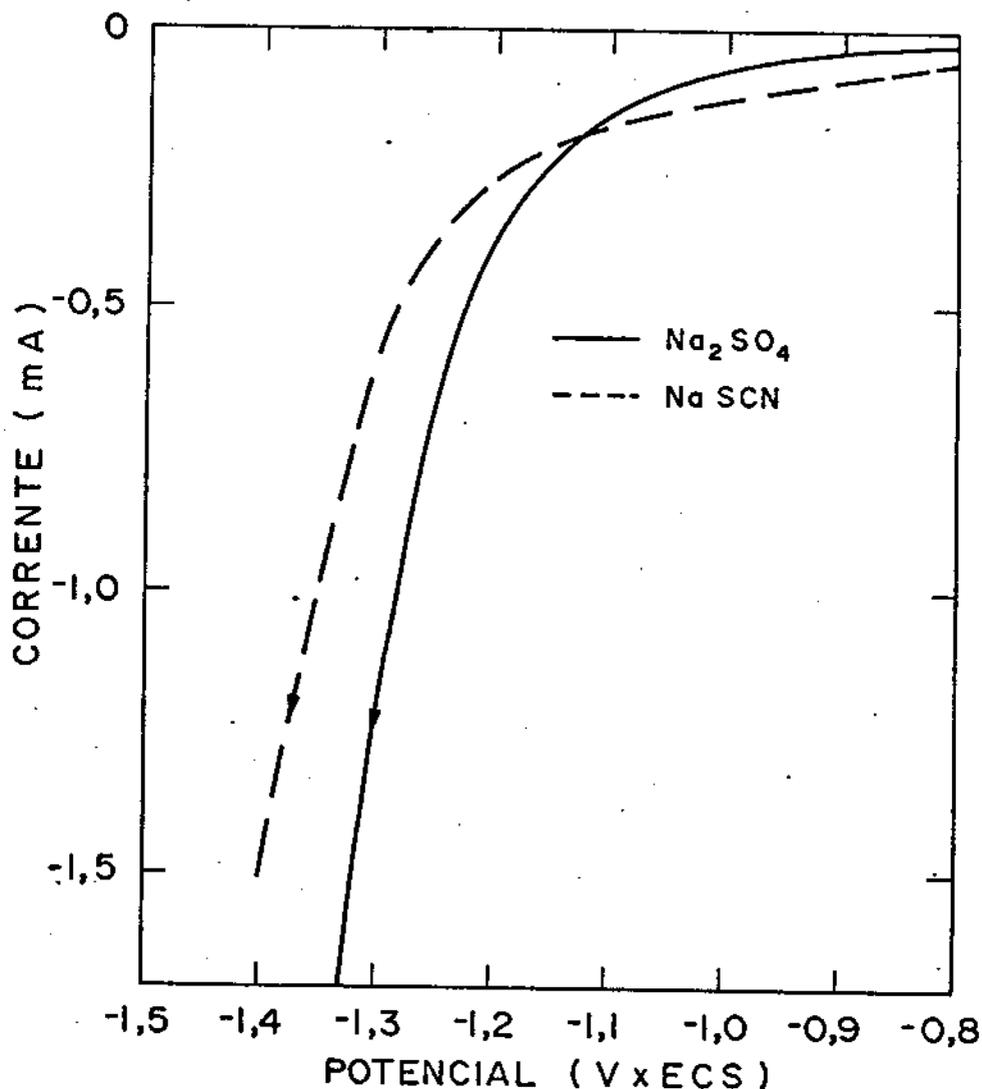


Figura II.9 - Varreduras catódicas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.19 M e em NaSCN 0.19 M  
 eletrodo: Cu  
 velocidade de varredura - 10 mV/s;  $\omega = 2940$  rpm  
 pH=5

A figura II.10 mostra a varredura anódica de eletrodo de Cu em NaSCN e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para todos os potenciais, a corrente em NaSCN é menor do que a corrente em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

As duas soluções tem a mesma molaridade e o mesmo pH. Era de se esperar que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a única reação eletroquímica possível fosse a redução do hidrogênio; em NaSCN, além da redução do

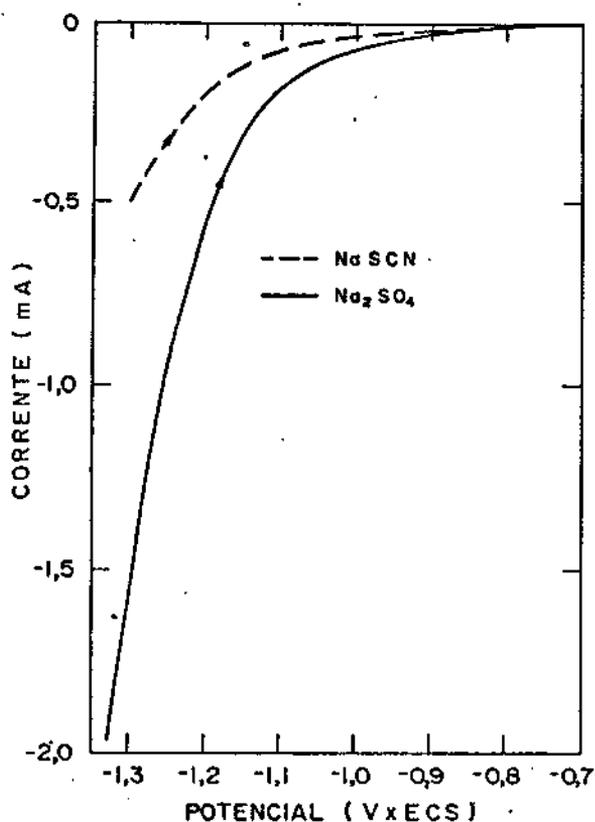


Figura II.10 - Varreduras anódicas em NaSCN 0.19 M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.19 M  
 eletrodo - Cu  
 velocidade de varredura - 10 mV/s;  $\omega=2940$  rpm  
 pH=5

hidrogênio, poderia ocorrer a redução do ion  $\text{SCN}^-$ : estas duas correntes superpostas deveriam dar, para o NaSCN, uma corrente catódica maior do que para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Isto, contudo, não ocorre; ocorre justamente o contrário (na varredura anódica e na varredura catódica após -1100 mV).

A redução do ion  $\text{SCN}^-$  daria origem aos ions  $\text{CN}^-$  e  $\text{S}^{--}$ ; em presença de  $\text{H}^+$ , haveria formação das moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCN}$ ; estas moléculas podem ficar adsorvidas na superfície do eletrodo. Segundo Vetter<sup>(75)</sup>, o  $\text{H}_2\text{S}$  é um inibidor da reação de evolução do hidrogênio, causando aumento da sobrevoltagem de hidrogênio. Isto ex

plicaria a diferença em corrente, das varreduras em NaSCN e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As reduções do hidrogênio e do SCN<sup>-</sup> ocorreria simultaneamente, mas quanto mais efetiva fosse a redução do tiocianato, mais inibida seria a evolução de hidrogênio; as consequências da adsorção de moléculas neutras na redução do tiocianato não são conhecidas; é possível que também haja inibição desta reação. Todos estes dados parecem indicar a possibilidade de redução de tiocianato sobre cobre; contudo, sua importância no estudo da eletrodeposição do níquel preto é relativa, dado que imediatamente após o início da eletrodeposição, esta redução passa a se processar sobre outros compostos já eletrodepositados, e à superfície deixa de ser o cobre.

A figura II.11 mostra as varreduras de eletrodo de zinco em NaSCN e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

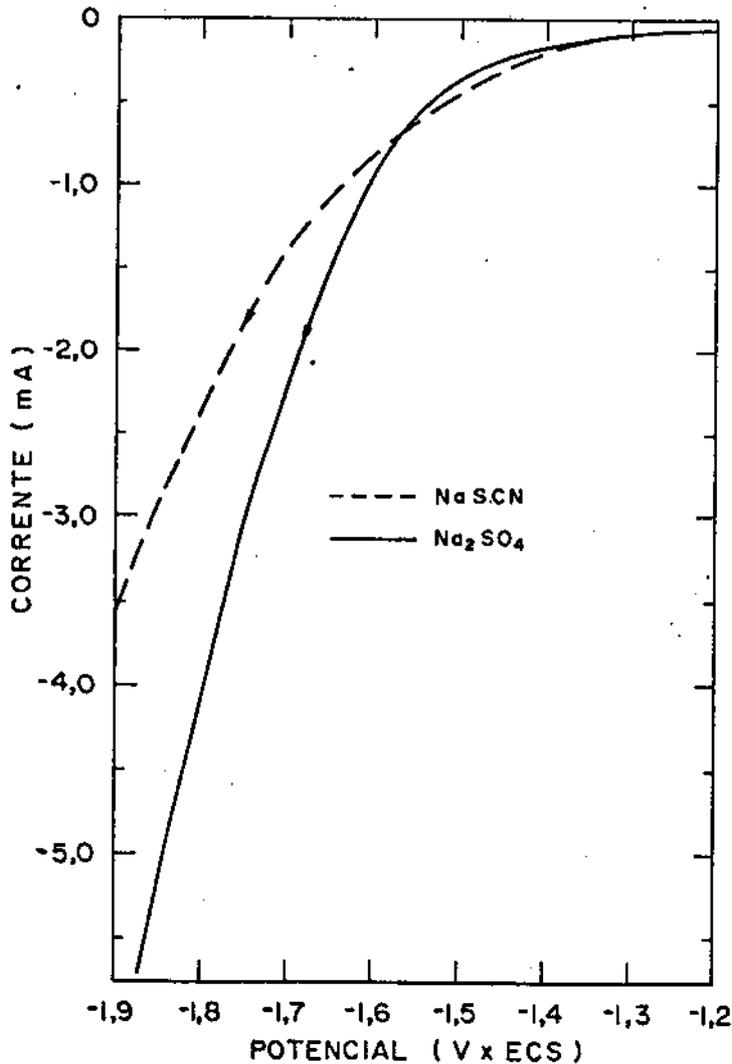


Figura II.11 - Varreduras catódicas em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.19 M e NaSCN 0.19 M  
eletrodo de zinco - área 0,28 cm<sup>2</sup>  
velocidade de varredura 10 mV/s

Observa-se que as correntes são praticamente iguais até - 1400 mV; a partir daí, a corrente catódica em NaSCN é menor do que a corrente em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , indicando novamente algum tipo de inibição das reações eletroquímicas de evolução de hidrogênio.

É interessante ressaltar, por outro lado, que, ao mergulhar um eletrodo de zinco em solução ácida de NaSCN (sem polarizar), há despreendimento de gás com forte cheiro de HCN e  $\text{H}_2\text{S}$ ; isto indica que a reação de redução de  $\text{SCN}^-$  ocorre facilmente sobre eletrodo de zinco, e que com certeza estaria ocorrendo nos potenciais de eletrodeposição estudados.

Finalmente, no caso da redução de tiocianato de sódio, sobre eletrodo de níquel, o comportamento é distinto desta mesma reação sobre os eletrodo de cobre ou zinco.

A figura II.12 mostra as varreduras catódicas de eletrodo de níquel em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e NaSCN. A corrente catódica é igual até - 1000 mV, e a partir daí a corrente catódica em NaSCN é maior do que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , indicando que a redução do tiocianato torna-se detectável, por voltametria, a partir de - 1000 mV. Aparentemente, a redução do tiocianato sobre eletrodo de níquel não causa inibição da redução do hidrogênio.

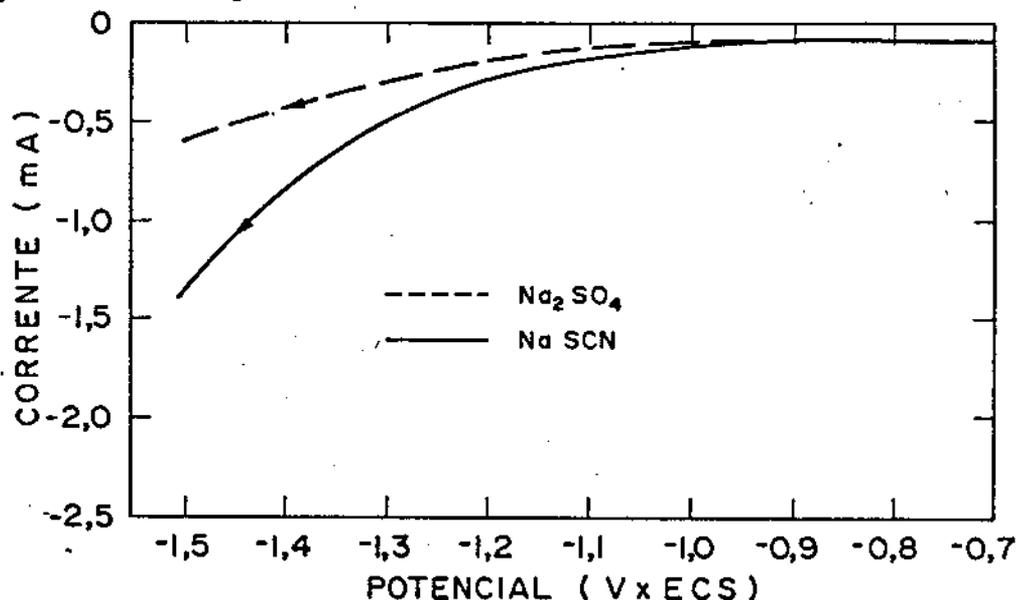


Figura II.12 - Varredura catódica em NaSCN 0.19 M e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.19 M eletrodo de Ni - área  $0.2 \text{ cm}^2$  velocidade de varredura - 10 mV/s;  $\omega = 2940 \text{ rpm}$

A figura II.13 mostra a varredura catódica de eletrodo de níquel em solução de sulfato de amônia e solução de sulfato de amônia com tiocianato de sódio.

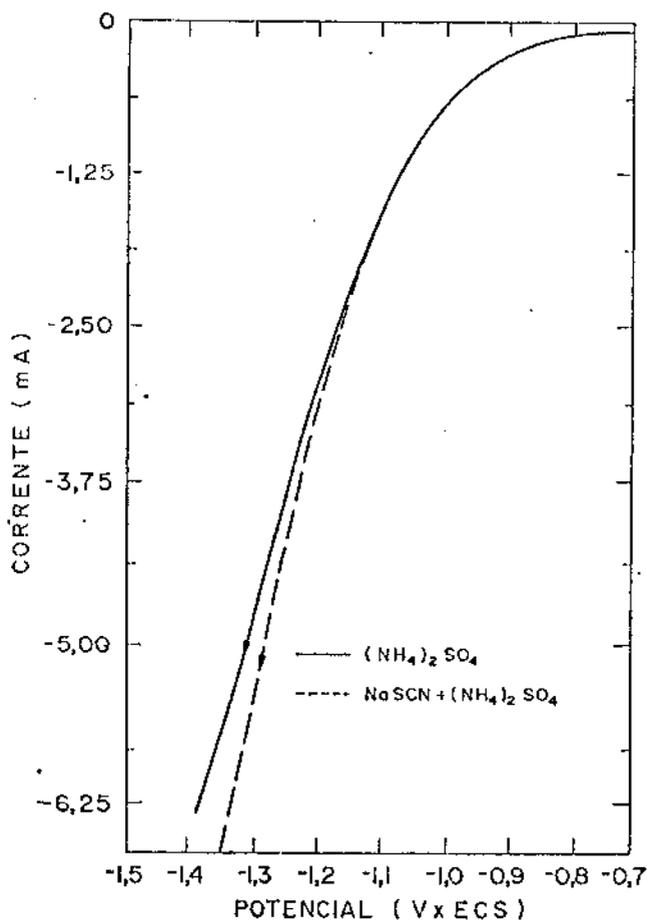


Figura II.13 - Varredura catódica em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M e em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M + NaSCN 0.19 M  
eletrodo - Ni área 0.2 cm<sup>2</sup>  
velocidade de varredura 10 mV/s;  $\omega = 2940$  rpm

A corrente catódica é igual, nas duas soluções, até - 1100 mV; a partir daí, a corrente catódica na solução que contém tiocianato é maior, indicando que a redução do tiocianato torna-se visível à partir de - 1100 mV. O corrimento para valores mais catódicos (ver figura II.12) indicaria que a redução do tio-

cianato é influenciada pelo pH superficial.

Consideremos agora a redução do tiocianato em presença de sulfato de amônia e sulfato de níquel.

A figura II.14 mostra a varredura catódica de eletrodo de níquel em duas soluções:  $\text{NaSCN } 0.19 \text{ M} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 0.3 \text{ M} + 10^{-5} \text{ M NiSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 0.3 \text{ M} + 10^{-5} \text{ M Ni SO}_4$ .

As duas varreduras são iguais até aproximadamente -1150 mV; tem portanto o mesmo tipo de comportamento das varreduras na ausência de sulfato de níquel (figura II.13); a corrente, contudo, é maior, indicando provavelmente deposição de níquel.

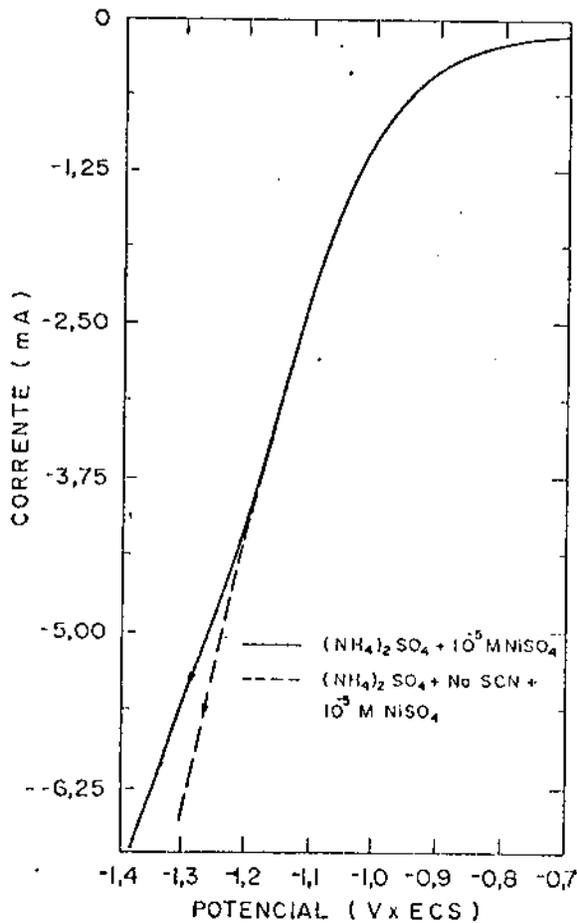


Figura II.14 - Varredura catódica em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 0.3 \text{ M} + \text{Ni SO}_4 \text{ } 10^{-5} \text{ M}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 0.3 \text{ M} + \text{NaSCN } 0.19 \text{ M} + \text{NiSO}_4 \text{ } 10^{-5} \text{ M}$ .

eletrodo de níquel - área  $0.2 \text{ cm}^2$

velocidade de varredura -  $10 \text{ mV/s}$ ;  $\omega = 2940 \text{ rpm}$

Se aumentamos a concentração de sulfato de níquel para  $10^{-2}M$ , as varreduras tornam-se distintas a partir de  $-0,7$  V (figura II.15).

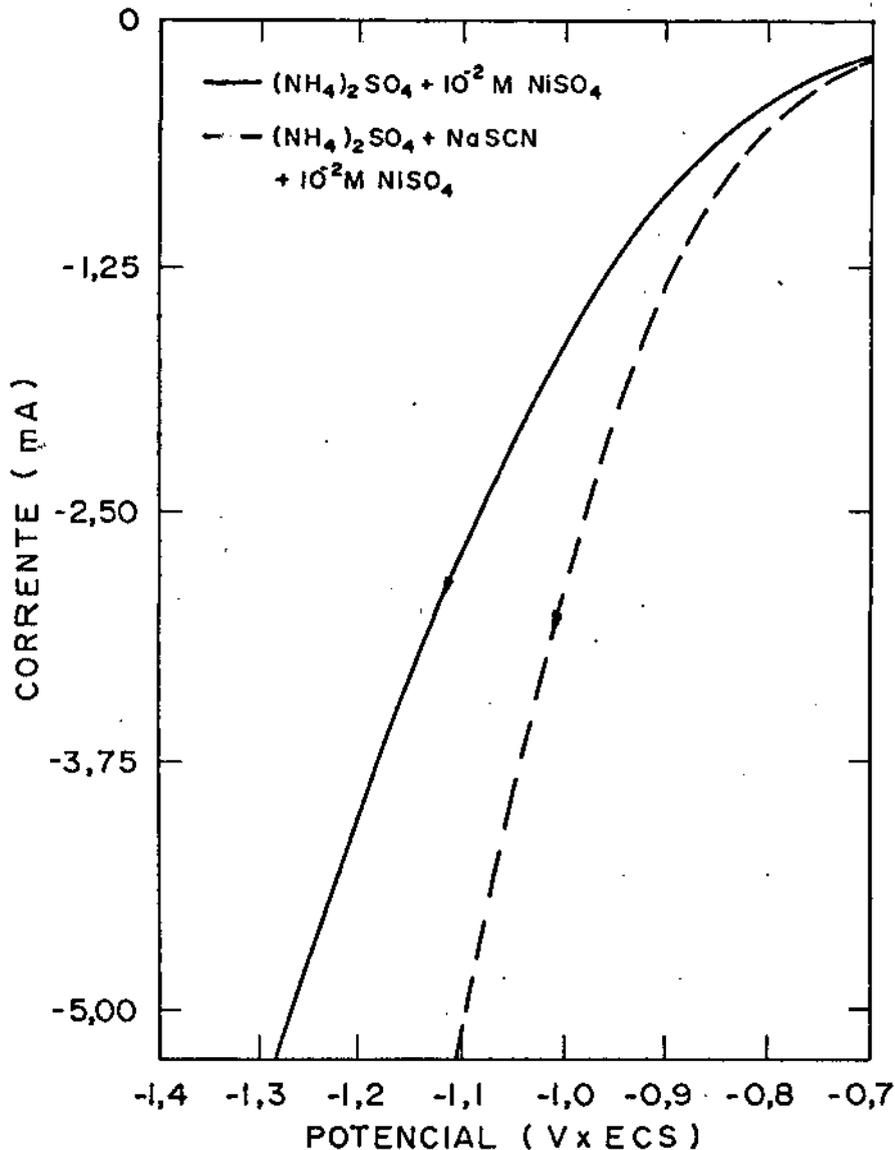


Figura II.15 - Varredura catódica em  $(NH_4)_2SO_4$   $0.3M + Ni SO_4$   $10^{-2}M$  e em  $(NH_4)_2SO_4$   $0.3M + NaSCN$   $0.19 M + Ni SO_4$   $10^{-2} M$ . eletrodo Ni área  $0.2 cm^2$  velocidade de varredura -  $10 mV/s$ ;  $\omega = 2940 rpm$

A corrente catódica na solução contendo NaSCN é bem maior que a corrente catódica na solução sem NaSCN. Este comportamento pode ser explicado se supusermos que a redução do tiocianato acontece, nesta solução, a partir de  $-0.7$  V. Assim, teríamos simultaneamente deposição de níquel, redução do tiocianato dando ori

gem ao íon sulfeto e precipitação do sulfeto de níquel na superfície do eletrodo. A evolução de hidrogênio sobre sulfeto de níquel, sendo mais forte que a evolução de hidrogênio sobre níquel, explicaria ao menos parcialmente o aumento de corrente catódica.

A figura II.16 mostra a varredura em sulfato de amônia de um eletrodo contendo sulfeto de níquel (previamente depositado em solução de  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{NaSCN}$ ) comparado à varredura de eletrodo de níquel nesta mesma solução, mostrando que a evolução de hidrogênio sobre sulfeto de níquel é maior que a evolução de hidrogênio sobre Ni, o que está de acordo com a literatura<sup>(76)</sup>.

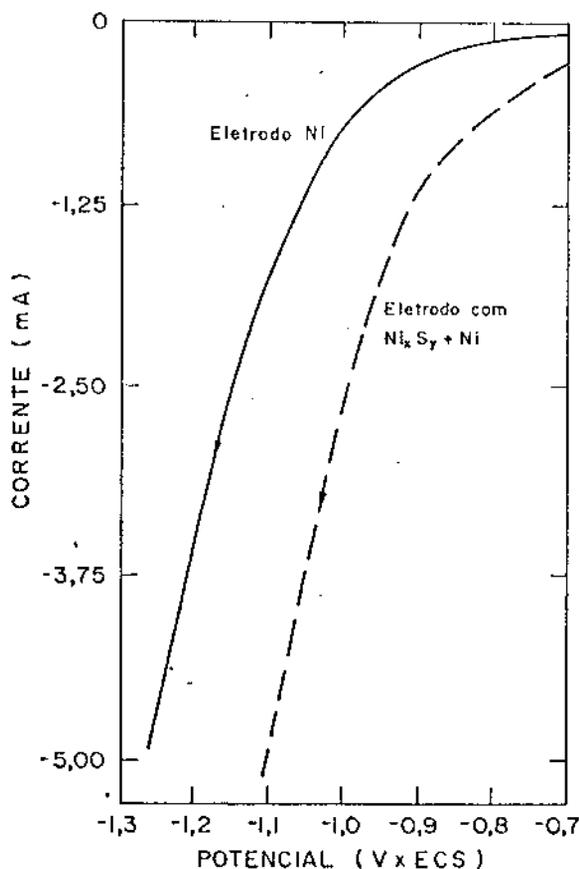


Figura II.16 - Varredura em sulfato de amônia: O eletrodo contendo sulfeto de níquel foi obtido através da eletrodeposição do eletrodo de Ni em solução contendo  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{NaSCN}$ .

área geométrica do eletrodo : 0.2 cm<sup>2</sup>

velocidade de varredura: 10 mV/s ;  $\omega$  = 2940 rpm

Considerando novamente as figuras II.14 e II.15, elas indicam que em presença de concentrações razoáveis de  $\text{NiSO}_4$  ( $10^{-2}\text{M}$ ), a redução do tiocianato se desloca para valores mais anódicos. Poder-se-ia pensar em algum tipo de impedimento para esta reação também sobre eletrodo de níquel: com o aumento da concentração de sulfato de níquel em solução, passaríamos a ter forte renovação da superfície do eletrodo, em consequência da deposição de níquel, e o impedimento seria parcialmente eliminado, deslocando a reação para valores mais anódicos.

É possível também, que a redução do tiocianato dependa do pH na superfície do eletrodo, como assinalado, dado que em presença de sulfato de amônio, que é uma solução tampão, ela é visível a partir de  $\sim -1100$  mV, ao contrário do que acontece na ausência de sulfato de amônio, quando ela é visível a partir de  $-1000$  mV. Na presença de sulfato de níquel, havendo precipitação de sulfeto de níquel, o pH na superfície do eletrodo tenderia a subir, o que possivelmente causaria um aumento da redução do tiocianato, num processo autocatalítico. É de se ressaltar que um aumento muito grande do pH na superfície do eletrodo, poderia eventualmente causar precipitação de hidróxido de níquel, que limitaria a área eletroativa do eletrodo.

## II.5. Redução dos Íons Metálicos $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , na presença dos Íons $\text{NH}_4^+$ e/ou $\text{SCN}^-$

No item anterior foi discutida a redução do íon  $\text{SCN}^-$  sobre diferentes eletrodos metálicos e, em sua parte final, esta redução na presença de baixas concentrações de  $\text{Ni}^{2+}$ . Discutiremos aqui a redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de soluções con-

tendo isoladamente cada íon metálico, na presença de  $\text{SCN}^-$  e/ou  $\text{NH}_4^+$ , na concentração original da banho de níquel preto (item II.2). A redução conjunta dos dois íons metálicos será analisada no capítulo 3.

A figura II.17 mostra voltametrias de eletrodo de cobre em solução contendo  $\text{NiSO}_4$  0.13 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M. O potencial inicial foi  $E_i = -300$  mV x ECS, varrendo-se inicialmente na direção catódica. Se o potencial mínimo atingido na varredura catódica ( $E_{\text{Min}}$ ) é menor que  $-600$  mV x ECS, não há deposição detetável de níquel, como pode ser visto pela ausência de picos anódicos na varredura anódica. Para  $E_{\text{Min}}$  mais negativos que  $-600$  mV x ECS, aparece um pico anódico, na varredura anódica, com potencial de pico  $E_p \sim -180$  mV x ECS; a carga deste pico aumenta com o deslocamento de  $E_{\text{Min}}$  para valores mais negativos.

Estes dados indicam que a eletrodeposição de níquel, a partir de uma solução contendo sulfato de níquel 0.13 M, ocorre significativamente a partir de  $-600$  mV x ECS.

Levantou-se curvas cronoamperométricas, para distintos potenciais e eletrólitos, a saber:  $\text{NiSO}_4$  0.13 M,  $\text{NiSO}_4$  0.13 M +  $\text{NaSCN}$  0.19 M,  $\text{NiSO}_4$  0.13 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M e  $\text{NiSO}_4$  0.13 M +  $\text{NaSCN}$  0.19 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M. O pH destas soluções foi mantido em  $\sim 4.6$ . Utilizou-se um eletrodo de cobre, área geométrica  $1.3 \text{ cm}^2$  (ver item II.2). Depois de algum tempo de eletrodeposição, a corrente tornara-se constante. A figura II.18 apresenta gráficos corrente x potencial, obtidos tomando-se os valores de corrente constante, para cada potencial e para cada eletrólito.

A curva (a) foi obtida em solução contendo apenas sulfato de níquel. A deposição de níquel provavelmente ocorre, nesta solução, conjuntamente com a precipitação de hidróxido de níquel

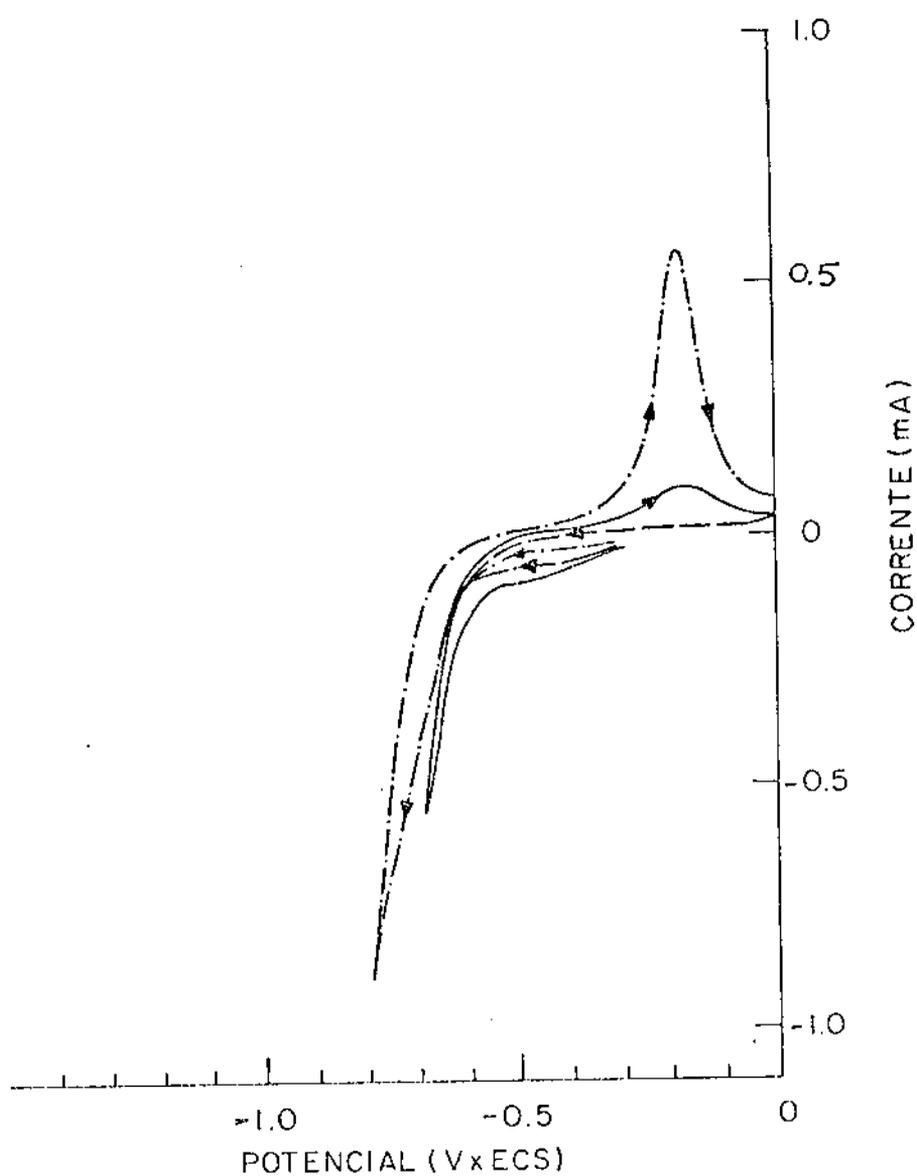


Figura II.17 - Voltametria de eletrodo de cobre em solução  $\text{NiSO}_4$   
 $0.13 \text{ M} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 0.3\text{M}$   
 área do eletrodo:  $1.3 \text{ cm}^2$   
 velocidade de varredura  $v = 20 \text{ mV/s}$   
 solução desoxigenada

na superfície do eletrodo, dada a evolução de hidrogênio, que aumenta o pH superficial. O hidróxido de níquel, sendo não condutor, limita a área eletroativa do eletrodo, causando correntes menores,

do que as obtidas para deposição de níquel na presença de sulfato de amônia (curva C).

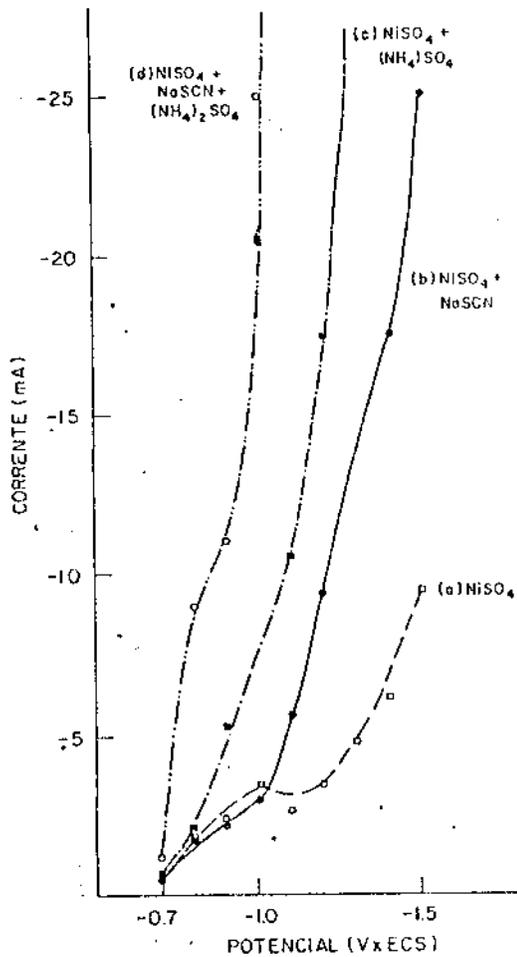


Figura II.18 - Curvas corrente x potencial, obtidas a partir de curvas cronoamperométricas, considerando-se os valores de corrente na região constante eletrodo de cobre área 1.3 cm<sup>2</sup>

curva a: eletrólito NiSO<sub>4</sub> 0.13 M  
 curva b: eletrólito NiSO<sub>4</sub> 0.13 M + NaSCN 0.19 M  
 curva c: eletrólito NiSO<sub>4</sub> 0.13 M + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.3 M  
 curva d: eletrólito NiSO<sub>4</sub> 0.13 M + NaSCN 0.19 M + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.3 M  
 pH dos eletrólitos: 4.6

A curva (b) foi obtida em solução contendo

$\text{NiSO}_4 + \text{NaSCN}$ . Além da deposição de níquel, é provável que estejam ocorrendo a redução do íon  $\text{SCN}^-$  à sulfeto e a conseqüente precipitação de sulfeto de níquel (condutor) na superfície do eletrodo. A ausência de sulfato de amônia na solução permite supor que há coprecipitação de hidróxido de níquel. A presença de hidróxido de níquel não condutor no filme depositado explicaria as menores correntes observadas na curva b, quando comparadas à curva c. A presença de sulfeto de níquel coprecipitado no filme, contudo, faria, por um lado, que a área eletroativa do eletrodo fosse maior quando comparada com a área eletroativa do eletrodo em solução contendo apenas  $\text{NiSO}_4$  (curva a): por outro lado, a alta evolução de hidrogênio sobre sulfeto de níquel (ver figura II.16) explicaria as maiores correntes (em comparação com a curva a) obtida para mais altos valores do potencial. Existe, portanto, para filmes obtidos em solução contendo sulfato de níquel e tiocianato de sódio, uma competição entre a deposição de níquel metálico, e as precipitações de sulfeto de níquel e hidróxido de níquel, além da evolução de hidrogênio sobre estes diferentes depósitos.

A curva c, obtida em solução contendo  $\text{NiSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , indica a deposição de níquel sobre o eletrodo, além da evolução de hidrogênio sobre níquel. Não há limitação em corrente.

A curva d, foi obtida em solução contendo  $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaSCN}$ , sugerindo a possibilidade de vários processos paralelos: deposição de níquel, redução do tiocianato à sulfeto e conseqüente precipitação de sulfeto de níquel; evolução de hidrogênio sobre níquel e sobre sulfeto de níquel. A precipitação de hidróxido de níquel estaria impedida pela presença do sulfato de amônia em solução.

A eletrodeposição de zinco, a partir de solução contendo  $\text{ZnSO}_4$  0.13 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M, ocorre significativamente para potenciais mais catódicos que - 1.1 V x ECS, como pode ser visto na figura II.19, que mostra varreduras sucessivas de eletrodo de cobre na solução acima mencionada. O potencial inicial foi  $E_i = - 1.0$  V x ECS, varrendo-se inicialmente na direção anódica. Para potenciais máximos ( $E_{\text{Min}}$ ) atingidos, na varredura catódica, mais negativo que - 1.1 V x ECS, aparecem picos anódicos, na varredura anódica, atribuídos à dissolução do zinco, já que a carga destes picos aumenta com o deslocamento de  $E_{\text{MÁX}}$  para valores mais negativos.

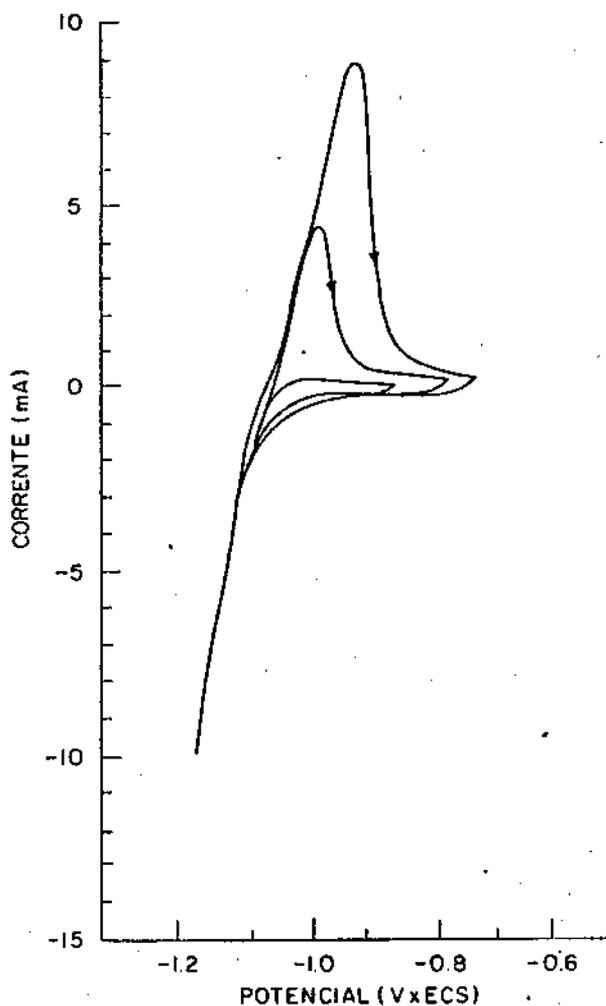


Figura II.19 - Varreduras sucessivas de eletrodo de cobre em solução  $\text{ZnSO}_4$  0.13 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M  
 velocidade de varredura 20 mV/s  
 área do eletrodo 1.3 cm<sup>2</sup>  
 potencial inicial  $E_i = - 1.0$  V x ECS

Curvas semelhantes às curvas apresentadas na figura II.18 foram levantadas para eletrólitos com as seguintes composições:  $\text{ZnSO}_4$  0.13 M;  $\text{ZnSO}_4$  0.13 M + NaSCN 0.19 M;  $\text{ZnSO}_4$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M e  $\text{ZnSO}_4$  0.13 M + NaSCN 0.19 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M. Estas curvas são, contudo de difícil interpretação, e estão na Fig. II-20.

A curva (a), obtida em solução contendo apenas sulfato de zinco, representaria a deposição de zinco no eletrodo. Dado o alto sobrepotencial de hidrogênio sobre zinco, a precipitação de hidróxido de zinco é menos provável que no caso do níquel; contudo, há a possibilidade de alguma coprecipitação de hidróxido, conjuntamente com o zinco metálico.

A curva (b) foi obtida em solução contendo  $\text{ZnSO}_4$  e NaSCN; existe, além da deposição de zinco, a possibilidade da redução do íon tiocianato à sulfeto e conseqüente precipitação de sulfeto de zinco no eletrodo. Várias reações paralelas estariam possivelmente acontecendo: deposição de zinco, redução do tiocianato à sulfeto com conseqüente precipitação de sulfetos de zinco, e precipitação de hidróxido de zinco. Dado que a evolução de hidrogênio sobre sulfeto de zinco é maior do que sobre zinco (figura II.21), existe maior probabilidade, nesta solução, de grande precipitação de hidróxido de zinco na superfície do eletrodo. O hidróxido de zinco precipitado, sendo não condutor, limitaria a área eletroativa do eletrodo e seria responsável pelo patamar existente na curva (b). Às mais altas, potenciais, a precipitação de sulfeto de zinco na superfície do eletrodo seria dominante (com relação à precipitação de hidróxido), e aumentaria a condutividade do filme.

A curva (c), obtida em eletrólito contendo  $\text{ZnSO}_4$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , mostra a deposição de zinco à partir desta solução; a existência de um pequeno patamar não foi explicada, podendo ser

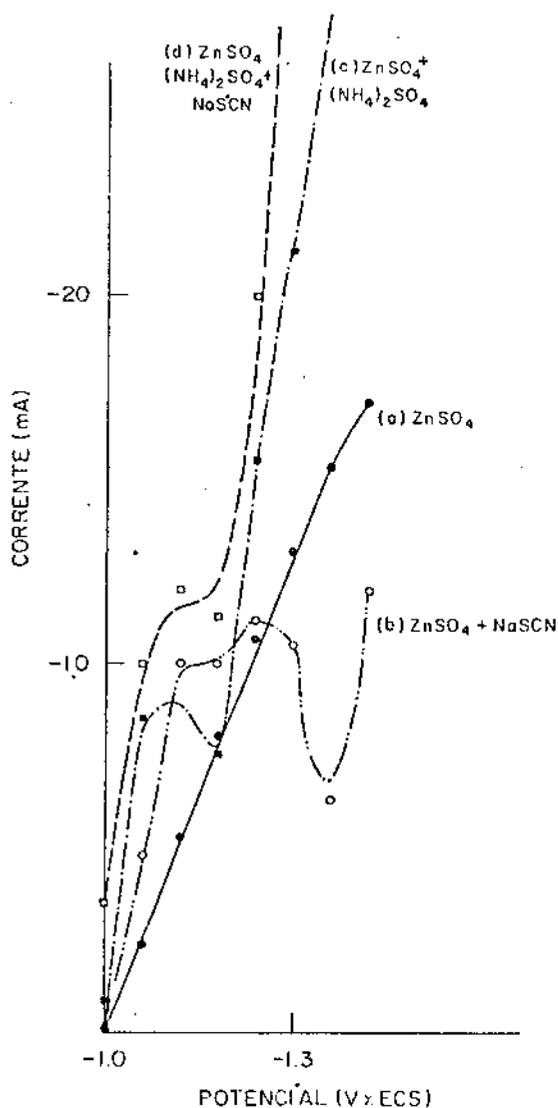


Figura II.20 - Curvas corrente x potencial, obtidas a partir de curvas cronoamperométricas, considerando-se os valores de corrente na região constante.  
 eletrodo de cobre área 1.3 cm<sup>2</sup>  
 curva a - eletrólito ZnSO<sub>4</sub> 0.13 M  
 curva b - eletrólito ZnSO<sub>4</sub> 0.13 M + NaSCN 0.19 M  
 curva c - eletrólito ZnSO<sub>4</sub> 0.13 M + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.3 M  
 curva d - eletrólito ZnSO<sub>4</sub> 0.13 M + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.3 M + NaSCN 0.19 M

parcialmente atribuível à precipitação de algum hidróxido de zinco.

A curva(d) representaria a deposição de zinco, conjuntamente com a redução do tiocianato à sulfeto e conseqüente incorporação do sulfeto de zinco no filme eletrodepositado. Surge novamente um pequeno patamar.

Como discutido no capítulo I, ítem I.3, estas curvas permitem múltiplas interpretações, dado que existe uma competição entre a precipitação de hidróxidos e sulfetos no filme, renovando a superfície do eletrodo e fazendo com que as reações químicas e eletroquímicas se processem, em cada situação, sobre eletrodos distintos, com conseqüência na cinética de cada reação. A discussão relativa as figuras I18 e I20 devem ser encarados, portanto, como hipóteses, sendo admissíveis também, outras interpretações.

## II.6. Conclusões

A presença de sulfato de amônia na solução de níquel preto tem como função o impedimento, parcial ou total (dependendo das condições de eletrodeposição) da precipitação dos hidróxidos metálicos na superfície do eletrodo.

A redução do tiocianato dá origem aos íons  $S^{2-}$  e  $CN^{2-}$ ; na presença de íons metálicos em solução, ocorre precipitação de sulfetos na superfície do eletrodo. Na ausência de íons metálicos em solução, a redução do tiocianato sobre eletrodos de cobre e zinco apresenta comportamento anômalo, ao menos se comparada com a redução deste íon sobre eletrodo de níquel; isto poderia ser explicado em virtude da adsorção de moléculas de  $H_2S$  e  $HCN$  na superfície dos eletrodos de cobre ou zinco, limitando também a cinética de redução do tiocianato sobre estes eletrodos. Sobre ele-

-trodos de níquel, temos a redução do tiocianato sem inibição.

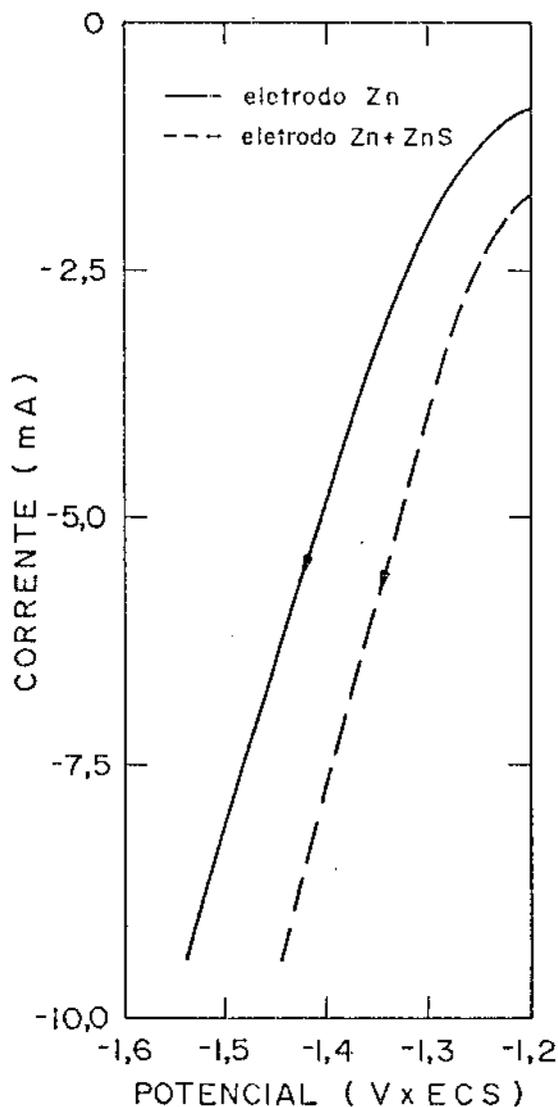


Figura II.21 - Varredura em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3M.  
Velocidade de varredura = 10mV/s.  
Velocidade de rotação  $w = 2940$  rpm.

Os dois eletrodos foram obtidos por eletrodeposição em substrato de Cu (área  $1.3 \text{ cm}^2$ ) nas seguintes condições:

- eletrodo Zn: eletrólito  $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $E_d = -1.4 \text{ V x ECS}$ ;  $Q_d = 0.3 \text{ C}$ ;
- eletrodo Zn+ZnS: eletrólito  $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaSCN}$ ;  $E_d = -1.4 \text{ V x ECS}$ ;  $Q_d = 0.3 \text{ C}$

## CAPÍTULO III

## CODEPOSIÇÃO METÁLICA E VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

## III.1 - Introdução

A solução para deposição de níquel preto contém ions metálicos de níquel e zinco, o que sugere a possibilidade que o filme contenha regiões metálicas originárias da eletrodeposição destes ions. Estas regiões podem, em princípio, conter isoladamente um ou outro metal; ou podem conter ligas destes metais. Nos potenciais típicos da eletrodeposição de níquel preto teremos em geral, a codeposição; dependendo do potencial de deposição e das concentrações superficiais dos metais, a relação entre as quantidades e fases de Ni e Zn pode variar.

A deposição de um metal A a partir de seu ion em solução aquosa é importante em potenciais mais catódicos que o potencial reversível  $E_A^R$ :

$$E_A^R = E_A^O + \frac{RT}{nF} \ln a_{M_A^+}^{\text{sup}}$$

onde:

$E_A^O$  = potencial padrão da reação  $Me_A^{n+} + ne \rightleftharpoons Me_A^O$

R = constante dos gases

T = temperatura

n = valência do ion

F = constante de Faraday

$a_{M_A^+}^{\text{sup}}$  = atividade superficial do ion metálico em solução

Se a eletrodeposição ocorre à um potencial  $E_A$ , define-se o sobrepotencial como:

$$\eta_A = E_A - E_A^R$$

A densidade de corrente de eletrodeposição pode ser descrita (se o sobrepotencial de transferências de carga é dominante<sup>(77)</sup>) pela equação de Butler-Volmer<sup>(78)</sup> (considerando-se apenas a corrente catódica)

$$i_A = i_{O_A} \exp \left[ - \frac{(1-\beta_A)}{RT} F \eta_A \right]$$

onde:

$\beta_A$  = fator de simetria de barreira de potencial

$i_{O_A}$  = densidade de corrente de troca

Na figura III.1 estão apresentadas as curvas corrente-tensão hipotéticas para eletrodeposição isolada de dois metais A e B (A mais nobre que B).

Os primeiros trabalhos dedicados à codeposição previam que a cinética de redução simultânea dos dois metais (curva A+B) poderia ser obtido a partir da soma das curvas de polarização individual de cada ion. A composição da liga seria determinada pela razão entre o valor da densidade de corrente total, num dado potencial, e o valor das densidades de corrente individuais, no mesmo potencial. Trabalhos mais recentes<sup>(77,79)</sup> mostraram contudo, que este esquema simples raramente ocorre, sendo incorreto na maioria dos casos considerar a eletrodeposição simultânea de

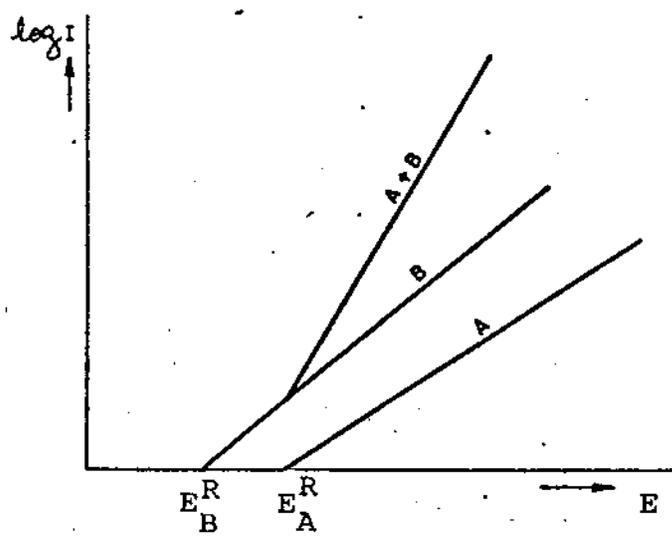


Figura III.1 - Deposição de metais A e B e codeposição (A+B)

dois metais como ocorrências independentes.

Para que haja deposição simultânea à um determinado potencial E é necessário que

$$\eta_{A+O} + E + \frac{RT}{nF} \ln a_{M_A^+}^{sup} = \eta_{B+O} + E + \frac{RT}{nF} \ln a_{M_B^+}^{sup}$$

É necessário considerar, contudo que na eletrodeposição simultânea de dois metais, nenhum destes termos fica igual aos valores obtidos para deposição isolada destes ions.

A atividade dos dois ions metálicos em solução, mesmo quando as concentrações destes ions na solução que contém os

dois ions é idêntica à concentração nas soluções dos ions isolados, não permanece invariável, dado que depende da concentração total de todas as partículas carregadas em solução<sup>(79)</sup>. Por outro lado, a complexação dos ions metálicos pode variar quando se faz a solução contendo os dois ions metálicos (mantida as concentrações dos sais metálicos e dos agentes complexantes invariáveis).

Os potenciais-padrão  $E_A^O$  e  $E_B^O$  são obtidos considerando-se a deposição metálica sobre substrato do mesmo metal. É natural que estes potenciais mudem se se considera que o substrato, na codeposição, não é um metal puro e sim uma (ou mais) ligas, e possivelmente variando durante o tempo de eletrodeposição. Estes potenciais seriam o potencial padrão da reação  $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^O_{(liga)}$  onde o metal  $Me^O_{(liga)}$  estaria incorporado à uma rede distinta da deposição simples. Além disto, dependendo do tipo de liga estes potenciais-padrão são distintos. A formação de misturas destes metais (eutéticos), soluções sólidas ou compostos intermetálicos, dão origem a potenciais padrão, para cada elemento, distintos. Em consequência de todos estes fatores, o sobrepotencial de eletrodeposição para cada ion pode ser bastante diferente, na codeposição simultânea, e na deposição simples destes metais. A cinética da deposição depende, em consequência, destes fatores tornando bastante difícil a previsão (a partir de quantidades como atividade, potencial padrão, etc.) da composição do depósito bimetálico a ser obtido em determinado potencial de deposição. Além disto, é perfeitamente possível, dada a variação da atividade de cada ion e do potencial padrão ao longo do tempo de eletrodeposição, a existência de diferentes fases no depósito obtido.

A análise da estrutura e das propriedades físicas de depósitos bimetálicos obtidos por eletrodeposição<sup>(80)</sup>, mostra que

são em geral, bastante diferentes de ligas metálicas preparadas termicamente, com a mesma composição. A mudança das condições de eletrodeposição muitas vezes mantém a composição, mas muda a estrutura de fase do depósito. Muitas vezes a estrutura dos eletrodepósitos não corresponde às previstas no diagrama de fase dos metais. Autores<sup>(81,82)</sup> encontraram soluções sólidas supersaturadas, com composições muito distintas das previstas pelos diagramas de fase. Algumas vezes foram encontradas fases no eletrodepósito que corresponderiam, no diagrama de fases, à altas temperaturas.

Segundo Fischer e Banarjie<sup>(82)</sup> a formação de fases encontradas à altas temperaturas e o aumento dos limites de solubilidade na eletrodeposição, sugerem que átomos metálicos de "temperatura elevada" são produzidos no "limiar" da eletrodeposição. Eles propõem que os ions, ao se reduzirem, formam uma camada na superfície do eletrodo, similar a um estado fundido destes metais: esta camada, em seguida, se solidificaria tal qual. Gorbunov e Polukarov<sup>(79)</sup> propõem uma teoria baseada no aumento do potencial do eletrodo devido à nucleação de novas fases, para o aumento dos limites de solubilidade nas soluções sólidas. Além disso, sugerem que seria possível entender a cinética de deposição dos eutéticos se fosse considerada a variação das áreas de cada tipo de metal eletrodepositado, na formação do eutético.

É necessário ressaltar que, na análise da cinética de deposição bimetálica através de curvas de polarização, a evolução de hidrogênio, que depende do tipo de substrato no qual ela ocorre, cumpre papel importante, podendo dificultar a análise.

Alguns autores estudaram a codeposição de níquel e zinco. Lustman<sup>(83)</sup> observou, em condições galvanostáticas, que as curvas de polarização total tinham um aumento brusco do poten-

cial catódico, concluindo que isto era devido à formação de uma nova fase do composto eletrodepositado. Rama-Char<sup>(84)</sup> mostrou que realmente este salto em potencial, corresponde a transformação de uma fase em outra. Kudryatsev<sup>(85)</sup>, estudando a eletrodeposição de ions de níquel e zinco a partir de soluções contendo amônia, encontrou que em baixas densidades de corrente formam-se soluções sólidas supersaturadas de zinco em níquel (fase  $\alpha$ ). Com o aumento do potencial, a corrente mantinha-se constante, até que, ao se formar uma nova fase, a corrente voltava a variar com o potencial. Nesta última região, a estrutura correspondia à uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A região de corrente constante foi interpretada como correspondendo à nucleação lenta da nova fase.

A existência de patamares e picos na curva potenciométrica de eletrodeposição do níquel preto (Figura II.4, capítulo II) indica a existência deste tipo de fenômeno não só para a codeposição de níquel e zinco, como também para os compostos não metálicos depositados. Neste capítulo, analisaremos apenas o caso da codeposição metálica.

A Figura III.2 mostra o diagrama de fase do sistema Ni-Zn<sup>(86)</sup>. Pode-se observar, neste diagrama, a existência, no equilíbrio, de sete fases fundamentais distintas: Zn(Ni),  $\beta_1$ ,  $\beta$ , Ni<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>,  $\gamma_1$ ,  $\delta$ . Isto mostra a possível complexidade do eletrodepósito.

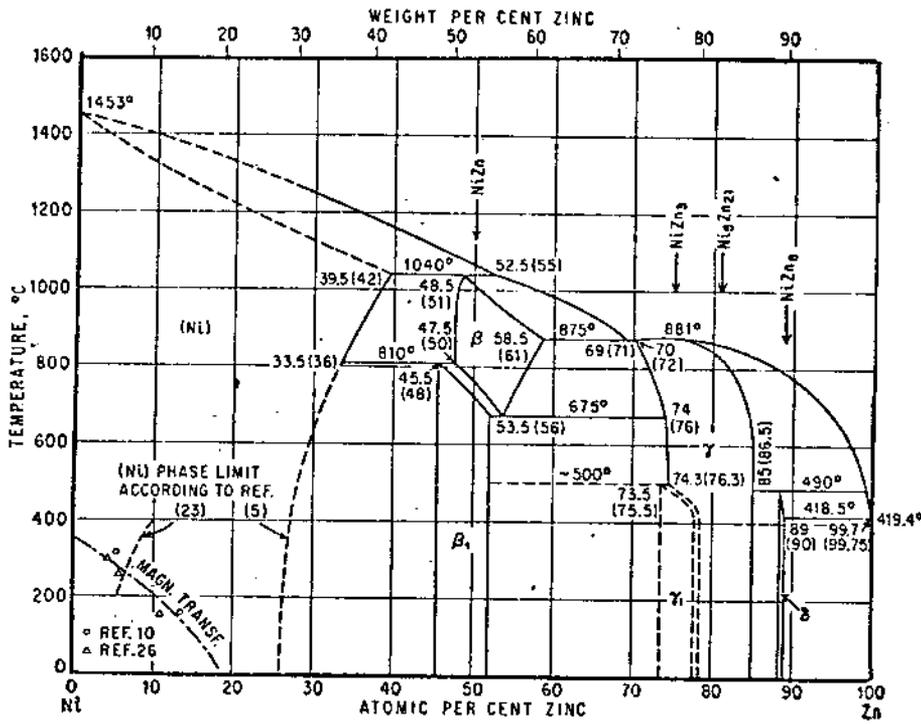


Figura III.2 - Diagrama de fases do sistema Ni-Zn (extraído da referência<sup>(86)</sup>).

### III.2-Codeposição metálica e Voltametria de Dissolução anódica de codepósitos metálicos.

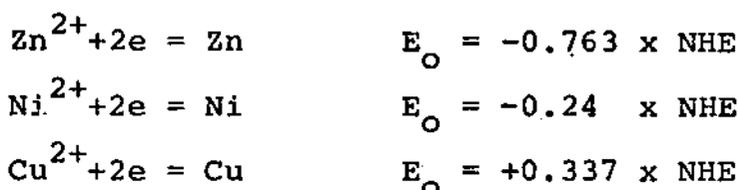
#### III.2.1. Comentários Introdutórios à Técnica de Voltametria de Dissolução Anódica

Como visto, a eletrodeposição conjunta de dois metais

pode dar origem a depósitos contendo diversas fases estruturais das ligas destes metais, nem sempre correspondendo ao diagrama de fases. Buscou-se, neste trabalho, desenvolver métodos eletroquímicos de análise dos filmes obtidos por codeposição metálica. Desenvolveu-se a técnica de voltametria de dissolução anódica ("anodic stripping voltametry"), aplicada aqui em primeiro lugar aos eletrodepósitos de níquel e zinco. Esta técnica baseia-se no fato que os metais presentes nas diferentes fases possivelmente contidas no filme eletrodepositado, tem energias de ligação distintas entre si, e distintas das energias de ligação destes metais quando depositados puros. Estas diferenças em energia de ligação se refletiriam no potencial de dissolução anódica destes metais. Buscou-se verificar se seria possível, através de varreduras potencioestáticas, obter informações sobre a estrutura dos filmes eletrodepositados, analisando-se parâmetros como potenciais de pico, correntes de pico e carga dos picos anódicos presentes nas varreduras. Ao contrário dos trabalhos já desenvolvidos em dissolução anódica, onde a técnica era utilizada para análise de ions metálicos em solução através da deposição seguida da dissolução anódica na mesma solução, utilizou-se aqui a técnica de voltametria de dissolução em eletrólito distinto do eletrólito de deposição.

A técnica consiste em fazer uma varredura potencioestática iniciando-se em potenciais mais negativos que o potencial de dissolução da liga ou metal menos nobre contidos no eletrodepósito; varia-se o potencial com velocidade de varredura conveniente, na direção anódica, até se atingir o potencial de dissolução correspondente ao substrato metálico; registra-se a curva corrente x potencial e analisam-se os picos. É óbvio que esta técnica só é aplicável quando os potenciais de dissolução dos metais e ligas en

volvidos estão suficientemente separados, pois do contrário haverá sobreposição de picos. No caso do presente trabalho, encontrou-se picos definidos de dissolução, dados ps potenciais das principais reações envolvidas<sup>(87)</sup>:



Os potenciais-padrão assinalados são alterados no caso dos metais estarem na forma de ligas, mas são uma indicação da possibilidade de aplicação da técnica, dada sua separação.

Existe, em princípio, a possibilidade de se utilizar a técnica mesmo quando, por exemplo, o potencial de dissolução do substrato não for muito distinto dos potenciais dos metais contidos no filme, desde que seja possível encontrar eletrólitos que passem o substrato, mas não passem os metais contidos no filme.

A escolha do eletrólito para voltametria de dissolução anódica é essencial, na medida em que se deseja evitar a formação de filmes passivantes, que complicariam fortemente a análise dos picos anódicos presentes na varredura ou que se deseja impedir a dissolução de uma fase, facilitando a de outra. No caso do presente trabalho pesquisou-se inúmeros eletrólitos, entre eles:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , etc. Em todos estes eletrólitos, nas concentrações e pH's estudados, o eletrodepósito de níquel puro, quando submetido à voltametria de dissolução anódica, se passivava, estando ainda presente o filme de níquel ao final da varredura (a presença de filmes metálicos sobre substrato de cobre é visível, dada a coloração do cobre). Contudo observou-se que, nos eletrodepósitos que continham além do níquel, o zinco, o filme era

completamente retirado nas voltametrias de dissolução anódica se o eletrólito utilizado fosse  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (pH 3). Assim optou-se por este eletrólito no presente trabalho. Para pH mais ácidos, que impediriam ainda mais a passivação do níquel, a observação do pico de dissolução do zinco era comprometida, dada a alta evolução de hidrogênio. O valor de pH escolhido (pH 3) é um compromisso entre estes dois fatores.

A velocidade de varredura é importante na medida em que pode haver superposição de picos, quando a velocidade não é conveniente. Neste trabalho, a velocidade que melhores resultados forneceu foi  $v = 10$  mV/s. Ainda assim, em alguns casos observou-se sobreposição de picos. Nestes casos, o potencial era varrido até um certo ponto (determinado por tentativa e erro), e mantido neste ponto até a eventual dissolução dos metais passíveis de se dissolverem até este potencial; em seguida, continuava-se a varredura, com boa definição do pico imediato mais anódico.

Apresentam-se em seguida os principais resultados da voltametria de dissolução anódica aplicada a eletrodepósitos de níquel-zinco. Discute-se em primeiro lugar, contudo, varreduras na própria solução de deposição, o que permite evidenciar a duplicação de picos por formação de novas fases no eletrodepósito e em seguida as varreduras em sulfato de sódio.

### III.2.2. Voltametrias na Própria Solução de Deposição

A figura III.3 apresenta as voltametrias cíclicas de varreduras sucessivas, de eletrodo de cobre em solução de sulfato de zinco + sulfato de amônia. O potencial de partida foi - 0.7 V x ECS.

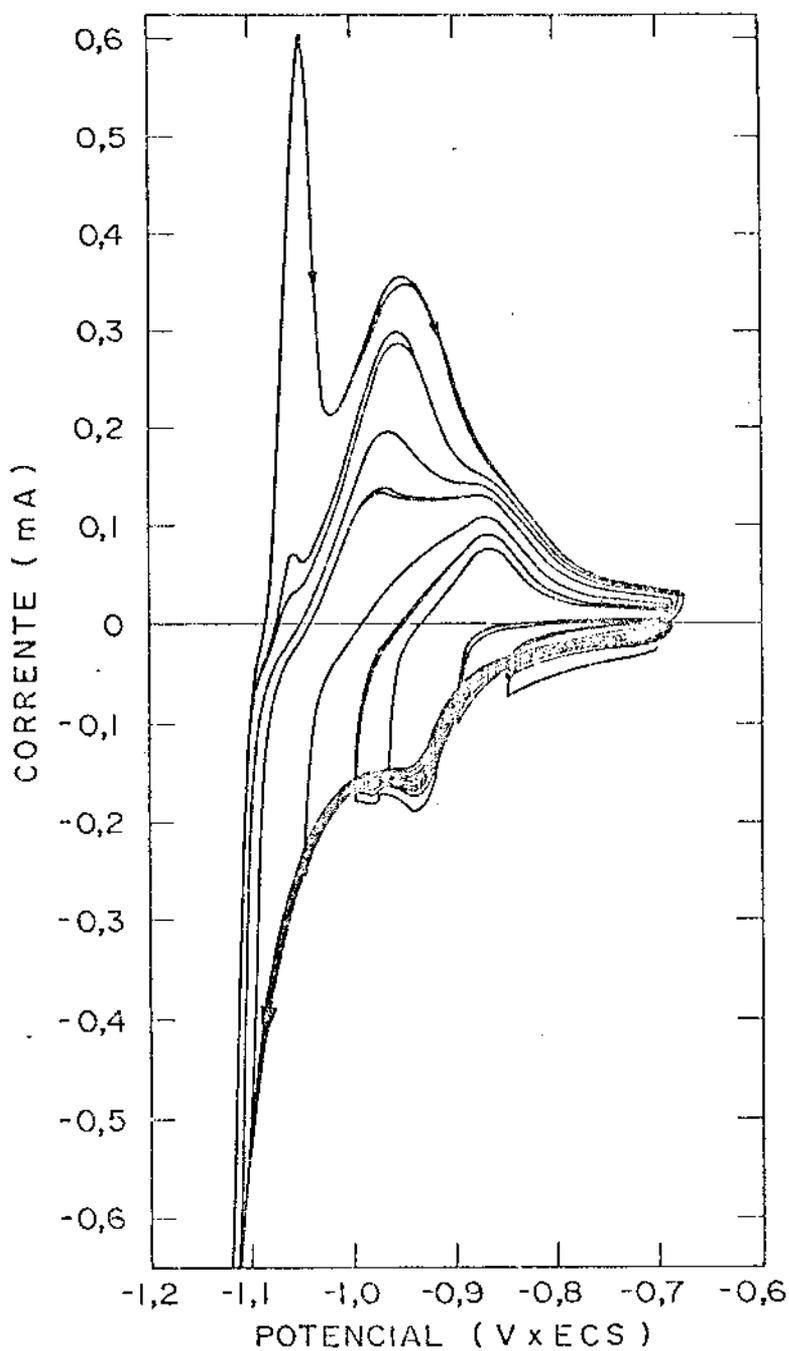


Figura III.3 - Varreduras sucessivas em solução de  $ZnSO_4$  0.06 M +  $(NH_4)_2SO_4$  (0.3 M)  
eletrodo de Cu rea 1.3 cm<sup>2</sup>  
velocidade de varredura: 10 mV/s

Dependendo do potencial atingido na varredura catodi-

ca, aparecem distintos picos anódicos na varredura anódica, que tendem a se sobrepor quanto maior for o potencial atingido na varredura catódica (e portanto, quanto maior for a espessura do filme depositado). O pico anódico mais positivo aparece com potencial de pico em aproximadamente  $- 860 \text{ mV} \times \text{ECS}$ , e tem carga  $q_p \sim 630 \mu\text{C}$  (equivalente a uma densidade de carga  $\sim 500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Este pico aparece desde que o potencial atingido na varredura catódica seja menor que  $- 900 \text{ mV} \times \text{SCE}$ . O potencial padrão esperado para a reação  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^0$  é de  $\sim - 1000 \text{ mV} \times \text{ECS}$ . A carga de  $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  mostra que este pico refere-se à dissolução das primeiras monocamadas do eletrodepósito, que possivelmente são depositadas em potenciais mais anódicos do que o potencial padrão da reação ("underpotential deposition"). A deposição de monocamadas metálicas, e a dissolução anódica destas monocamadas foi discutida por diversos autores<sup>(88,89)</sup>, e explicada em termos de que as primeiras monocamadas da deposição metálica sobre substrato de outro metal diferem das camadas seguintes, no sentido que elas tem energia de ligação com um metal distinto, enquanto que as camadas subsequentes são relativos ao crescimento sobre o mesmo metal (crescimento epitaxial). Isto se reflete em diferentes posições do potencial de pico na dissolução anódica, como pode ser visto na fig. III.3. Por outro lado, pode-se interpretar as primeiras monocamadas do depósito como possuindo uma "estrutura" (fase) distinta do metal "bulk".

Não fica claro o porque do surgimento de dois outros picos ao invés de apenas mais um pico anódico. Contudo, dado que o eletrodepósito é obtido sobre substrato altamente irregular (lixado com lixa 600), é possível que apenas depois de obtido um depósito bastante espesso se obtenha uma fase que cresce continuamente. Por outro lado, quando mais grosso for o depósito, mais difi-

o que dificulta identificar os picos anódicos relativos às primeiras camadas, pois os picos se sobrepõem.

Uma possível interpretação para estes picos seria que o pico localizado em aproximadamente  $- 1.0 \text{ V x ECS}$  seria relativo à dissolução do Zn, enquanto que o pico localizado em  $- 1.1 \text{ V x SCE}$  seria relativo à oxidação do hidrogênio molecular.

A figura III.4 mostra voltametrias cíclicas sucessivas em solução contendo ions de zinco e de níquel. O potencial de partida foi de  $- 0.7 \text{ V x ECS}$ , varrendo-se inicialmente na direção anódica.

Dependendo do potencial atingido na varredura catódica, temos apenas deposição de níquel ou codeposição dos dois metais. Para potenciais atingidos na varredura catódica da ordem  $\sim - 1,0 \text{ V x ECS}$  espera-se pouca (ou nenhuma) deposição de zinco. Como já mencionado (item III.2) os depósitos contendo apenas níquel em geral se passivam; isto se reflete no fato que, para as varreduras catódicas que não atingiram potenciais mais negativos que  $- 1.0 \text{ V x ECS}$ , as varreduras anódicas subsequentes apresentam picos de dissolução em torno de  $- 0.3 \text{ V x ECS}$ , refletindo a passivação do filme.

Para as varreduras catódicas que atingem potenciais mais negativos que  $- 1.0 \text{ V x ECS}$ , observa-se que os picos anódicos

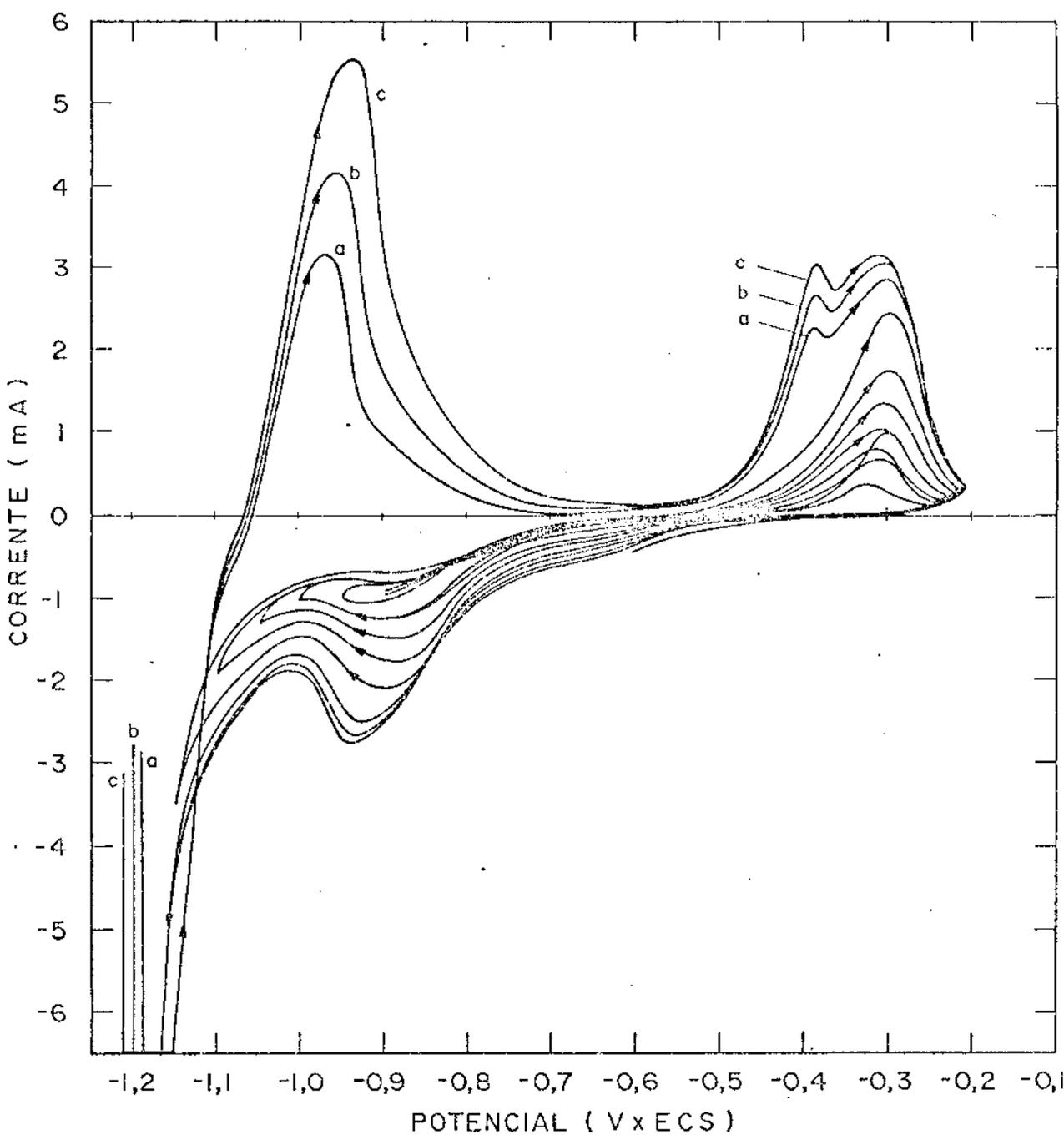


Figura III.4 - Varreduras sucessivas em solução de  $ZnSO_4$  0.06 M +  $NiSO_4$  0.06 M +  $(NH_4)_2SO_4$  0.3 M  
eletrodo: cobre área 1.3 cm<sup>2</sup>  
velocidade de varredura 10 mV/S

em torno de  $- 0.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ , nas varreduras subsequentes, não apresentam passivação, crescendo regularmente com o aumento do valor do potencial atingido na varredura anódica imediatamente anterior e indicando que a presença do zinco dificulta a passivação do depósito de níquel, mesmo em pequenas quantidades de zinco no depósito. O fato de que para potenciais atingidos na varredura catódica da ordem de  $- 1.15 \text{ V} \times \text{ECS}$ , a presença de zinco no depósito ser pequena é indicado pelo fato de não se detetar picos anódicos em torno de  $- 1.0 \text{ V} \times \text{ECS}$ . Para potenciais mais catódicos que  $- 1.15 \text{ V} \times \text{ECS}$ , destacam-se dois fatos importantes: (a) surgimento de picos anódicos em torno de  $- 1.00 \text{ V} \times \text{ECS}$  nas varreduras anódicas, indicando a presença no eletrodepósito, de zinco e (b) aparecimento de picos anódicos em  $- 0.4 \text{ V} \times \text{ECS}$ , nas varreduras anódicas, indicando a formação de ligas Zn (Ni).

Da discussão acima, pode-se concluir que a dissolução de eletrodepósitos de níquel é detetada pelo surgimento de picos anódicos na região de  $- 0.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ ; a dissolução de eletrodepósitos de zinco dá origem à picos na região de  $- 1.0 \text{ V} \times \text{ECS}$ ; e a dissolução de pequenas quantidades de zinco em solução sólida na rede do níquel dá origem à picos na região de  $- 0.4 \text{ V} \times \text{ECS}$ .

### III.2.3. Voltametria de Dissolução Anódica (V.D.A.) - A Técnica

Com o objetivo de analisar como variam os picos de dissolução anódica com a velocidade de varredura e a carga de deposição, estudou-se primeiramente o eletrodepósito de zinco.

A figura III.5 mostra os picos de dissolução anódica de eletrodepósito de zinco em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ M}$   $\text{pH } 3$ , para diferentes cargas de deposição (ou seja, diferentes espessuras do

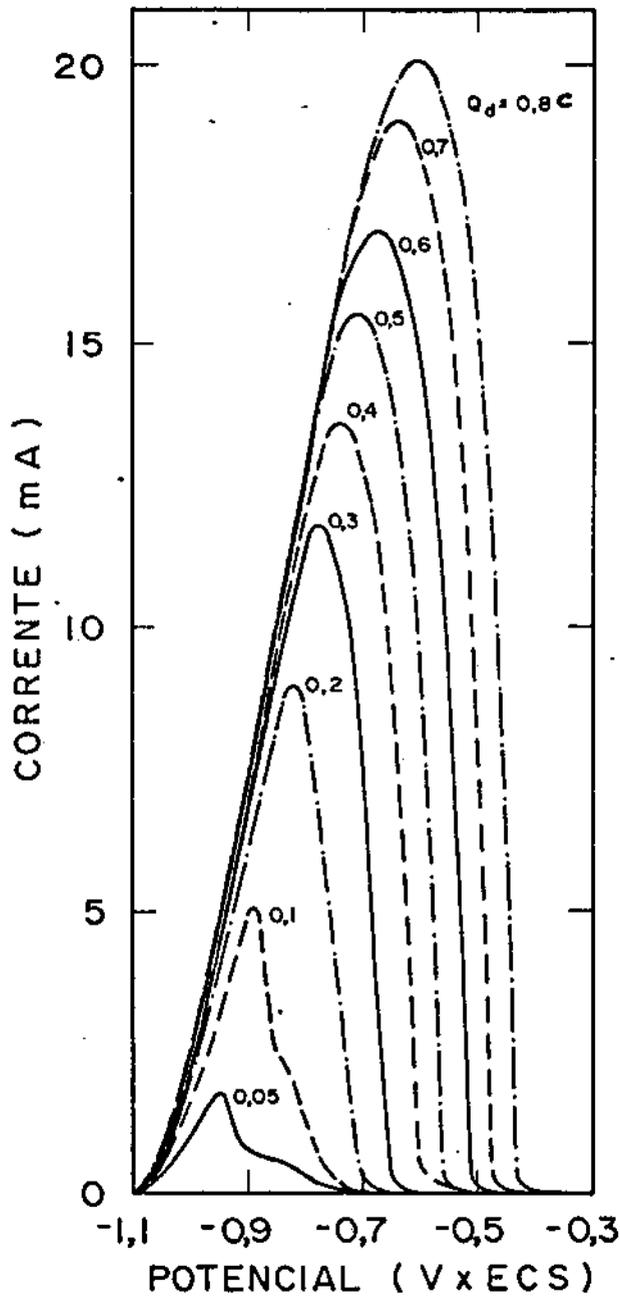


Figura III.5 - V.D.A. de eletrodeposição de zinco com diferentes cargas de deposição ( $Q_d$ ), obtidos por eletrodeposição a partir de uma solução  $ZnSO_4$  0.06 M +  $(NH_4)_2SO_4$  0.3 M eletrólito:  $Na_2SO_4$  0.1 M pH 3 velocidade de varredura 10 mV/s  $E_d = -1.2$  V x ECS; area do eletrodo =  $1.3$  cm<sup>2</sup>

eletrodepósito). Foram medidas, com um coulômetro, as cargas dissolvidas até o topo do pico de dissolução, bem como a carga anódica total dos picos.

A tabela III.1 apresenta os valores da corrente de pico ( $I_p$ ), potencial de pico ( $E_p$ ), carga de deposição ( $Q_d$ ), carga anódica total dos picos ( $Q_{st}$ ), carga anódica até o topo dos picos ( $Q_t$ ), bem como a eficiência faradaica ( $\eta$ ), definida como  $Q_{st}/Q_d$ .

TABELA III-1

$Q_d$ (C)	$Q_t$ (C)	$Q_{st}$ (C)	$\eta$ (%)	$E_p$ (mV)	$I_p$ (mA)
0.8	0.53	0.76	95	- 600	20
0.7	0.45	0.66	94	- 630	19
0.6	0.37	0.56	93	- 670	16.5
0.5	0.30	0.47	94	- 705	15.5
0.4	0.24	0.37	93	- 730	13.5
0.3	0.19	0.27	90	- 770	11.8
0.2	0.12	0.17	85	- 810	9.0
0.1	0.05	0.08	80	- 890	5.0
0.05	0.02	0.03	60	- 940	1.8

Da tabela, observã-se que a eficiência faradaica diminui com a diminuição da carga de deposição, possivelmente devido a que a mais baixos tempos de deposição são maiores as reações paralelas, que diminuem a carga eletrodepositada. Considere-se que os tempos de eletrodeposição foram sempre menores que 1 minuto. É nas regiões de menores cargas de deposição que ficam visíveis a duplicação dos picos, já discutida no item III.2. Observa-se também que, para

as maiores cargas de deposição, o depósito dissolvido até o topo do pico representa, em geral, 65% do depósito total, em carga. Todas as figuras a seguir referem-se à eletrodepósitos de zinco, submetidos à V.D.A. em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3.

A figura III.6 mostra a variação do potencial de pico com a carga de deposição; é uma relação linear, desviando para baixas cargas de deposição. A figura III.7 mostra a variação de  $I_p$  com carga de deposição; é também uma relação linear com desvios em baixos  $Q_d$ .

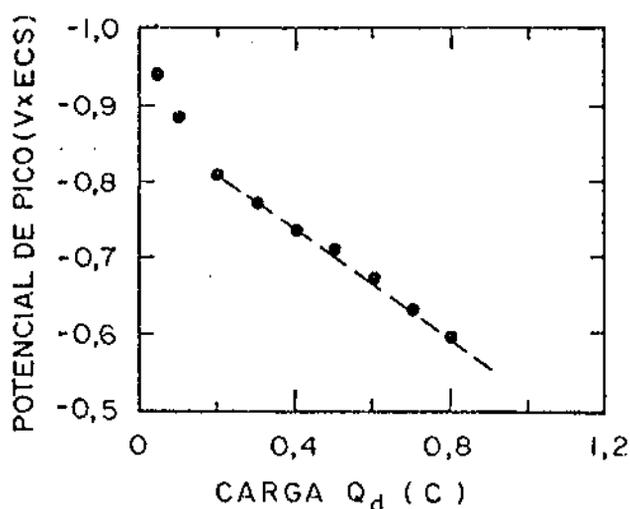


Figura III.6 - Potencial de pico x carga de deposição

A figura III.8 mostra a relação entre  $I_p$  e  $E_p$ , para os diferentes  $Q_d$ ; a relação é também linear, o que pode ser visto diretamente da fig. III.5, onde é possível traçar uma linha reta unindo o topo dos picos de dissolução. As figs. III.9 e III.10 mostram a variação de  $E_p$  e  $I_p$  com a velocidade de varredura.  $E_p$  é linear com  $v$ , mas  $I_p$  é linear apenas com  $v^{1/2}$ .

Estas relações entre os parâmetros pertinentes da voltametria de dissolução anódica são úteis na análise de voltametrias mais complexas (como as envolvendo codepósitos metálicos) e são tam

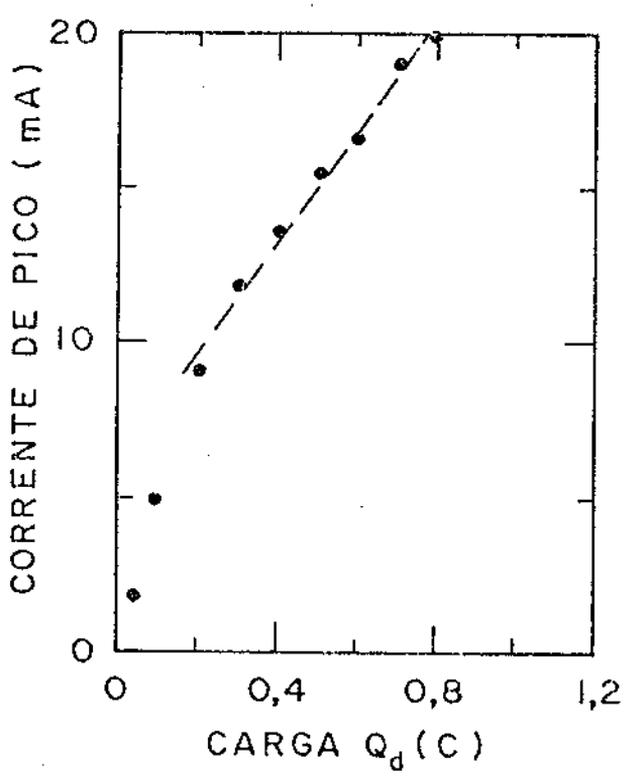


Figura III.7 - Corrente de pico x carga de deposição

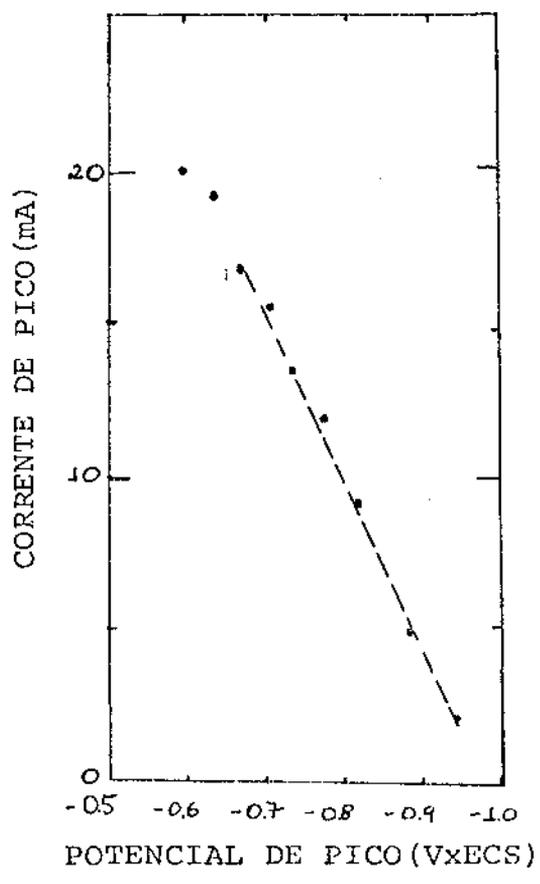


Figura III.8 - Corrente de pico x potencial de pico

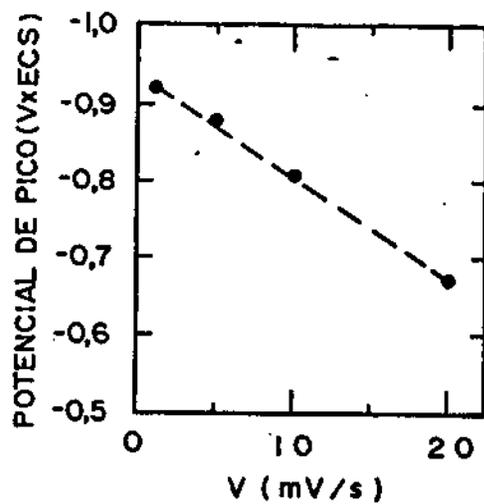


Figura III.9 - Potencial de pico x velocidade de varredura ( $Q_d = 0.3 C$ )

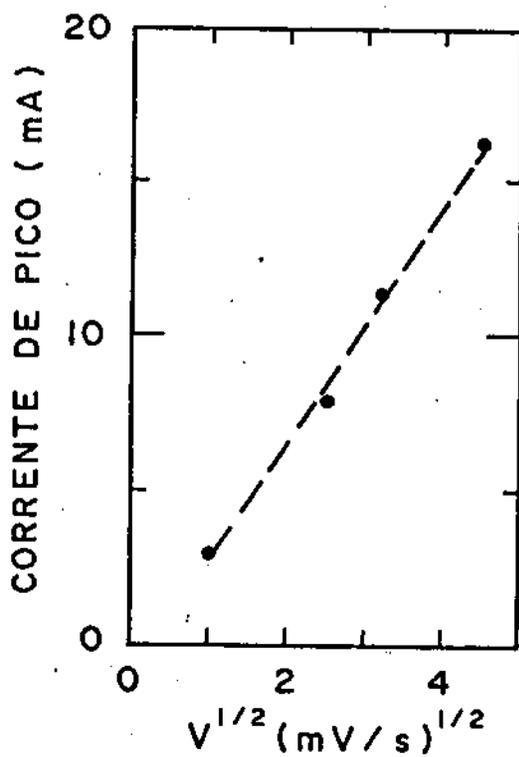


Figura III.10 - Corrente de pico x velocidade de varredura ( $Q_d = 0.3C$ )

bém um guia para um modelo teórico possível da dissolução anódica: este modelo deve contemplar satisfatoriamente estes resultados. Não será, contudo, desenvolvido neste trabalho.

### III.2.4. Voltametria de Dissolução Anódica - Eletrodepósitos de Zn e Ni

Foram estudados pela técnica de V.D.A. eletrodepósitos de Zn e Ni obtidos nas condições descritos abaixo:

- . eletrodo - Cu área  $1.3 \text{ cm}^2$
- . deposição potenciostática - potenciais - 1.1 V; - 1.2 V; - 1.3 V x ECS
- . carga total de deposição - - 0.3 C

TABELA III.2

#### COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO DE DEPOSIÇÃO

denom.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1 C <sub>Ni</sub>	0.0 M	0.13 M	0.3 M
0.75 C <sub>Ni</sub>	0.03 M	0.10 M	0.3 M
0.5 C <sub>Ni</sub>	0.07 M	0.07 M	0.3 M
0.25 C <sub>Ni</sub>	0.10 M	0.03 M	0.3 M
0.0 C <sub>Ni</sub>	0.13 M	0.0	0.3 M

Variou-se, portanto as concentrações dos íons metálicos entre 0 e o valor destas concentrações no eletrólito de níquel preto, mantendo constante a soma das respectivas concentrações.

Para cada concentração de íon metálico em solução, variou-se o potencial na faixa descrita acima. Manteve-se, contudo, constante a carga de deposição. Deve-se levar em conta, na análise dos gráficos relativa aos parâmetros de dissolução anódica, (principalmente nos de corrente de pico) que a eficiência da deposição nem sempre foi a mesma, dado que a evolução de hidrogênio, que é uma reação simultânea à deposição metálica, depende não apenas do potencial mas também do substrato metálico no qual a reação ocorre variando, portanto com a concentração de íons metálicos em solução (que dão origem à diferentes codepósitos).

As figuras III.11, III.12 e III.13 apresentam voltametrias de dissolução anódicas típicas, em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3 M, de eletrodepósitos obtidos em diferentes concentrações de íons metálicos em solução e diferentes potenciais de deposição ( $E_d$ ).

Observam-se, nestas figuras, a existência de diversos picos, com potenciais e corrente de pico variáveis. O surgimento de picos com potenciais de pico mais negativos que  $-0.8 \text{ V} \times \text{ECS}$  são possivelmente atribuíveis à dissolução de regiões contendo principalmente Zn metálico; picos com potenciais de pico na faixa  $-0.5 \text{ V} - -0.8 \text{ V} \times \text{ECS}$  são atribuíveis à dissolução de regiões contendo principalmente níquel em solução na rede do Zn ( $\text{Ni}(\text{Zn})$ ); os picos com potenciais de pico na região  $-0.2 \text{ V} - -0.5 \text{ V} \times \text{ECS}$  poderiam indicar a dissolução de regiões contendo fases de Zn em solução na rede do Ni ( $\text{Zn}(\text{Ni})$ ), e para os picos mais anódicos, níquel metálico. O surgimento de um pequeno pico anódico com potencial de pico  $\sim -0.1 \text{ V} \times \text{ECS}$  poderia ser atribuível ao óxido

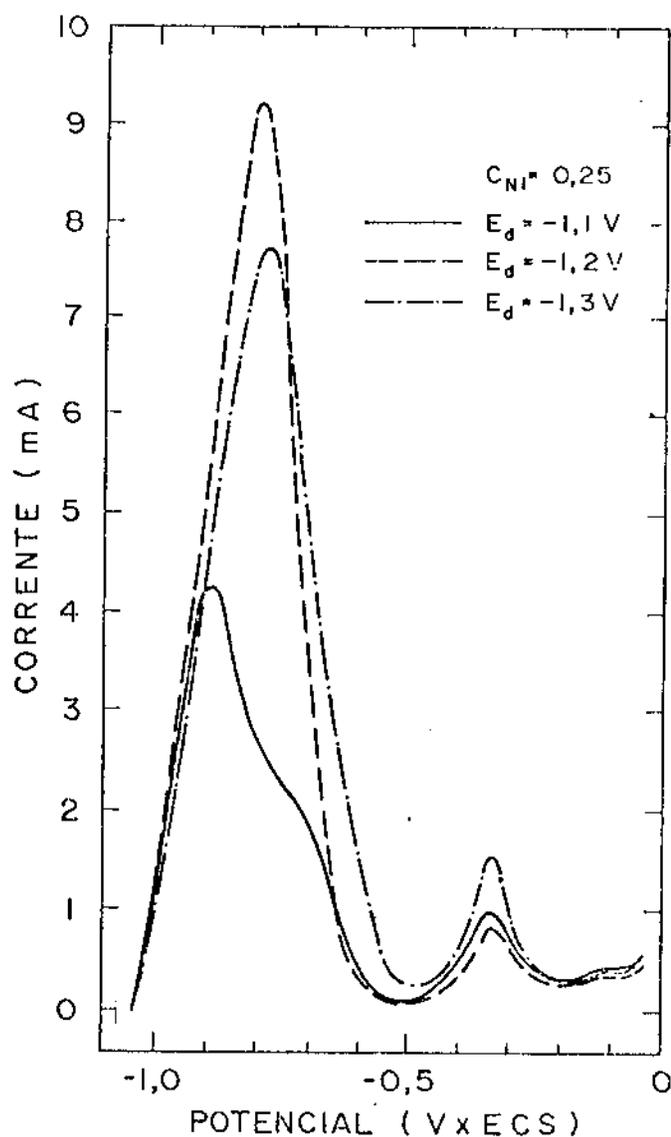


Figura III.11 - Voltametrias de dissolução anódica em  $Na_2SO_4$   
 0.1 M pH 3  
 Eletrodepósitos obtidos em deposição à três po-  
 tenciais  $E_d = - 1,1 V$ ;  $- 1,2 V$ ;  $- 1,3 V$  x ECS, em  
 solução 0.25  $C_{Ni}$  (vide tabela III.2)  
 velocidade de varredura  $v = 10$  mV/s

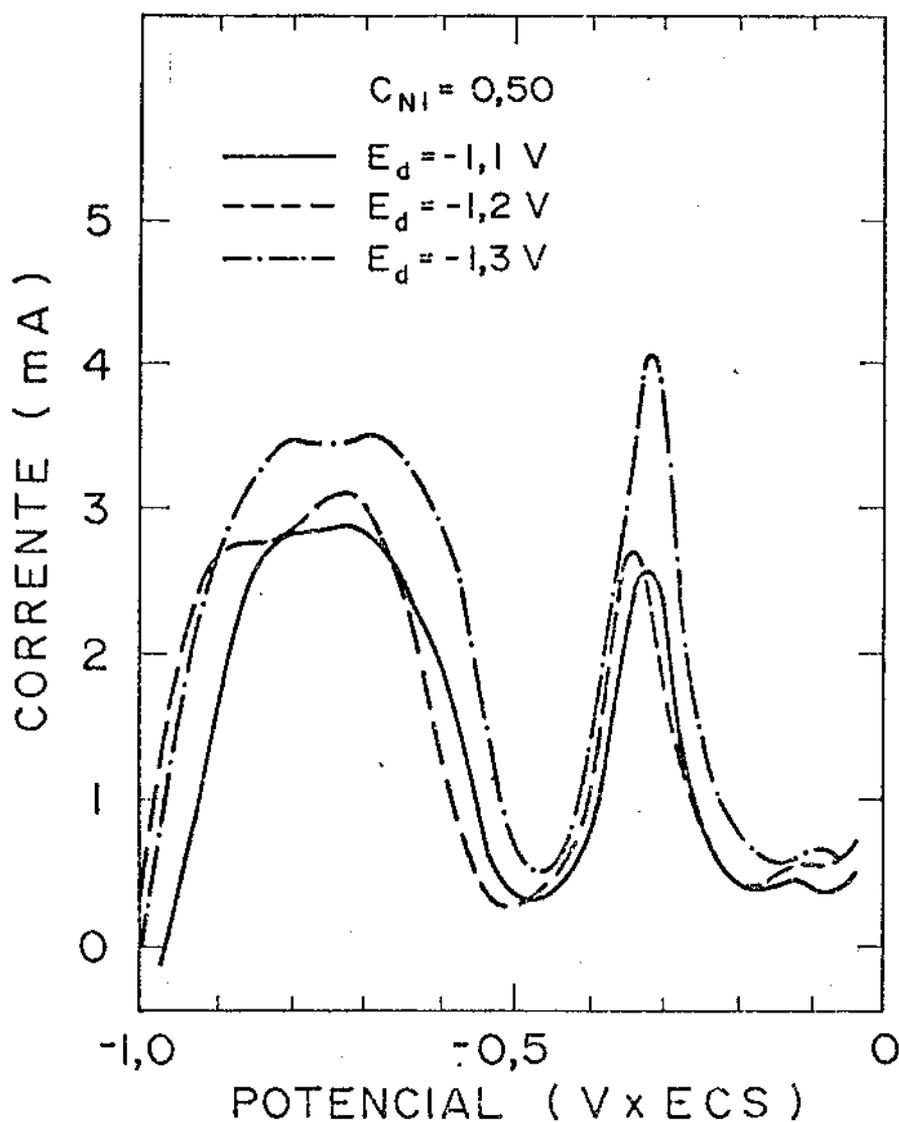


Figura III.12 - Voltametrias de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3  
 Eletrodepósitos obtidos à três potenciais de deposição:  $E_d = -1.1 \text{ V}$ ;  $-1.2 \text{ V}$ ;  $-1.3 \text{ V x ECS}$ , em solução  $0.50 C_{Ni}$   
 velocidade de varredura  $v = 10 \text{ mV/s}$

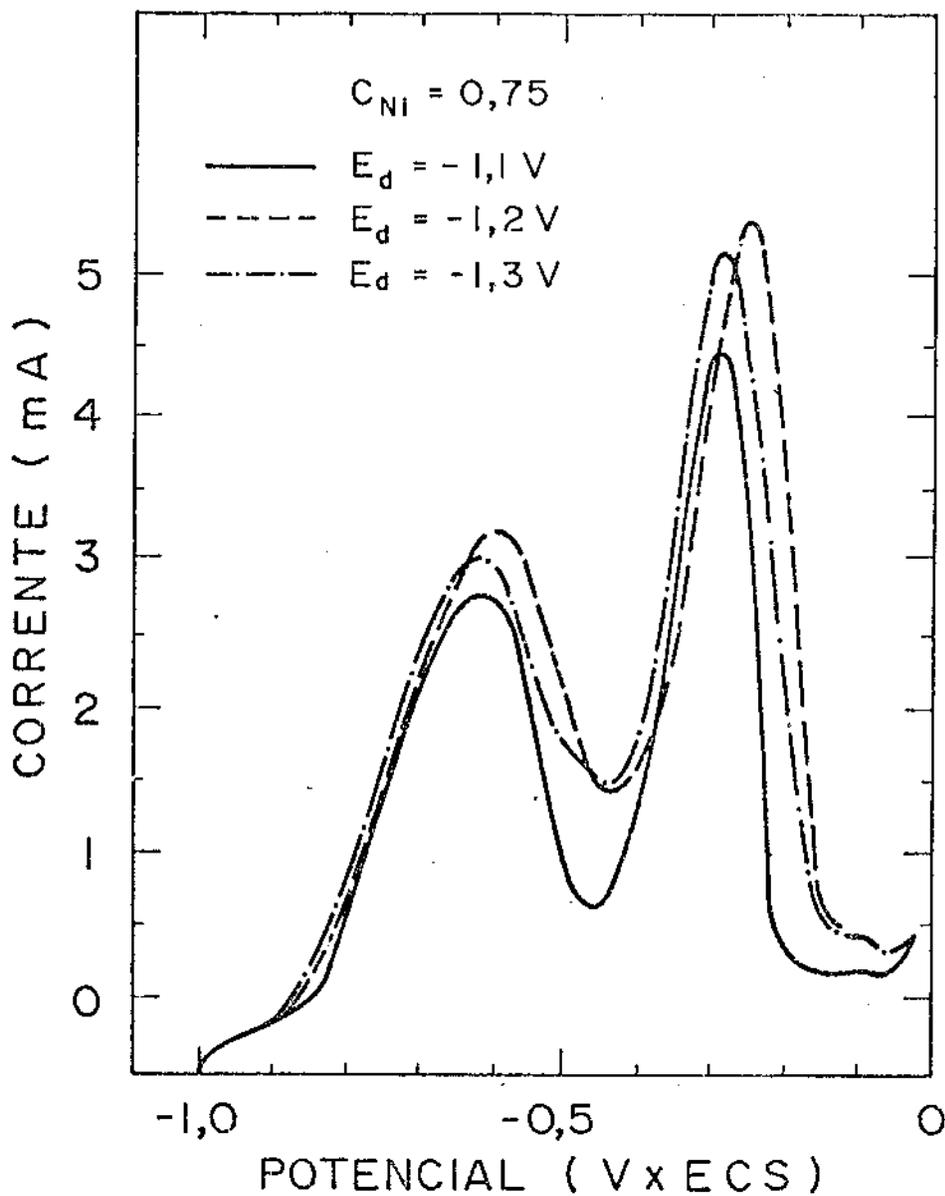


Figura III.13 - Voltametria de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 0.1 M pH 3  
 Eletrodepósitos obtidos a três potenciais de de-  
 posição:  $E_d = -1.1 \text{ V}$ ;  $-1.2 \text{ V}$ ;  $-1.3 \text{ V x ECS}$ ,  
 em solução  $0.75 C_{Ni}$   
 velocidade de varredura  $v = 10 \text{ mV/s}$

de cobre, pois foi observado algumas vezes em voltametrias de dissolução de eletrodepósitos de zinco puro. Estas considerações tornam-se plausíveis se analisamos a variação das correntes de pico para cada condição de deposição, como mostrado na figura III.14 (chamaremos pico 1 aos picos com potencial de pico na faixa - 0.8 V - - 1.0 V x ECS; pico 2 aos picos com potencial de pico na faixa - 0.5 V - - 0.8 V x ECS e pico 3 aos picos com potencial de pico na faixa - 0.2 V - - 0.5 V x ECS).

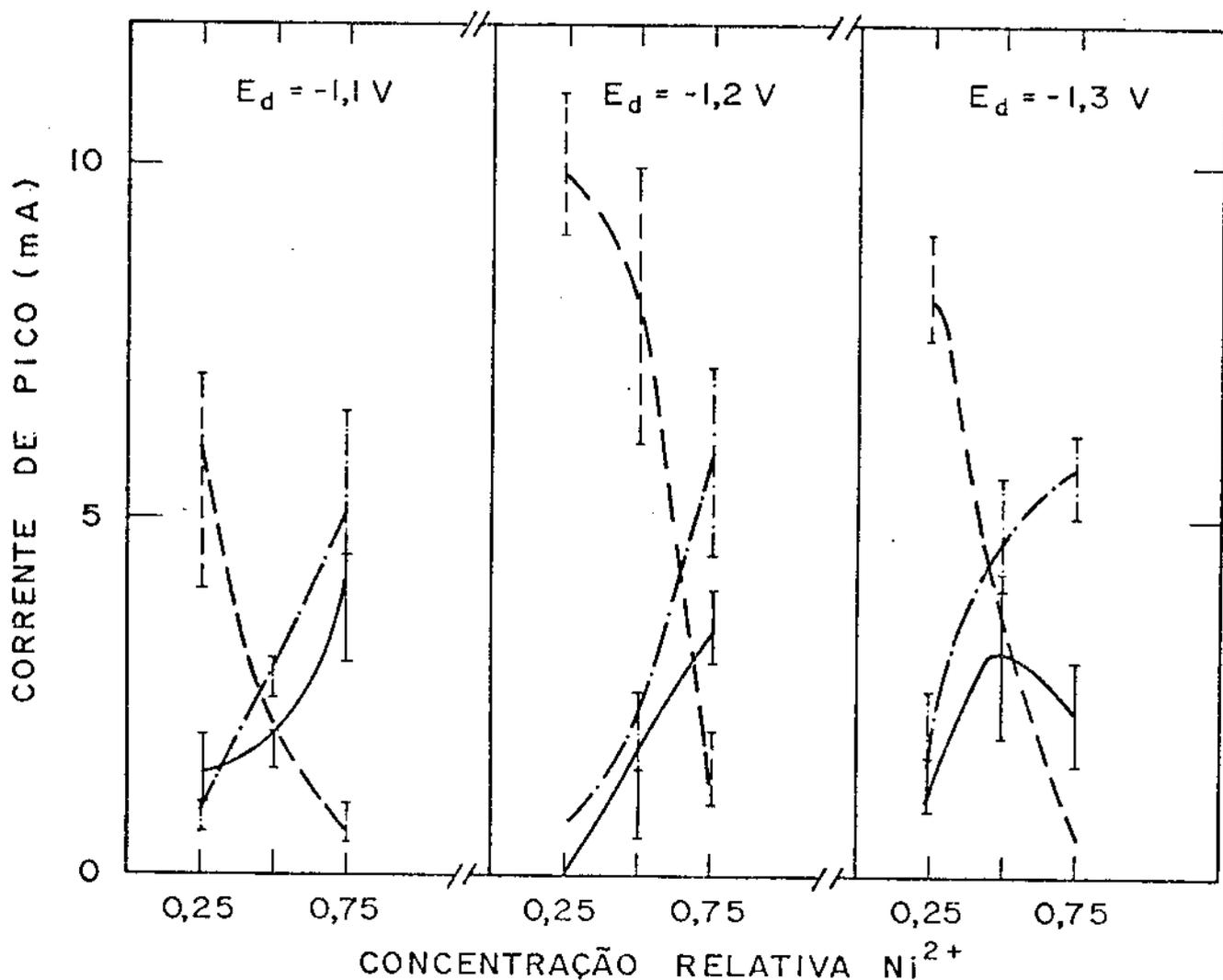


Figura III-14 - Corrente de pico em função da concentração de íons metálicos em solução, para três potenciais de deposição ( $E_d = - 1.1$  V; - 1.2 V; - 1.3 V x ECS)

pico 1 ---  
 pico 2 ———  
 pico 3 -·-·-

Desta figura, vê-se que, para todos os potenciais de deposição, a corrente de pico do pico 1 decresce fortemente com o aumento da concentração de níquel em solução; a corrente de pico do pico 3 cresce com o aumento da concentração de níquel em solução; a corrente de pico do pico 2 tem comportamento distinto para os diferentes potenciais de deposição, crescendo com o aumento da concentração de níquel em solução para  $E_d = - 1.1 \text{ V}$  e  $- 1.2 \text{ V} \times \text{ECS}$  e decrescendo para potenciais de deposição  $E_d = - 1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ , após  $C_{\text{Ni}} = 0.50$ .

Considerando-se que a evolução de hidrogênio é uma reação paralela ao processo de codeposição e que depende do substrato, a eficiência da deposição pode variar para os diferentes codepósitos obtidos, já que a carga total da deposição foi mantida constante. É importante analisar, portanto, não somente corrente de pico, mas também carga dos picos, de forma ponderada com relação à carga total. A figura III.15 foi obtida considerando-se a carga de cada pico ( $Q_p$ ) em relação à carga anódica total ( $Q_{st}$ ) da voltametria de dissolução anódica, para os distintos codepósitos.

Desta figura vê-se que a carga relativa pico 1 decresce fortemente com o aumento da concentração de níquel em solução praticamente desaparecendo para as mais altas concentrações e potenciais de deposição mais catódicos. Os picos 2 e 3 tem suas cargas aumentadas com o aumento da concentração de níquel em solução.

A figura III.16 mostra a eficiência faradaica (calculada como a razão entre a carga anódica total de dissolução e a carga de deposição) em função da concentração de íons de níquel em solução, para os diferentes potenciais de deposição. Para

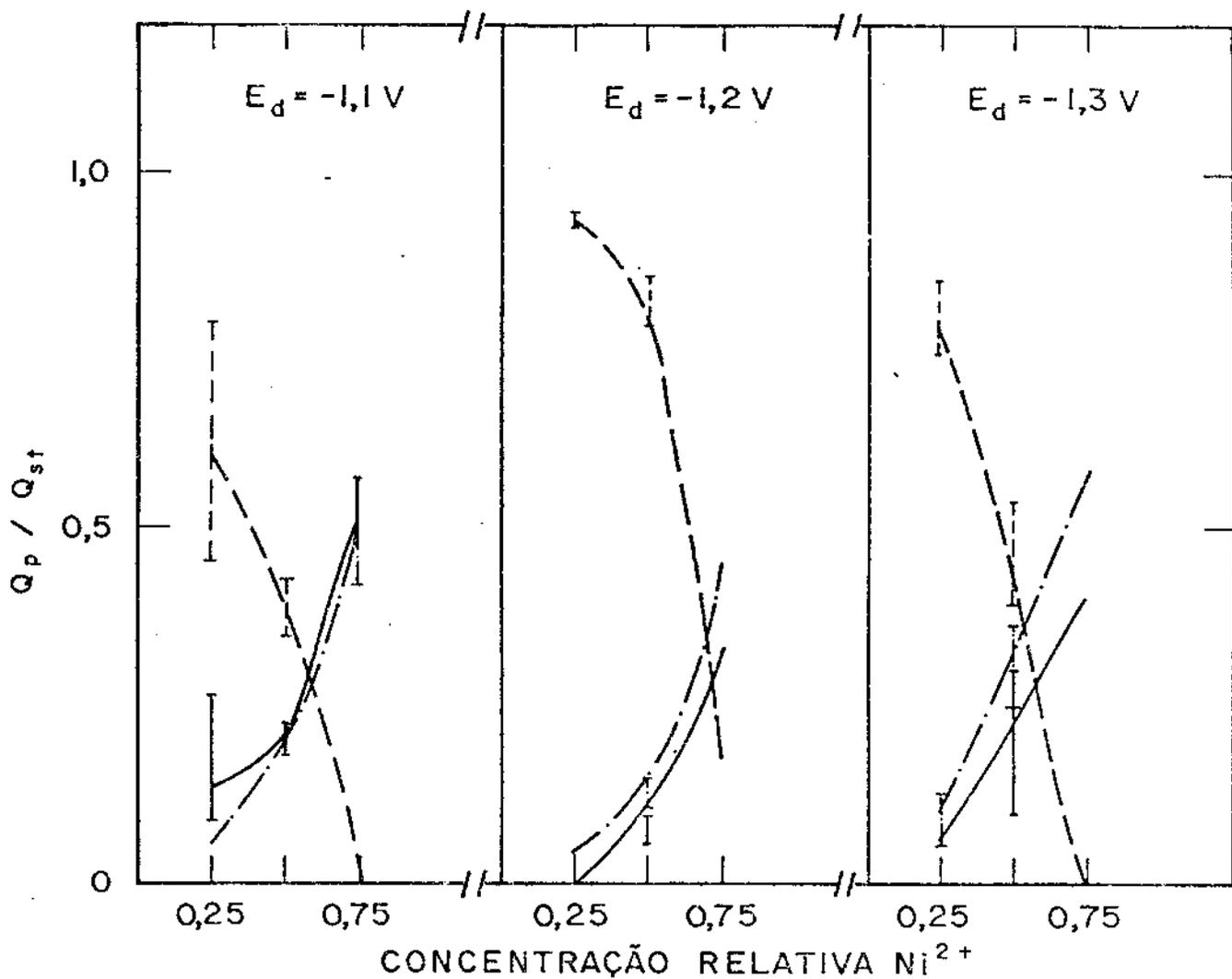


Figura III.15 - Fator  $Q_p/Q_{st}$  (carga de cada pico com relação à carga anódica total da voltametria de dissolução anódica) em função da concentração de íons metálicos em solução, para cada potencial de deposição:  $E_d = - 1.1 V$ ,  $- 1.2 V$  e  $- 1.3 V$  x ECS  
 pico 1 ----  
 pico 2 —  
 pico 3 -.-.-

$E_d = - 1.1 V$  x ECS a eficiência praticamente não varia com a concentração de íons metálicos em solução, e está por volta de 50%.

Para  $E_d = -1.2 \text{ V}$  e  $-1.3 \text{ V}$  x ECS, a eficiência decresce com o aumento da concentração de níquel em solução; as maiores eficiências aparecem para  $E_d = -1.2 \text{ V}$  x ECS.

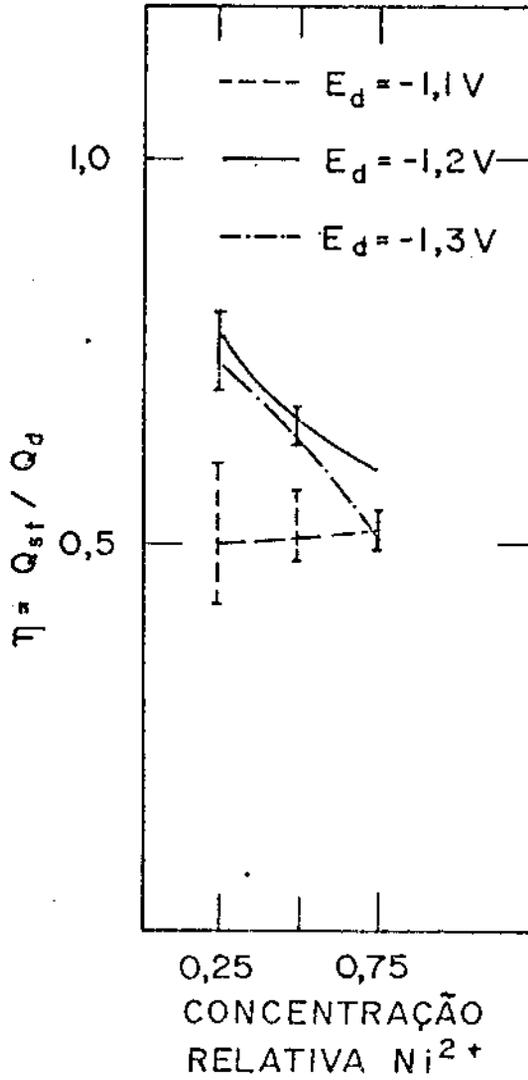


Figura III.16 - Eficiência faradaica ( $\eta = Q_{st}/Q_d$ ) em função da concentração relativa de íons de níquel em solução, para três potenciais de deposição

A figura III.17 mostra a evolução de hidrogênio sobre os diferentes codepósitos. Esta figura foi obtida da seguinte maneira: (a) fazia-se o eletrodepósito em determinado potencial de deposição e concentração de íons metálicos em solução. Em seguida fazia-se uma varredura catódica em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M pH5, e tomava-se como valor da corrente o obtido, para cada eletrodepósito, o valor correspondente ao potencial de deposição. Desta figura vê-se que a evolução de hidrogênio é mais forte nos eletrodos que contêm mais níquel, conforme esperado. No entanto, ela é obtida após a formação do eletrodepósito e não ao longo da eletrodeposição, sendo apenas uma indicação do comportamento da evolução de hidrogênio, nos distintos eletrodepósitos.

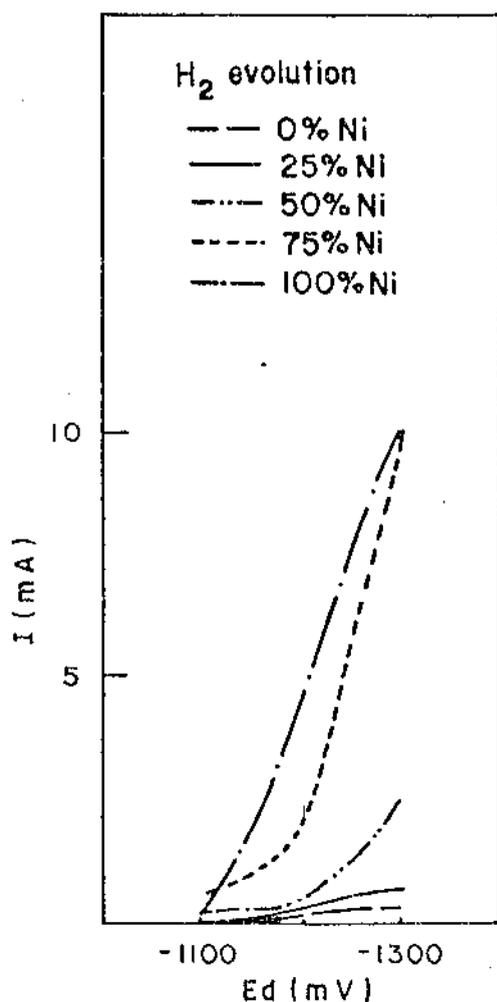


Figura III.17 - Evolução de hidrogênio (ver texto)

Dos resultados acima apresentados e da literatura sobre eletrodepósitos<sup>(83,84)</sup>, pode-se concluir que os picos de dissolução anódica estão associadas às diferentes fases presentes no eletrodepósito de zinco e níquel. Os picos mais catódicos corresponderiam à dissolução de fases com mais conteúdo de Zn (possivelmente até zinco puro, dado que o diagrama de fases do sistema Ni-Zn mostra que o Ni tem baixa solubilidade em zinco, formando rapidamente outras fases ( $\delta$ ,  $\gamma$  ou  $\gamma_1$ )); os picos mais anódicos corresponderiam à dissolução de fases com maior conteúdo de níquel. Fica claro que o eletrodepósito contém certamente mais de uma fase e que a proporção em que estas fases aparecem no depósito depende fortemente das condições de eletrodeposição.

A técnica de voltametria de dissolução anódica apresenta-se como promissora para análise de fases de codeposição metálicas. Em trabalho futuro, pretende-se obter ligas Ni-Zn por outros processos que não a eletrodeposição, de modo que estas ligas possam ser analisadas por diferentes métodos, e comparados aos resultados obtidos por voltametria de dissolução anódica.

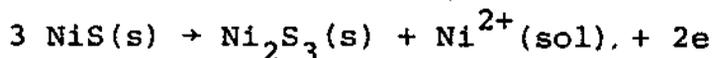
### III.2.5. Voltametria de Dissolução Anódica de Eletrodepósitos de Níquel Preto

A voltametria de dissolução anódica aplicada da eletrodepósitos de níquel preto pode, em princípio dar origem à picos que refletiriam a presença de sulfetos metálicos no filme, além da presença de fases metálicas. Ao que se conclui da literatura, o zinco pode formar apenas um sulfeto (ZnS), ao contrário do níquel que pode ter diferentes estequiometrias (NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, NiS<sub>1.03</sub>). O sulfeto de zinco poderia, portanto, apresen-

tar apenas um tipo de reação anódica

O zinco passaria à  $Zn^{2+}$  em solução e o sulfeto passaria à sulfato : não se conhecem, da literatura, descrições de reações anódicas de sulfeto de zinco.

Eletrodepósitos obtidos em solução contendo ions de zinco e tiocianato apresentam picos de dissolução anódica que não diferem dos picos de dissolução anódica de eletrodepósitos de zinco, obtidos nas mesmas condições, a partir de soluções sem tiocianato. Já os eletrodepósitos obtidos em solução contendo ions de níquel e tiocianato apresentam picos de dissolução anódica muito maiores que os obtidos para eletrodepósitos formados a partir de soluções sem tiocianato, para as mesmas concentrações de  $Ni^{2+}$  em solução (ver figura III.18). Considerando-se que os picos de dissolução anódica de eletrodepósitos de níquel puro apresentam sempre fenômenos de passivação, podemos analisar este resultado de duas formas: (a) o eletrodepósito obtido na presença de ions de tiocianato e níquel contém algum sulfeto de níquel, mas principalmente níquel puro, em condições tais que o eletrodepósito não se passiva. (b) o eletrodepósito contém grande quantidade de sulfeto de níquel que, quando submetido à varredura anódica, sofreria transformação do tipo:



Estas transformações seriam, contudo, detetadas como picos nas mesmas regiões de potenciais que as de dissolução do níquel puro; é possível que esta segunda interpretação seja a correta, dado que ao final de uma voltametria de dissolução anódica de eletrodepósito obtido em solução contendo níquel e tiocianato, o eletrodo apre

senda coloração distinta tanto do substrato (cobre) como de colorações típicas do níquel.

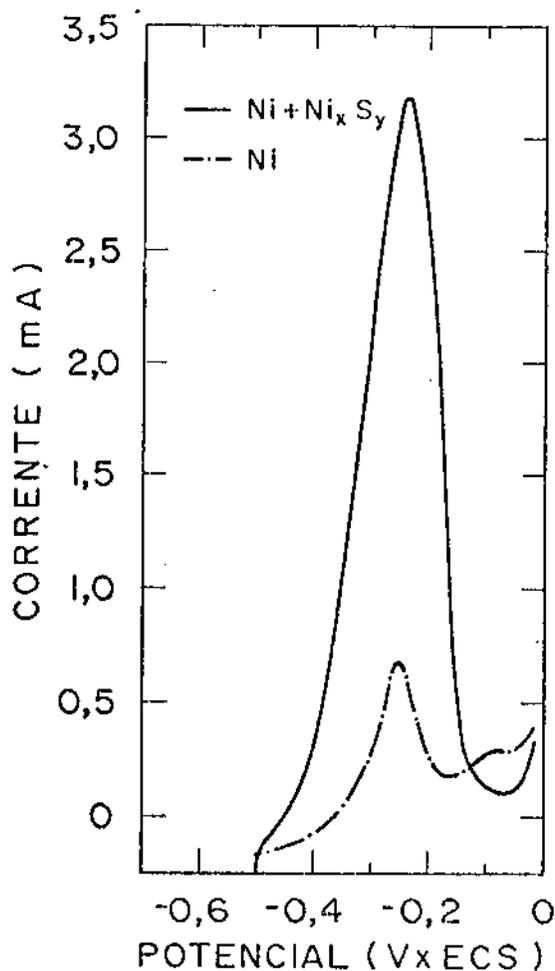


Figura III.18 - Voltametria de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3; velocidade de varredura = 10 mV/s, para 2 eletrodepósitos.

-- eletrodepósito de níquel - obtido a partir de solução contendo  $\text{NiSO}_4$  0.06 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M  
 $E_d = -1.2 \text{ V x ECS}$  ;  $Q_d = 0.3 \text{ C}$

— eletrodepósito obtido a partir de solução contendo  $\text{NiSO}_4$  0.06 M +  $\text{NaSCN}$  0.6 M +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.3 M  
 $E_d = -1.1 \text{ V x ECS}$  ;  $Q_d = 0.1 \text{ C}$

A comparação, pelos resultados de V.D.A. entre os copósitos de níquel e zinco e o eletrodepósito de níquel preto po-

de indicar, de forma genérica, a presença de fases metálicas no depósito. A figura III.19 mostra a voltametria de dissolução anódica de dois eletrodepósitos de níquel preto, obtidos em dois potenciais de deposição ( $E_d = -1.2 \text{ V}$  e  $-1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ ) mantidos iguais os outros parâmetros da deposição. Os picos mais catódicos poderiam ser atribuíveis à dissolução de fases contendo principalmente zinco; para os picos mais anódicos, a situação é confusa, devido à possibilidade de reações anódicas do sulfeto de níquel. Picos fortemente pronunciados, com potenciais de pico em  $E_p = -0.5 \text{ V} \times \text{ECS}$  e  $-0.15 \text{ V} \times \text{ECS}$ , como os que aparecem nesta figura, não foram observados nas voltametrias dos codepósitos metálicos e são provavelmente indicativos da presença de sulfetos no filme. Ao final da varredura, o eletrodos apresentam coloração dourada.

A figura III.20 mostra a voltametria de dissolução anódica de filmes de níquel preto depositados com diferentes cargas de deposição, no potencial de deposição  $E_d = -1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ . Dado que a proporção relativa dos diferentes picos varia de amostra para amostra, pode-se inferir que o crescimento do filme de níquel preto, na direção perpendicular no substrato não é homogênea, sendo que as camadas mais próximas do substrato, neste potencial de deposição, são mais ricas em níquel, se comparadas ao zinco. Esta figura ilustra também as potencialidades da técnica de voltametria de dissolução anódica.

### III.3. Conclusão

Apresentou-se neste capítulo a técnica e os resultados relativos à voltametria de dissolução anódica aplicada a eletrodepósitos de zinco e níquel e, ilustrativamente, ao níquel pre-

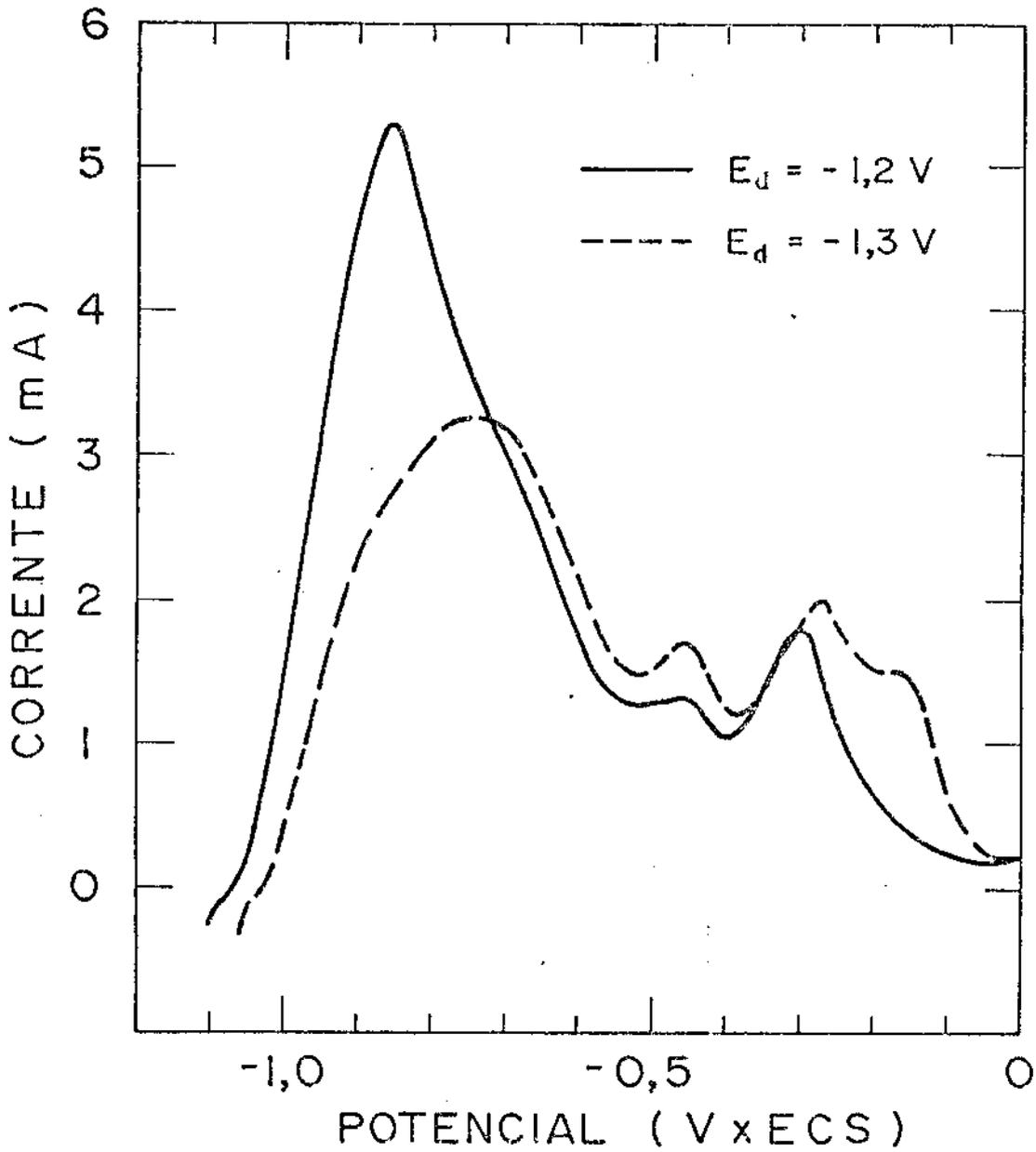


Figura III.19 - Voltametria de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3 - velocidade de varredura = 10 mV/s  
Eletrodos - eletrodepósitos de níquel preto sobre cobre; potenciais de deposição  $E_d = -1.2 \text{ V}$  e  $-1.3 \text{ V x ECS}$ , carga de deposição  $Q_d = 0.3 \text{ C}$ .

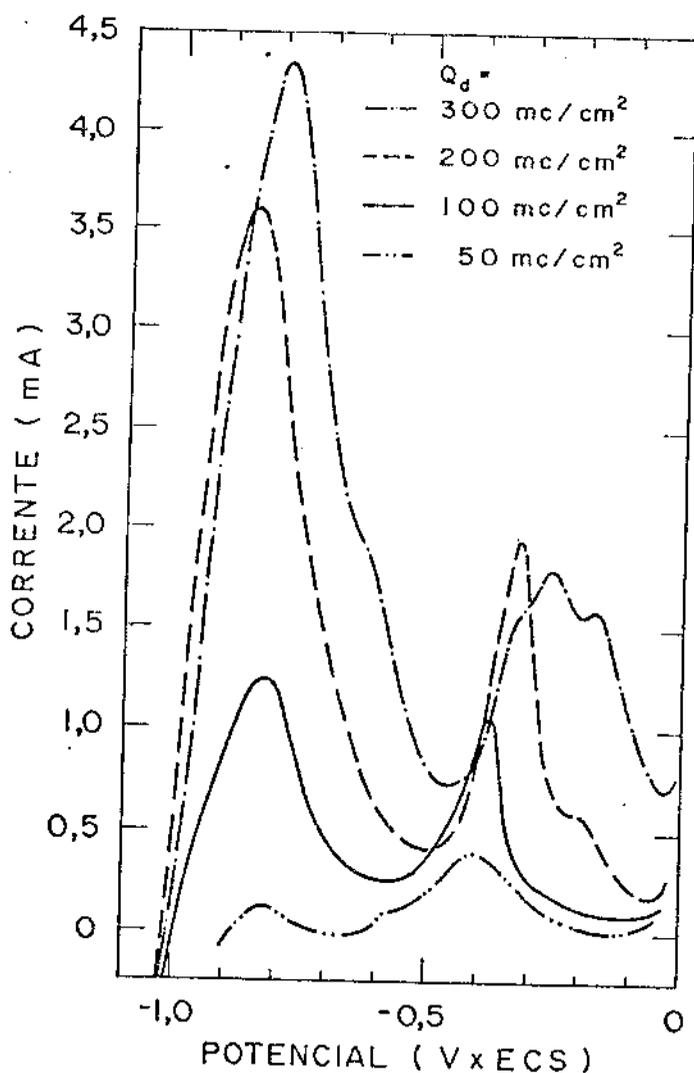


Figura III.20 - Voltamétrias de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3 - velocidade de varredura = 1.0 mV/s  
 Eletrodo - eletrodepósitos de níquel preto, de espessuras dadas pelas cargas  $Q_d = 50, 100, 200$  e  $300 \text{ mC/cm}^2$ . Potencial de deposição  $E_d = -1.3 \text{ V x ECS}$ .

to. Mostrou-se que o codepósito metálico é constituído de diferentes fases da liga Ni-Zn não sendo, contudo, possível determinar in dubitavelmente somente por V.D.A., quais seriam estas fases. O de-

pósito de níquel preto contém mais de uma das fases analisadas do codepósito metálico, mas a análise por V.D.A. é complicada pela presença de picos anódicos relacionados com a oxidação dos sulfetos de níquel. Além disso, a presença de sulfetos metálicos no filme poderia dar origem a novas fases metálicas eletrodepositadas sobre estes sulfetos, que não estariam presentes nos codepósitos puramente metálicos. Mostrou-se também, com esta técnica, que o filme de níquel preto não cresce homogeneamente na direção perpendicular ao substrato, havendo variação de composição com a espessura do filme.

## CAPÍTULO IV

### CARACTERIZAÇÃO POR DISTINTAS TÉCNICAS DE FILMES DE NÍQUEL PRETO

As técnicas de difração de raio-X, espectroscopia Auger e microscópio eletrônico de transmissão foram utilizadas na caracterização do níquel preto. Este capítulo apresenta os resultados obtidos.

#### IV.1. Difração de Raio-X

A difração de raio X é uma técnica largamente utilizada na identificação de materiais e na análise de estruturas cristalinas. O feixe de raio X incide na amostra e é difratado pelos elétrons dos átomos do material, sem mudança de comprimento de onda. Para que haja difração é necessário que a relação entre o comprimento de onda da radiação incidente  $\lambda$ , a distância entre planos paralelos da rede cristalina  $d$  e o ângulo de incidência  $\theta$  esteja de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad n \text{ inteiro}$$

Na técnica utilizada (técnica difratométrica) a radiação incidente é monocromática; varia-se o ângulo de incidência da radiação ( $\theta$ ), registrando-se a intensidade da radiação difratada em função da  $2\theta$  (difração  $\theta$ - $2\theta$ ). Para que a intensidade do feixe difratado por uma família de planos reticulares de distância interplanar  $d$  seja suficiente para ser registrada, é usual utilizar-se o material na forma de pó.

A posição angular dos picos de difração registrados no diagrama de difração permite o cálculo, através da fórmula de Bragg, das distâncias interplanares. Estes dados, bem como a intensidade relativa dos picos são normalmente comparados com os fornecidos pelas microfichas do Powder Diffraction File (PDF), organizado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), permitindo a identificação dos materiais mono ou policristalinos.

Por outro lado, a ausência de picos num diagrama de difração é usualmente atribuída à amorficidade do material, ou equivalentemente, à ordem de curto alcance.

A difração de raio-X foi feita utilizando-se um gerador Philips, modelo PW 1140 com difratômetro  $\theta$ -2 $\theta$ , do Laboratório de Cristalografia do IFGW - UNICAMP. Utilizou-se um monocromador curvo de LiF para selecionar a linha  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) do anodo de cobre. As medidas foram feitas com varredura angular contínua de velocidade  $1^\circ/\text{min}$ . A velocidade do papel no registrador era de 10 mm/min; no diagrama, portanto, cada centímetro corresponde a  $1^\circ$  (relativo ao ângulo  $2\theta$ ). A potência de operação dos raios-X foi de 0.8 KW (40 KV, 20 mA, figura IV-1) ou 1,2 KV (40 KV, 30 mA, figura IV-2).

As amostras foram eletrodepositadas em substrato de cobre, utilizando-se o eletrólito mencionado no capítulo II, item II.1 ; o filme foi crescido potenciostaticamente, com  $E_d = -1,2 \text{ V} \times \text{ECS}$  e com carga de deposição  $Q_d = 2,5 \text{ C/cm}^2$ . Com uma espátula, raspava-se o filme do substrato para obtenção do pó, utilizando-se diversas amostras para conseguir uma quantidade razoável. O pó raspado era misturado com graxa de vácuo para aglutinação. Algumas amostras foram colocadas, antes da ras-

pagem, em um forno tubular com fluxo de argônio; após 20 minutos à 600°C o forno era desligado e as amostras resfriadas lentamente; em seguida procedia-se à raspagem.

A figura IV.1 apresenta o diagrama de difração, obtido segundo o procedimento acima descrito, sem recozimento das amostras. Procedeu-se à varredura a partir de  $2\theta = 20^\circ$  à  $2\theta = 110^\circ$ . Aparecem neste diagrama 5 picos de difração, cujas posições angulares e distância interplanares correspondentes (calculadas através da fórmula de Bragg) estão na tabela IV.1. Nesta tabela estão também apresentados as distâncias interplanares fornecidas pelo PDF, para o cobre.

TABELA IV.1

posição $2\theta$	distância interplanar $d$	$d_{hkl}^{Cu}$
43.4°	2.08 Å	2.088
50.6°	1.80 Å	1.808
74.25°	1.28 Å	1.278
90.8°	1.09 Å	1.09
95.3°	1.04 Å	1.044

Neste diagrama de difração, portanto, somente os picos do substrato (cobre) puderam ser identificados (No processo de raspagem para obtenção do pó, parte do substrato, inevitavelmente, foi também raspado).

A figura IV.2 apresenta os picos de difração obtidos de amostras que foram submetidas à temperatura de 600°C. Procedeu-se a varredura a partir de  $2\theta = 10^\circ$  até  $2\theta = 70^\circ$ . Além dos picos do cobre ( $2\theta = 43.4^\circ$ ;  $50.6^\circ$ ) foram registrados outros picos, cuja posição angular e espaçamento interplanar estão na tabela IV.2.

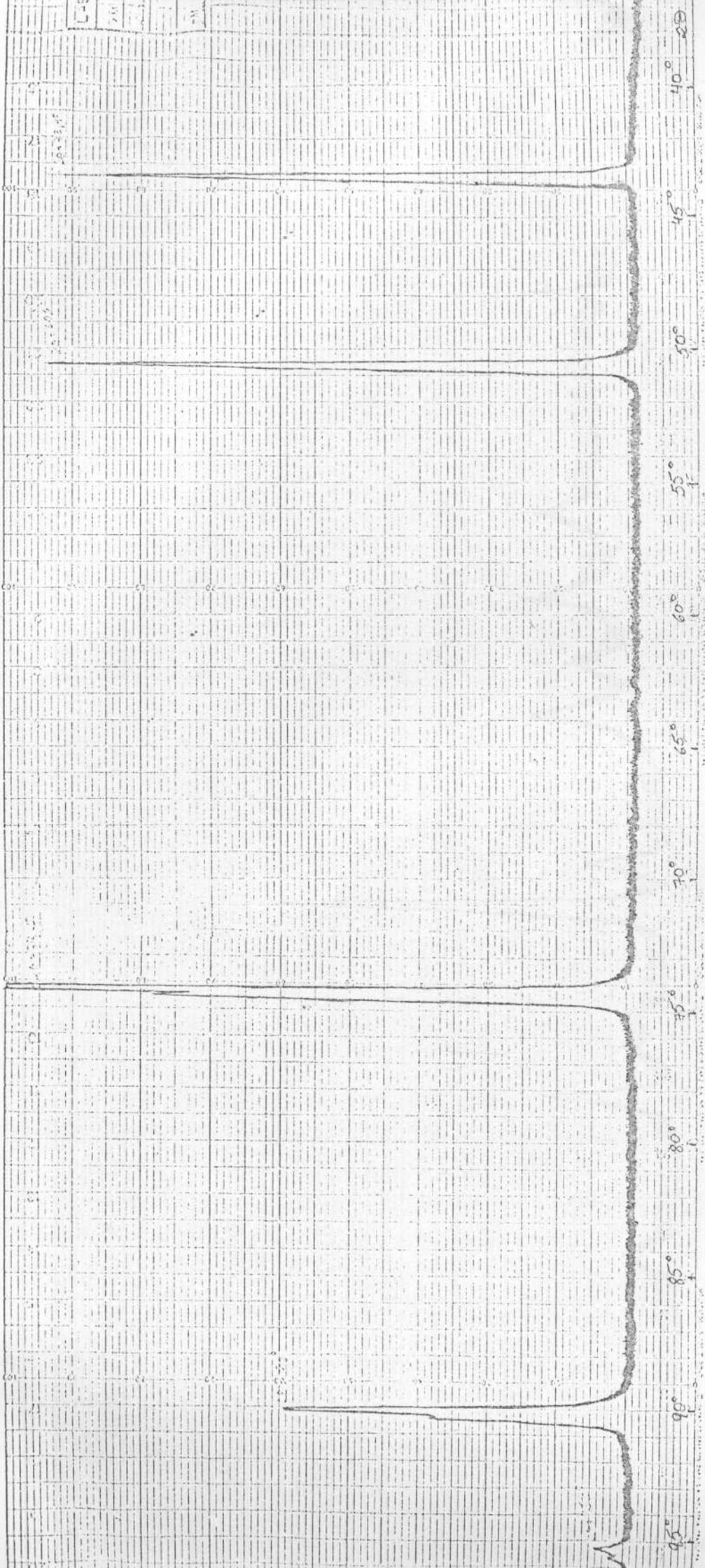


Figura IV.1 - Diagrama de difração

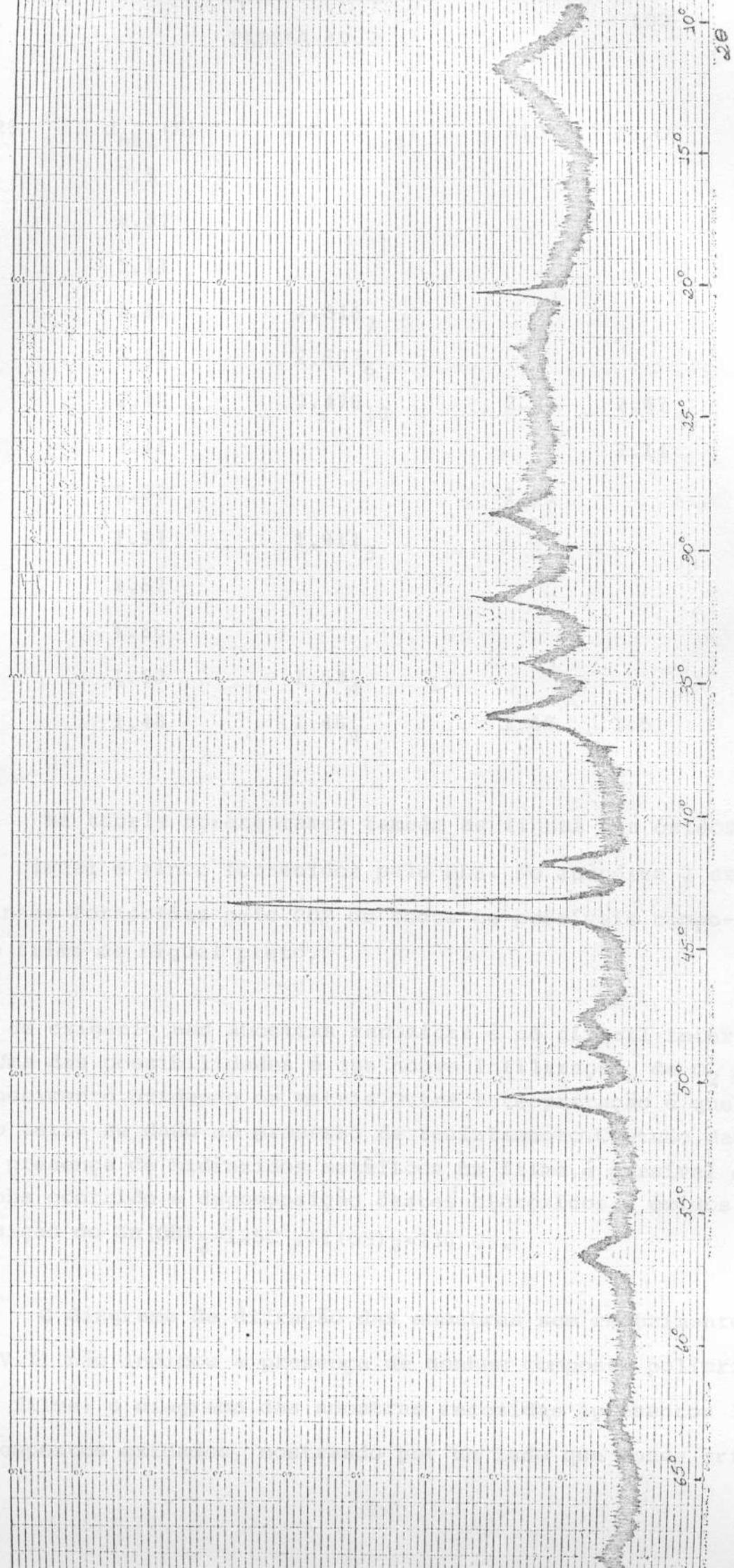


Figura IV.2 - Diagrama de difração

posição $2\theta$	$d_{hkl}$ (Å)	ZnO ( $d_{hkl}$ )	NiO	Cu <sub>2</sub> O
11.8°	7.5			
20.3°	4.37			
28.7°	3.11			
31.8°	2.81	2.816 <sub>7</sub>		
34.3°	2.61	2.602 <sub>6</sub>		
36.2°	2.48	2.476 <sub>10</sub>	2.41	2.47
41.8°	2.16			2.14
43.4°	2.08		2.09	
47.6°	1.91	1.911 <sub>3</sub>		
48.7°	1.87			
50.6°	1.80			
57.6°	1.60	1.63 <sub>4</sub>		
62.9°	1.48	1.48 <sub>4</sub>	1.48	1.51

Na tabela apresentamos também as linhas dos óxidos de cobre, níquel e zinco fornecidos pelo PDF. No apêndice 1 estão as linhas fornecidas pelo PDF de todos os possíveis componentes do filme de níquel preto.

A presença de oxigênio nas amostras recozidas é de difícil interpretação. Uma das possibilidades é que houve infiltração de O<sub>2</sub> durante o aquecimento, oxidando os metais. Outra interpretação é que esta oxidação teria se dado no processo de resfriamento. Contudo, dada a possível presença de hidróxidos metálicos no filme, é possível que à 600 C tenha ocorrido a decomposição destes hidróxidos à óxidos (temp. de decomposição do Zn(OH)<sub>2</sub>=125C ; Ni(OH)<sub>2</sub>=230 C).

O diagrama de difração das amostras sem recozimento (figura IV.1) não indicou a presença de nenhum composto policristalino no filme; o diagrama das amostras recozidas apresentou linhas de compostos oxidados, mostrando por um lado que houve cris

talização da estrutura do filme a  $600^{\circ}\text{C}$  e, por outro, oxidação de elementos do filme.

Como será visto a seguir, a difração de elétrons permitiu a identificação de estruturas policristalinas no filme, mas demonstrou também a presença de regiões amorfas. A ausência de picos de intensidade na difração de raio-X pode ser atribuída essencialmente a dois fatores, levando-se em consideração a heterogeneidade do filme e a presença de regiões amorfas mesmo quando analisadas por feixe de elétrons: (1) o comprimento de onda dos raios-X utilizados ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) é da ordem de 50 vezes maior que a utilizada na difração de elétrons, fazendo com que regiões que tenham ordem de curto alcance apareçam como amorfas pela análise por raio-X, mas com estrutura cristalina na análise por difração de elétrons. É bastante difícil precisar qual a ordem de grandeza mínima dos microcristais detetáveis por raio-X; estima-se, contudo, que microcristais menores que  $100 \text{ \AA}$  seriam pouco prováveis de serem detetadas por difração de raio-X.

(2) Mesmo que existam, no filme de níquel preto, regiões cristalinas com ordem de grandeza maior que  $100 \text{ \AA}$ , seria necessário a presença de um número significativo destes microcristais para que a intensidade difratada pudesse ser detetada.

Com relação à ausência de compostos de enxofre identificáveis no diagrama da figura IV.2, acredita-se que a temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  à qual as amostras foram submetidas foi muito elevada, tendo o enxofre partido do filme.

Algumas das linhas não identificadas poderiam ser atribuídas à sulfetos de níquel ou zinco, mas outras linhas necessárias à identificação positiva destes compostos não aparecem no diagrama.

ma de difração.

Finalmente, o zinco tem sua linha mais intensa coincidente com a linha mais intensa do Cu (2.09 Å) e a segunda linha mais intensa coincidente com a linha mais intensa do óxido de zinco (2.47 Å), sendo portanto possível a presença de zinco não oxidado nas amostras recozidas, e possivelmente Ni.

#### IV.2. Espectroscopia Auger

A técnica de espectroscopia de elétrons Auger é baseada no processo de emissão de elétrons Auger: quando um nível eletrônico interno de um átomo superficial é bombardeado por um feixe de elétrons incidentes, ele é ionizado. O átomo pode decair para um estado de menor energia, ficando duplamente ionizado e ejetando um elétron (elétron Auger) com energia igual a diferença de energia entre os dois estados do átomo. Esta energia cedida ao elétron Auger é característica do elemento químico; a função de distribuição energética dos elétrons secundários dando origem a picos, permite a identificação do elemento (às vezes é possível identificar compostos), quando comparados aos picos obtidos de amostras-padrão.

O equipamento para espectroscopia Auger normalmente possui um canhão para bombardeamento da amostra com feixe de ions energéticos ( $Ar^+$ ), o que permite descascar camadas de material e analisá-lo na direção perpendicular ao substrato (caso de filmes).

É possível fazer um cálculo semiquantitativo para obter as concentrações atômicas dos elementos analisados utilizando-se a fórmula IV.2.1

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_{\alpha} I_{\alpha}/S_{\alpha}}$$

IV.2.1

onde  $C_x$  é a concentração do elemento x,  $I_x$  e  $I_{\alpha}$  são as intensidades dos picos Auger para todos os elementos detetados e  $S_x$  e  $S_{\alpha}$  são os fatores de sensibilidade; os fatores utilizados estão na tabela IV.3. .

Utilizou-se o equipamento existente na COPPE-UFRJ.

Os parâmetros utilizados foram:  $E_p = 2$  keV, tensão pico a pico  $V_{pp} = 10$  V e constante de tempo  $T_c = 0.35$ . O bombardeamento da amostra foi feito com feixes de ion argônio ( $E = 2$  keV,  $I = 15$  mA), durante o tempo necessário para que o sinal relativo ao subtrato se tornasse importante.

TABELA IV.3

elemento	fatores de sensibilidade
x	$S_x$
Cu	0.20
Ni	0.10
Zn	0.17
S	0.85
O	0.60
N	0.40
C	0.25

A amostra foi depositada potenciostaticamente, utilizando um potenciostato não-comercial, construído pelo prof. Hélio Chagas, do IQ-USP. Utilizou-se o eletrólito descrito no II capítulo, item II.1; as condições de deposição foram:  $E_d = - 0.9$  V x ECS; tempo de deposição  $t_d = 300$  s. O substrato era cobre policristalino.

Foram detetados os elementos Cu, Ni, Zn, S, O, C e N. Medindo-se as distâncias pico a pico, e utilizando-se a fórmula IV.2.1, obteve-se a concentração aproximada de cada elemento contido no filme, para os diferentes instantes de bombardeamento, levantando-se o perfil em profundidade apresentado na Fig. IV.3.

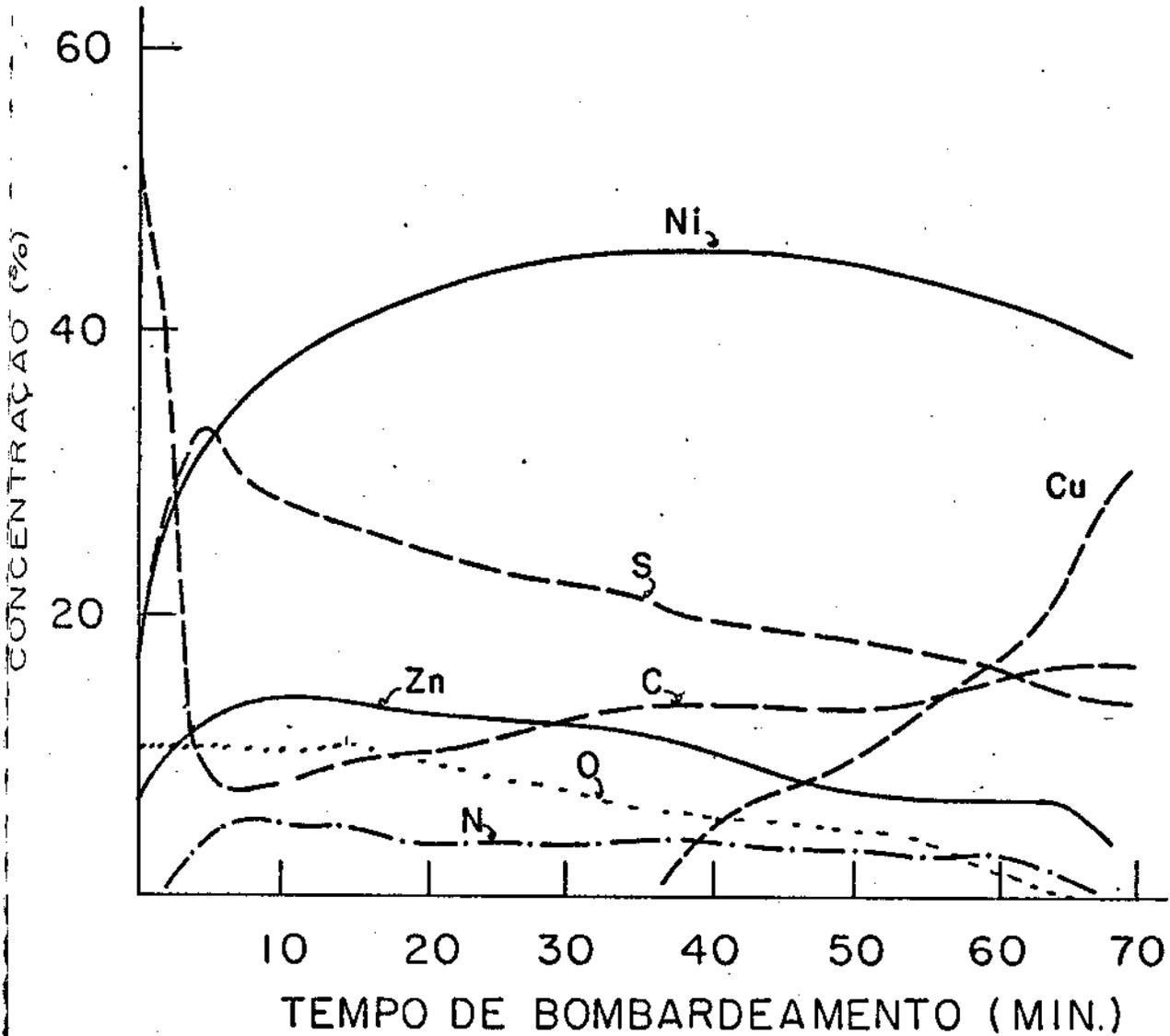


Fig. IV.3 - Perfil em profundidade - filme de níquel preto

Dado o baixo potencial de deposição desta amostra, o conteúdo de zinco no filme é pequeno, como mostra a fig. IV.3. Os elementos Ni e S tem uma concentração variável na direção perpendicular ao substrato, indicando inhomogeneidade do filme nesta di-

reção.

Considerou-se os elementos carbono e nitrogênio como impurezas advindas do próprio processo de análise.

A análise Auger determinou, portanto, a existência de Ni, Zn e S nos depósitos de níquel preto à  $E_d = - 0.9 \text{ V} \times \text{ECS}$ , bem como indicou a inomogeneidade da amostra na direção perpendicular ao substrato, além da possível presença do oxigênio.

Não foi feita a análise em amostras depositadas em outros potenciais, não sendo portanto possível relacionar os resultados desta análise com os outros resultados obtidos pelas diversas técnicas apresentadas neste trabalho.

#### IV.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons

##### IV.3.1. Introdução

Filmes de níquel preto foram eletrodepositados em condições adequadas à análise em microscópio eletrônico de transmissão. As fotografias de microestrutura, associada ao padrão de difração permitiram algumas indicações sobre a estrutura dos filmes de níquel preto.

A difração de elétrons é uma técnica que, para efeito de identificação de compostos e análise de estrutura cristalina, tem semelhança com a difração de raio-X. Nesta técnica, um feixe de elétrons acelerado incide sobre a amostra e é difratado pelo potencial eletrostático devido aos núcleos atômicos e nuvens eletrônicas. Assim, apesar da interpretação física dos resultados finais

do espalhamento de elétrons diferir da interpretação física do espalhamento de raio-X, mostra-se que, como na difração de raio X, a difração é mais intensa, se for obedecida a fórmula de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons. Para um potencial  $V$  de aceleração, temos a relação

$$eV = p^2/2m = \frac{h^2}{\lambda^2} \frac{1}{2m}$$

onde

$e$  = carga do elétron

$m$  = massa do elétron

$p$  = momento do elétron

$h$  = constante de Planck

O comprimento de onda dos elétrons, é, portanto, obtido da relação

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2/2m_e}{V}} = \sqrt{\frac{150.5}{V}}$$

( $V$  em Volts,  $\lambda$  em Angstroms).

O potencial de trabalho nas análises feitas nesta tese foi de 200 kV, correspondendo a um comprimento de onda dos elétrons  $\lambda = 2.74 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ , sendo portanto aproximadamente 55 vezes menor que o comprimento de onda da linha  $k\alpha$  do cobre ( $1.5418 \text{ \AA}$ ).

O tipo de padrão de difração de elétrons, observado em tela ou fotografado, depende do grau de orientação, distribui-

ção dos cristais e existência de cristais na amostra. Os padrões de difração serão:

- (a) padrões pontuais - representativo de estrutura monocristalina
- (b) padrões de textura - quando um anel não tem intensidade uniforme, aparecendo pontilhado. Este padrão é obtido de cristais uniformemente orientados e tendo somente um grau de liberdade
- (c) padrões policristalinos - com anéis, obtido de cristais distribuídos aleatoriamente
- (d) manchas - representativo de materiais amorfos

O esquema envolvido na difração está apresentado na figura IV.4.

Para ângulos  $\theta$  pequenos, temos:

$$\tan 2\theta \sim 2 \operatorname{sen} \theta = \frac{D}{2L}$$

onde  $D$  é o diâmetro dos anéis (medidos nas fotografias) e  $L$  é o comprimento da câmara (distância amostra - plano fotográfico).

Utilizando a lei de Bragg, temos:

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \qquad \text{IV.1}$$

Conhecendo-se o comprimento  $L$  da câmara e o comprimento de onda dos elétrons, medindo-se o diâmetro dos anéis e utilizando a relação (IV.1), obtém-se as distâncias interplanares  $d$ , que são comparados com as linhas fornecidos pelo PDF.

A análise de filmes eletrodepositados sobre substrato metálico por transmissão de elétrons requer cuidados especiais na preparação das amostras, dado que a espessura máxima da amostra de

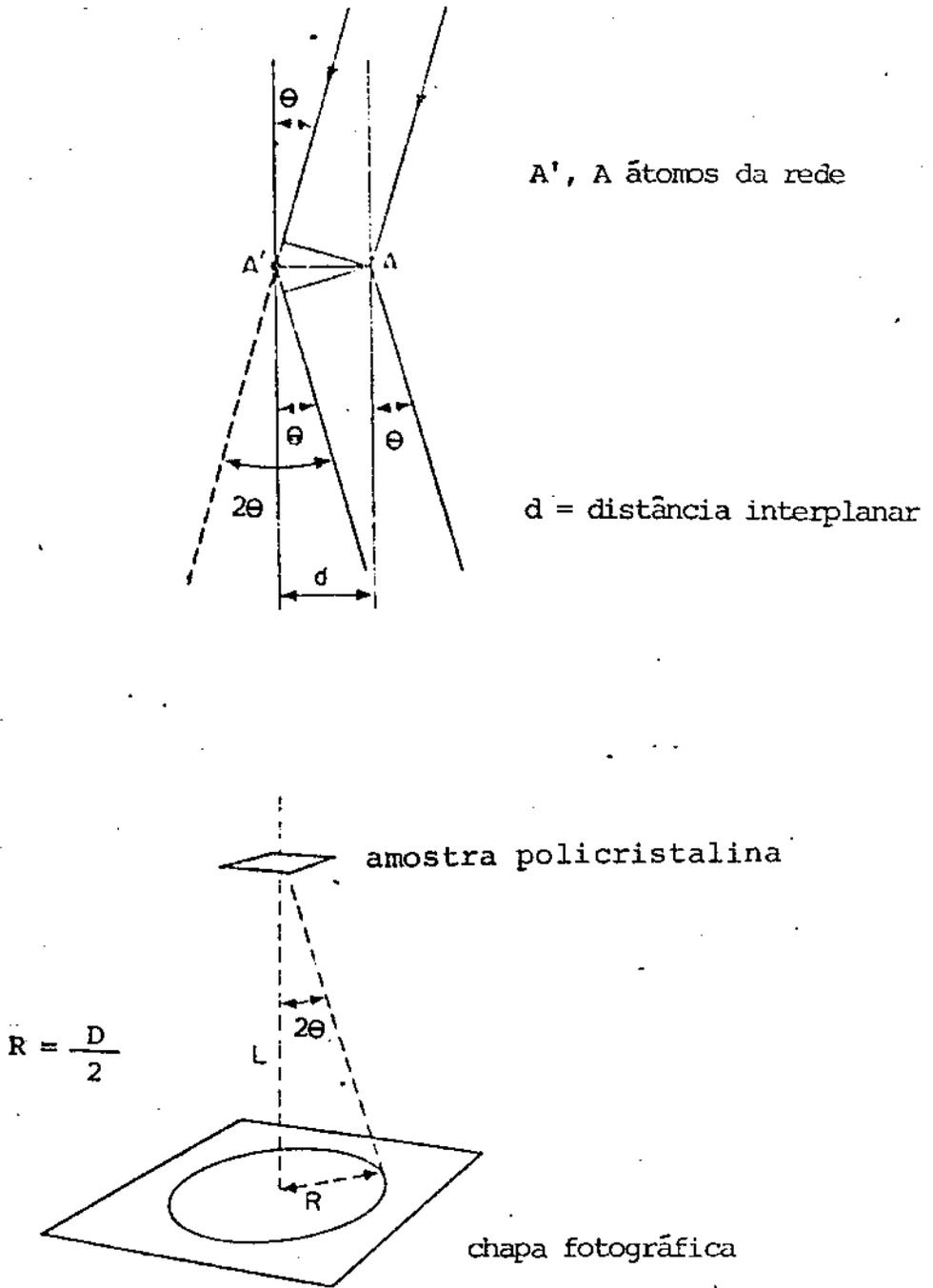


Fig. IV-Difração por uma amostra policristalina.

ve ser da ordem de  $2000 \text{ \AA}$ , e em geral menor que este valor. Dada a heterogeneidade do filme de níquel preto, é muito difícil encontrar um reagente que ataque o substrato e que não afete também o filme. Foi necessário, portanto, desenvolver a técnica de prepa-

ração da amostra, que será relatada no item IV.2. Na técnica utilizada o filme é eletrodepositado nas bordas de um pequeno furo e poderia haver diferenças entre o filme de níquel preto eletrodepositado em condições de análise no microscópio eletrônico de transmissão e o filme eletrodepositado numa superfície plana, dada as possíveis diferenças em corrente em superfícies planas e bordas, mesmo em condições potencioestáticas de eletrodeposição; acredita-se, contudo, que com a técnica utilizada, o filme analisado é representativo do filme de níquel preto.

Existem algumas dificuldades na interpretação dos padrões de difração obtidos: (a) Num sistema complexo como o níquel preto, os padrões representam muitas vezes a sobreposição da difração de elétrons vindos de regiões que diferem química e estruturalmente, fazendo com que a análise seja bem mais complexa do que a usualmente encontrada na literatura.

(b) As linhas dos compostos tabelados no PDF são obtidos através de difração de raio-X em compostos naturais ou preparados por técnicas que não a eletrodeposição. Sabe-se, por um lado, que a eletrodeposição pode gerar compostos que, mesmo quando apresentam estrutura cristalina, tem parâmetros de rede um pouco diferentes dos parâmetros de rede dos compostos obtidos, p.e., termicamente.<sup>(80)</sup> Por outro lado, dada a heterogeneidade do filme de níquel preto, é possível a presença de defeitos na rede, que também podem alterar os parâmetros de rede.

(c) A eletrodeposição, nas condições usuais, gera depósitos com grãos em geral menores que os obtidos por outras técnicas, podendo-se obter anéis difusos na difração, dificultando a medida dos diâmetros desses anéis.

(d) As linhas mais intensas dos metais possíveis de serem encon-

trados no filme são bastante próximas entre si e próximas ao do substrato (2.05 Å para o Ni, 2.09 Å para o zinco e o cobre). Muitas das outras linhas destes metais são também próximos. Na tentativa de se isolar a presença do substrato nos padrões de difração, algumas amostras foram depositadas em substrato de cobre monocristalino; contudo, o processo de preparação de amostras (em especial o corte do cilindro monocristalino) distorceu a rede do substrato, prejudicando a monocristalinidade e dando origem a padrões pontuais distorcidos. Assim, se foi muitas vezes possível associar a linha no entorno de 2.05 Å a um dos metais acima mencionados, foi difícil apontar com exatidão qual deles realmente deu origem a esta linha. Além disso, as linhas tabeladas para as ligas de Ni-Zn tem sua intensidade máxima nesta região (2.10 para  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ , 2.09 para NiZn e 2.11 para  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ).

(e) nas microfichas do PDF, encontram-se 13 sulfetos de níquel com estruturas e estequiometrias distintas, dando origem portanto a uma grande gama de linhas, que se confundem com as linhas de outros possíveis compostos presentes no filme. Na identificação dos compostos foi necessário considerar além do que seria possível estar presente no filme, o que seria provável, levando-se em conta conjuntamente as fotografias da microestrutura e os padrões de difração associados.

Para efeito de análise dos resultados obtidos na difração de elétrons, foram considerados as linhas fornecidas pelo PDF de todos os prováveis componentes do filme de níquel preto: os metais Cu, Ni, Zn, os intermetálicos de Ni e Zn, todos os sulfetos de níquel e de zinco, além de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn. Estes dados estão no apêndice 1.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de transmissão Jeol 200 C pertencente ao Departamento de Metalurgia do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN). A tensão utilizada foi de 200 KV ( $\lambda = 2.74 \times 10^{-2}$  Å). A constante de difração do aparelho foi medida como sendo  $K = 2\lambda L = (39.7 \pm 0.3) \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>. O diâmetro medido era relacionado com as distâncias interplanares através da relação IV.1.

No item IV.3.2 apresenta-se o método de preparação de amostras; no item IV.3.3 apresentam-se os resultados da análise no MET.

#### IV.3.2. Preparação de Amostras

Foram preparados amostras para análise em microscópio eletrônico de transmissão por dois métodos.

Método 1: O substrato de cobre policristalino era cortado em tiras de 2 mm de espessura e submetido à ataque químico em ácido nítrico diluído para afinamento preliminar da peça e remoção de óxidos naturais, procedendo-se em seguida à eletrodeposição.

O eletrólito utilizado foi o mencionado no capítulo II, item II.1; os filmes foram eletrodepositados potenciostaticamente, em condições usuais de eletrodeposição do níquel preto.

Com equipamento apropriado, eram então recortados discos de 3 mm de diâmetro, que é o tamanho apropriado de amostras para o MET. Em seguida, protegia-se o filme com esmalte e fazia-se o afinamento localizado através de jateamento eletrolítico duplo (equipamento Tenupol). Retirando-se o esmalte com solvente orgânico, a amostra estará pronta para análise. A sequência é apresenta

da na figura IV.5.

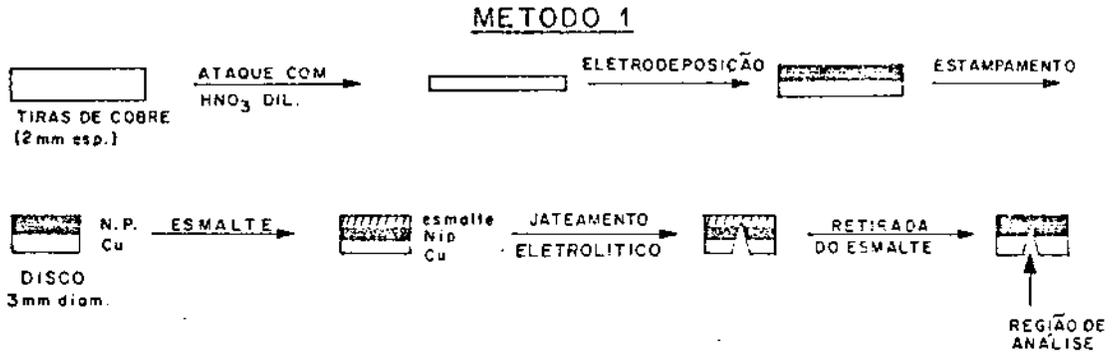


Fig. IV.5-Preparação de amostras

Método 2: O cobre monocristalino foi cortado, com serra de disco, em discos de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura. Usando-se equipamento apropriado, tanto o cobre monocristalino quanto o cobre policristalino (originalmente, tiras de 3 mm de espessura) eram recortados em discos de 3 mm de diâmetro. Em seguida, era feito o afinamento localizado, através de jateamento eletrolítico duplo (equipamento Tenupol). As amostras eram em seguida levemente atacadas em ácido nítrico. Fazia-se o contato elétrico, necessário para a eletrodeposição colando-se com cola prata um fio de cobre aos discos perfurados. Em seguida, fazia-se a eletrodeposição. Retirando-se o fio de contato, as amostras estavam prontas para análise. A sequência utilizada neste método é apresentada na figura IV.6.

As análises eram feitas nas bordas dos buracos, que são as regiões menos espessas. Algumas vezes a região analisada mostrava a presença do substrato; outras, os resultados não in-

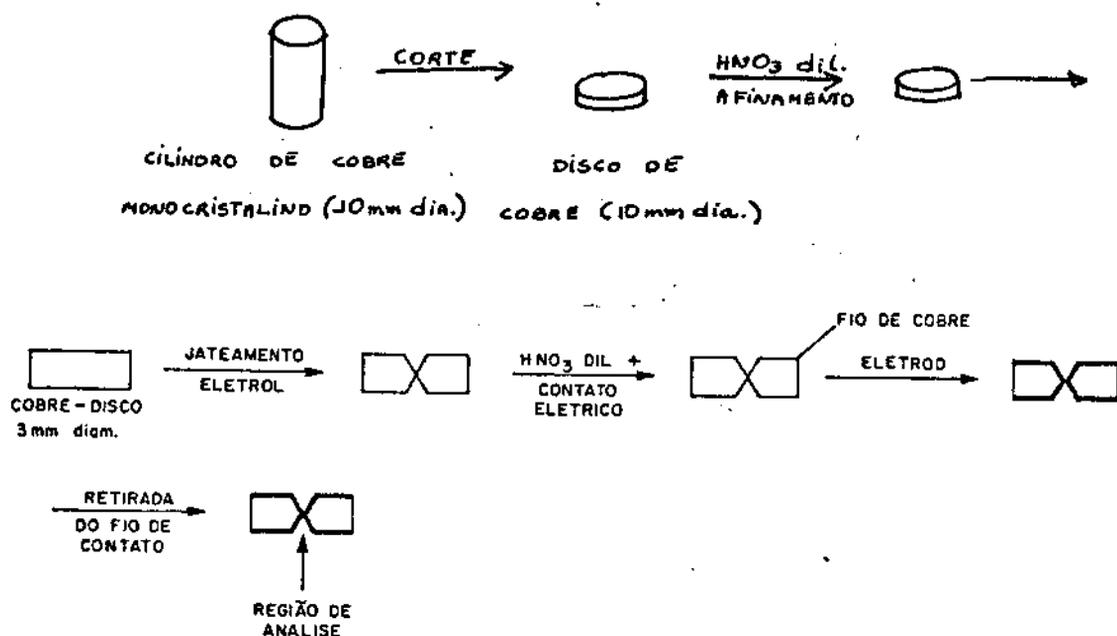
MÉTODO 2

Fig. IV.8-Preparação de amostras

dicavam a presença deste.

Apesar de ter sido tentada a análise por TEM em amostras depositadas com três potenciais de deposição distintos (-1.1 V; -1.2 V e -1.3 V x ECS) algumas amostras não puderam ser analisadas por não haver região com espessura adequada.

## IV.3.3. Resultados

Algumas das amostras analisadas foram previamente submetidas à voltametria de dissolução anódica.

Apresentaremos em primeiro lugar o resultado das amostras sem dissolução e depois os resultados com dissolução.

Os negativos obtidos, tanto da microestrutura quanto da difração de elétrons, apesar de bastante nítidos sob forte iluminação, são difíceis de reproduzir em positivo; tentamos fazer com que o texto facilitasse a compreensão destas fotos.

(a) Amostras eletrodepositadas no potencial  $-1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$

A fotografia la apresenta a microestrutura de uma amostra eletrodepositada com carga  $Q_d = 0.024 \text{ C}$ . A preparação da amostra foi feita pelo método 2, com cobre monocristalino. Aparecem dispersos nesta foto pontos, com tamanho correspondente a  $\sim 30 \text{ \AA}$  (da ordem de  $0.2 \text{ mm}$  na foto) na amostra, contidos numa estrutura que tanto pode ser heterogênea, como com diferentes espessuras. O padrão de difração associado a esta região apresenta anéis difusos.\*

As distâncias interplanares ( $d_i$ ) correspondentes a estes anéis estão na tabela IV.1.

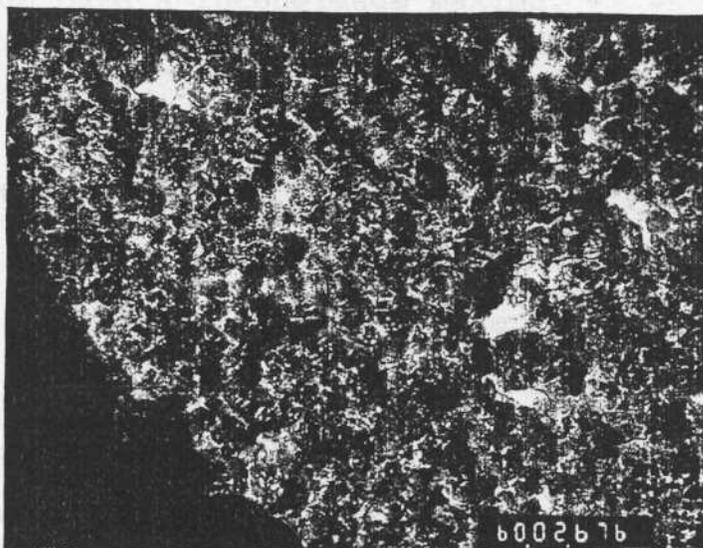


FOTO 1A

↔  
0.1  $\mu\text{m}$

\*Obs. A fotografia do padrão de difração não foi incluída pois a cópia em positivo não evidenciam os anéis presentes no negativo.

TABELA IV.1

Distâncias Interplanares\* Correspondentes ao Ni, NiS<sub>2</sub>,  
NiS<sub>1.03</sub> (em Å), além das espécies da foto 1a

amostra	Ni	NiS <sub>2</sub>	NiS <sub>1.03</sub>
2.56		2.54 <sub>40</sub>	2.62 <sub>50</sub>
2.01	2.03 <sub>100</sub>	2.05 <sub>50</sub>	1.99 <sub>100</sub>
1.69		1.71 <sub>80</sub>	1.72 <sub>80</sub>
1.12		1.09 <sub>60</sub>	1.10 <sub>60</sub>

\* O subíndice indica intensidade da linha, numa escala em que se atribue 100 para a intensidade máxima.

Nesta tabela estão também as linhas do níquel e de dois sulfetos de níquel. No capítulo III, item III.2.5, mostrou-se por V.D.A. que, nos estágios iniciais de deposição, o níquel e o sulfeto de níquel se depositam preferencialmente; com o crescimento do filme, aparecem os picos de dissolução mais catódicas, que são atribuídos ao zinco, ou ligas contendo Zn. O padrão de difração correspondente a este estágio inicial de crescimento não contradiz estas idéias, podendo ser associado as linhas do NiS<sub>2</sub> (ou NiS<sub>1.03</sub>) e ao níquel. Neste caso, o níquel ou uma solução de zinco em níquel estaria finamente disperso numa matriz de sulfeto de níquel.

A foto 2a apresenta a microestrutura de uma amostra com o mesmo potencial de deposição (-1.3 V x ECS), mas carga de deposição maior (Q<sub>d</sub> = 0.06 C). A presença do substrato pode ser vista principalmente pela fissura (a amostra cresceu sobre co-

bre monocristalino, e foi preparada pelo método 2). Existem regiões de densidades (relativa ao feixe de elétrons) distintas, podendo-se ver a presença de "aglomerados". O padrão de difração associado (foto 2b) indica que existe uma região amorfa, causando a mancha vista na foto; anéis mais externos, com textura, que não puderam ser identificadas e padrão pontual mostrando a presença do substrato, além de dois anéis mais internos, correspondendo às distâncias interplanares  $d_i$  2.15 Å e 2.74 Å. O zinco tem li-



FOTO 2A



FOTO 2B

das mais intensas em 2.09 Å e o intermetálico  $Ni_5Zn_{21}$  em 2.11 Å. Dado que, para estas cargas de deposição, espera-se a presença do zinco ou de ligas de  $Ni_5Zn_{21}$  (cap. III, item III.2) é provável que a  $d_i$  2.15 Å seja proveniente deste metal ou desta liga. A  $d_i$  2.74 Å poderia ser indicativa da presença de NiS, cuja li-

nha mais intensa está em 2.78 Å.

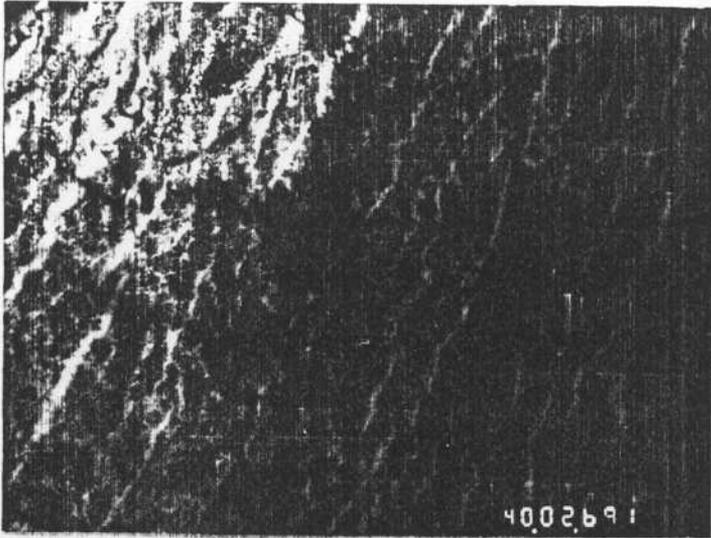
A foto 3a apresenta outra região da mesma amostra; o filme cresceu sobre o substrato policristalino deformado, como mostram as múltiplas "fissuras" presentes. Foi feita a microscopia em campo escuro desta estrutura (foto 3b), ressaltando-se a presença de partículas dispersas, com tamanho médio de 250 Å. O padrão de difração associado (foto 3c) indica a presença de cinco anéis cujas distâncias interplanares mostradas correspondentes estão na tabela IV.2. O padrão pontual é atribuído, ao menos parcialmente, ao substrato.

TABELA IV.2

Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 3c, ao Zn e ao  $\text{NiS}_{1.03}$ , ao  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  (em Å)

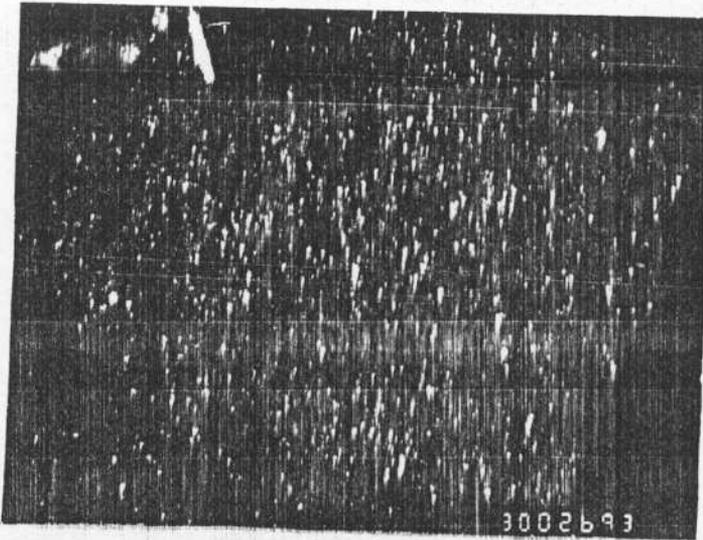
amostra	Zn	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{NiS}_{1.03}$
2.15	2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>	
1.87		1.91 <sub>60</sub>	
1.32	1.34 <sub>25</sub>	1.32 <sub>80</sub>	1.30 <sub>70</sub>
1.12	1.12 <sub>36</sub>	1.13 <sub>60</sub>	1.10 <sub>60</sub>
0.86	0.86 <sub>9</sub>		0.86 <sub>60</sub>

A possível presença de Zn ou  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  fica evidenciada pelos dados da tabela IV.2, bem como a presença de sulfeto de níquel.



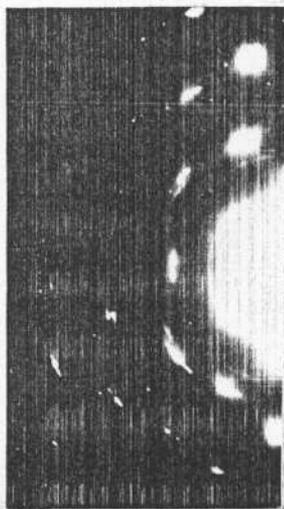
0.5  $\mu\text{m}$

FOTO 3A



0.5  $\mu\text{m}$

FOTO 3B



d=0.86 A  
d=1.12 A  
d=1.32 A  
d=1.87 A  
d=2.15 A

FOTO 3C

(b) Amostras eletrodepositadas com potencial  $E_d = -1.2 \text{ V x ECS}$

A foto 4a mostra a micro estrutura de uma amostra preparada pelo método 2, sobre cobre monocristalino. O potencial de eletrodeposição foi de  $-1.2 \text{ V x ECS}$  e a carga de deposição  $0.02 \text{ C}$ , representando portanto o estágio inicial de crescimento a este potencial. Existem regiões com diferentes densidades e a possível presença de grãos com tamanho médio (na amostra) da ordem de  $350 \text{ \AA}$  (na foto correspondem a  $1.5 \text{ mm}$ ), aparecendo possivelmente pequenas partículas entre elas, que frente a uma foto de campo escuro apareceriam possivelmente como na foto 3b. O padrão de difração associado (foto 4b), apresenta anéis. As linhas associadas estão na tabela IV.3.

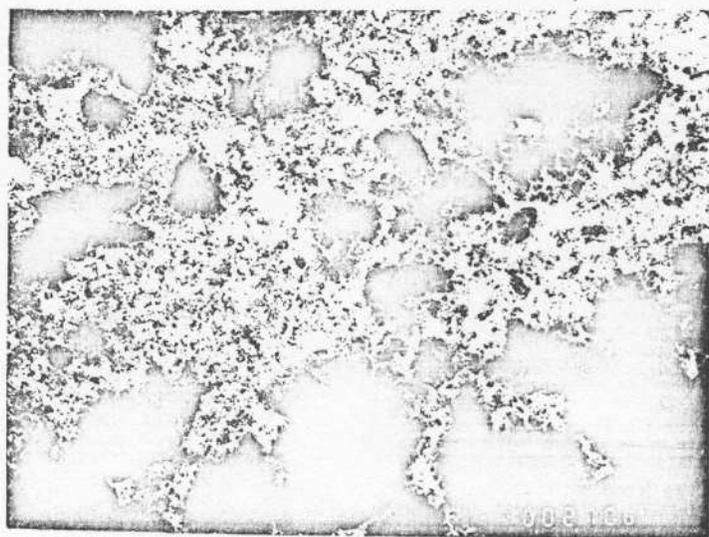


FOTO 4A

0.5  $\mu\text{m}$

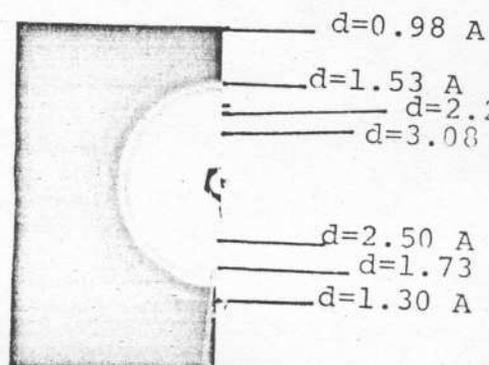


TABELA IV.3

Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 4b,  
ao NiS, ao Zn e ao Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (em Å)

amostra	NiS	Zn	Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>
3.08			
2.50	2.58 <sub>70</sub>	2.47 <sub>53</sub>	2.40 <sub>40</sub>
2.21		2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>
1.73	1.71 <sub>80</sub>		1.76 <sub>60</sub>
1.53	1.52 <sub>30</sub>		1.49 <sub>80</sub>
1.30	1.33 <sub>30</sub>	1.33 <sub>21</sub>	1.32 <sub>70</sub>
0.98	1.00 <sub>10</sub>		1.01 <sub>60</sub>

Entre os anéis correspondentes às  $d_i$  2.21 Å e 1.73 Å aparecem possivelmente 2 outros anéis, difíceis de medir, que poderiam ser atribuídos ao Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (1.91<sub>60</sub>) ou ao NiS (1.97<sub>100</sub>). O anel com distância interplanar 3.08 não pode ser identificado positivamente, mas pode ser atribuído ao ZnS (3.13<sub>100</sub>)

A foto 5a, com magnificação muito maior, mostra outra amostra depositada nas mesmas condições. A foto 5b mostra o padrão de difração associado; as distâncias interplanares estão na tabela IV.4. A microestrutura mostra aglomerados de tamanho 1000 Å (1.5 cm na foto) num meio de densidade distinta, com aparecimento de partículas nos espaços entre aglomerados de tamanho médio 250 Å (2 mm na foto).

As duas sequências de fotos (foto 4 e foto 5) reve-

lam que a composição química da microestrutura pode ser atribuída ao  $Ni_5Zn_{21}$  ou ao Zn, quanto ao caráter metálico, e ao sulfeto de níquel.

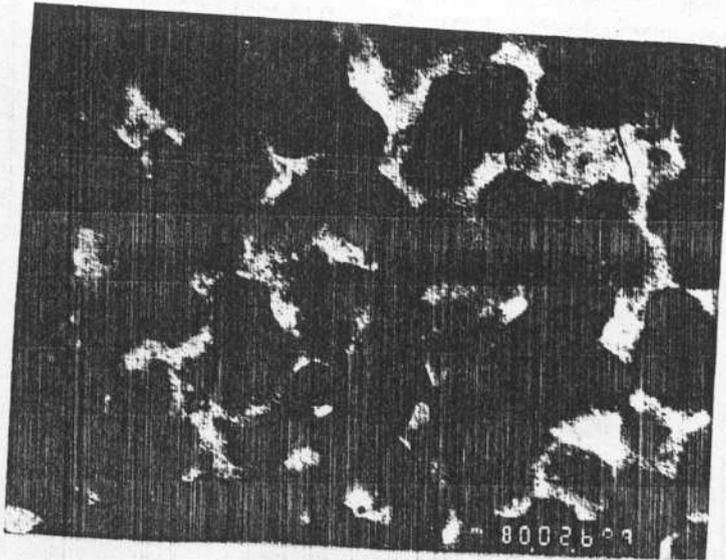
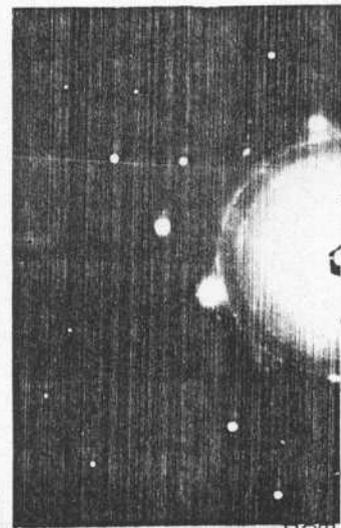


FOTO 5A

0.25  $\mu m$



d=1.32 A  
 d=1.52 A  
 d=2.48 A  
 d=2.18 A  
 d=1.13 A

FOTO 5B

TABELA IV.4

Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 5b, ao Zn,  $Ni_5Zn_{21}$  e NiS (em Å)

amostra	Zn	$Ni_5Zn_{21}$	NiS
2.48	2.48 <sub>53</sub>		2.51 <sub>65</sub>
2.18	2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>	2.23 <sub>55</sub>
1.52		1.54 <sub>30</sub>	1.55 <sub>25</sub>
1.13		1.11 <sub>60</sub>	1.11 <sub>16</sub>
1.07		1.07 <sub>30</sub>	
0.97		1.03 <sub>60</sub>	
1.32		1.32 <sub>80</sub>	

Esta análise parece, portanto indicar, que nos potenciais de deposição 1.2 V x ECS, nos estágios iniciais de crescimento, são depositados sulfetos de níquel e metais contendo Zn ou ligas de zinco e níquel, com predominância de zinco, ao contrário das ligas depositadas em  $E_d = -1.3$  V x ECS, que indicam, no estágio inicial de crescimento, a presença de sulfeto de níquel com algum níquel metálico presente.

A foto 6a mostra a microestrutura de uma amostra eletrodepositada à  $E_d = -1.2$  V x ECS, com carga de deposição  $Q_d = 0.06$  C, em substrato monocristalino (método 2 de preparação do substrato). É uma região bastante homogênea (ver como comparação, foto 5a) com possíveis inclusões. O padrão de difração (foto 6b) tem 2 anéis bem definidos, além do anel relativo a  $d_i = 2.15$  Å, que aparece pontilhado e um halo intenso entre 2.48 e 2.84 Å.

O padrão de difração pode ser atribuído à mais de um sulfeto de níquel; a linha 2.15 pode ser atribuído ao Zn ou ao  $Ni_5Zn_{21}$ ; mas poderia ser proveniente das regiões das bandas desta foto. A tabela IV.5 apresenta estes resultados.

A foto 7 apresenta outra região da mesma amostra, mostrando a presença de partículas compostas embebidas na região homogênea como que envoltas por outro material que as recobre. O padrão de difração da região sem partículas é semelhante ao padrão de difração da foto 6b; o padrão de difração incluindo as partículas indica que elas são amorfas.

A foto 8a apresenta a microestrutura de outra amostra preparada nas mesmas condições que a anterior; à uma região homogênea, estão sobrepostas um agrupamento de outro tipo de partículas; a maior delas tem tamanho médio de 3200 Å (16 mm na fo

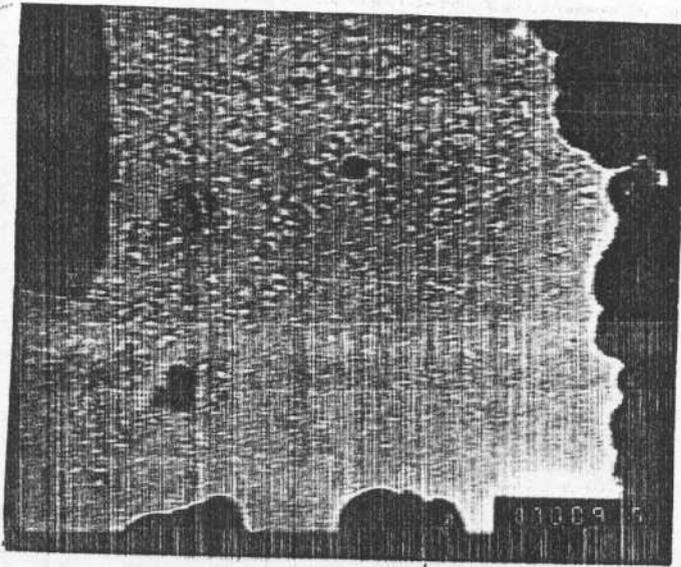


FOTO 6A

0.25 μm

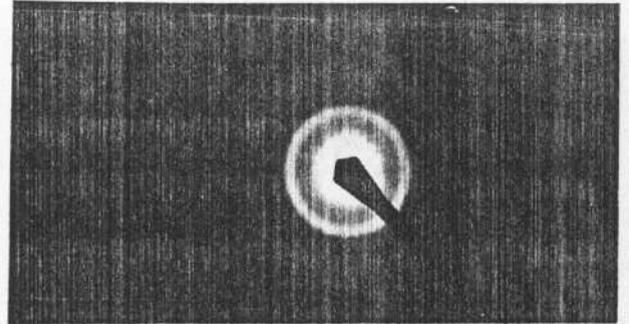
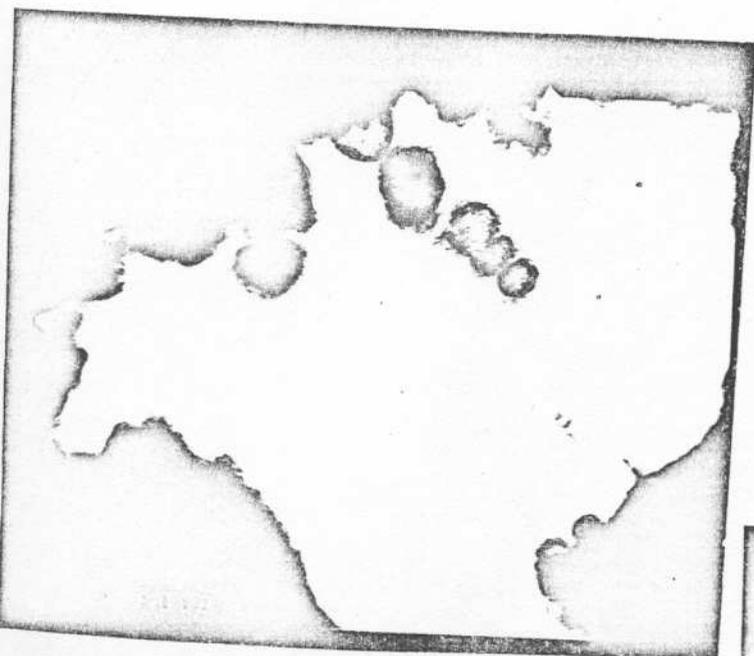


FOTO 6B

TABELA IV.5

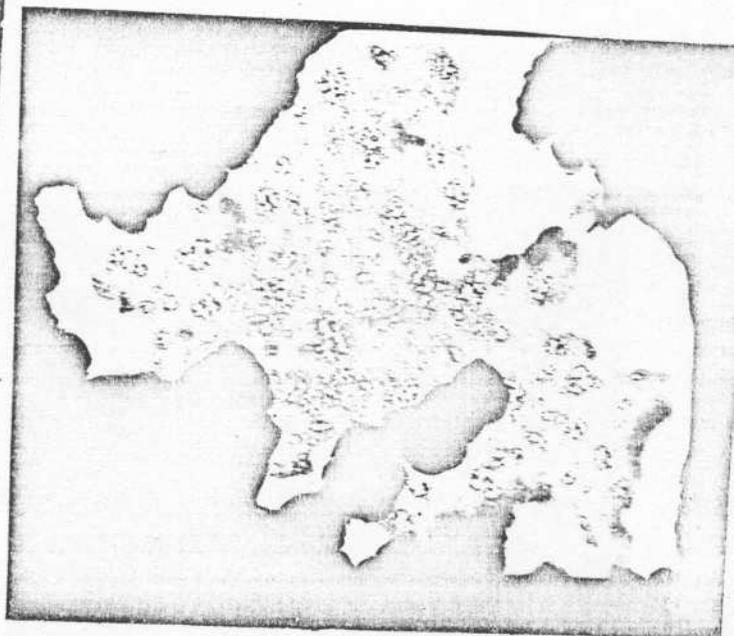
Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 6b, ao Zn, ao  $Ni_5Zn_{21}$ , ao  $Ni_7S_6$  e ao  $Ni_3S_2$  (em Å)

amostra	$Ni_7S_6$	$Ni_3S_2$	Zn	$Ni_5-Zn_{21}$
2.84	2.85 <sub>100</sub>	2.88 <sub>100</sub>	2.48	2.40 <sub>40</sub>
2.48	2.50 <sub>10</sub>	2.59 <sub>50</sub>		
2.15	2.18 <sub>40</sub>		2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>
1.62	1.66 <sub>80</sub>	1.66 <sub>100</sub>		
1.37	1.36 <sub>10</sub>	1.37 <sub>40</sub>		



↔  
0.1 μm

Foto 7-Duas revelações em positivo do mesmo negativo, com diferentes contrastes.



to). O padrão de difração da região homogênea é semelhante ao da foto 6b. Os padrões de difração das partículas apresentam regiões monocristalinas, embora distorcidas. O padrão de difração da maior partícula presente está na foto 8b. Foi possível identificar este padrão como correspondente à uma estrutura cúbica de corpo centrado, na orientação 123 e com parâmetro de rede por volta de 8.7 Å. O intermetálico  $Ni_5Zn_{21}$  tem estrutura cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede 8.92 Å. As partículas corresponderiam então, à formação predominantemente de  $Ni_5Zn_{21}$ .

A foto 9a mostra a microestrutura de uma amostra depositada nas mesmas condições que as anteriores; existe o surgimento de "cabelos". O padrão de difração está na foto 9b e os anéis



FOTO 8A

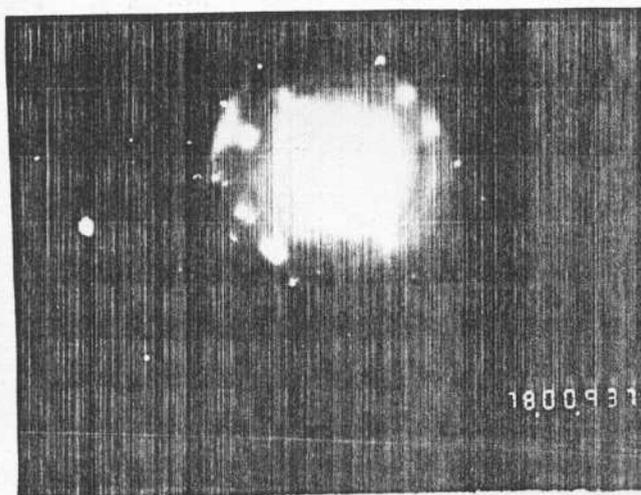


FOTO 8B

são bastante difusos, mas podem ser relacionados com as  $d_i$  apresentadas na tabela IV.6; a microestrutura seria, essencialmente, sulfeto de níquel.

TABELA IV.6

Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 9b e ao  $Ni_3S_2$  (em Å)

amostra	$Ni_3S_2$
2.41	2.38 <sub>40</sub>
1.65	1.66 <sub>80</sub>
1.37	1.36 <sub>10</sub>
1.04	1.04 <sub>20</sub>

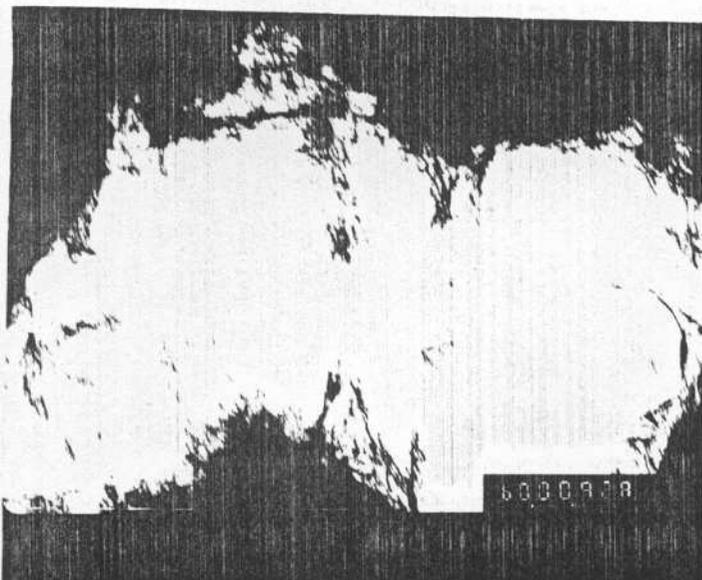


FOTO 9A

↔  
0.25 μm

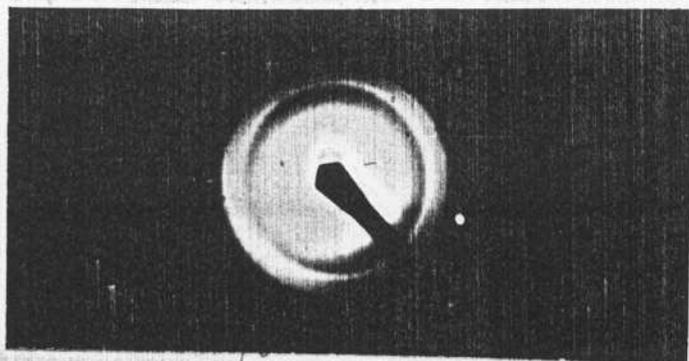


FOTO 9B

A foto 10a corresponde à mesma amostra, em outra região, apresentando um aglomerado de partículas e uma grande quantidade de estruturas tipo "cabelo". O padrão de difração das partículas é pontual, mas não foi possível identificá-lo dada a ausência de simetria (foto 10b).

As fotos descritas à seguir são relativas à amostras preparadas pelo método 1, podendo portanto ter sofrido um ataque eletroquímico após a deposição; este tipo de processo poderia afetar a composição química e microestrutura: os resultados devem ser analisados considerando estes fatos. O substrato é cobre polycristalino.

A amostra foi depositada com  $E_d = -1.2 \text{ V} \times \text{ECS}$  e tem-

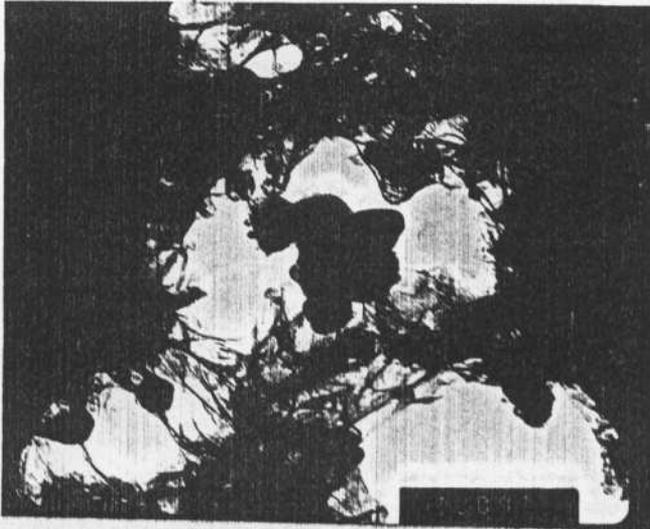


FOTO 10A

← 0.5  $\mu\text{m}$  →

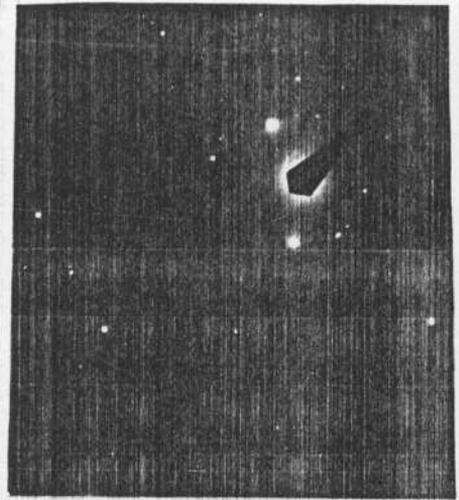


FOTO 10 B

po de trinta seg.

A foto 10A mostra uma microestrutura com cadeia de partículas e partículas isoladas. O padrão de difração desta região está na foto 10B, e permite múltiplas interpretações. O anel mais intenso, que pode ser a sobreposição de dois anéis muito próximos, pode ser atribuído ao sulfeto de zinco. É possível a presença dos metais Ni, Zn e Cu, além do intermetálico  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  e, como sempre, algum sulfeto de níquel. A Tabela IV.7 apresenta estes dados.

O padrão de difração de uma das partículas presentes está na foto 10C. É bastante semelhante ao padrão atribuído à área total. A complexidade dos possíveis efeitos da dissolução

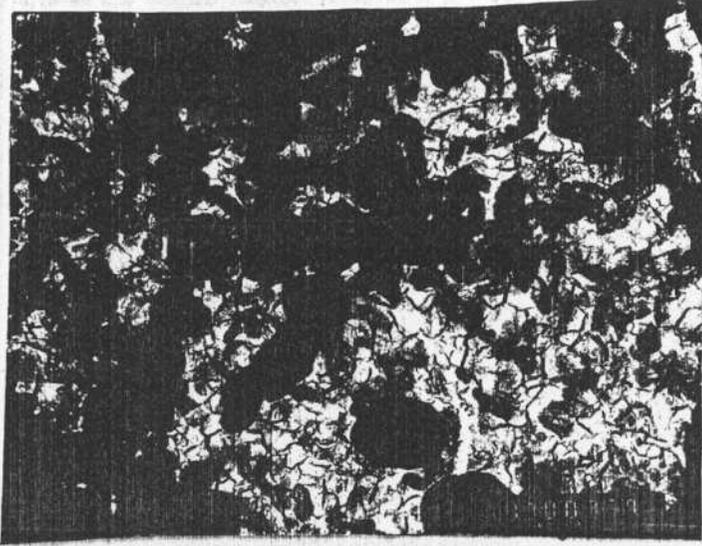
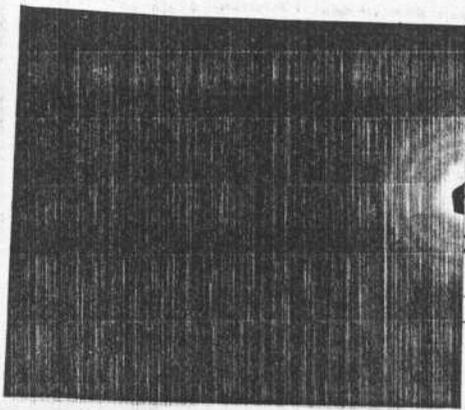


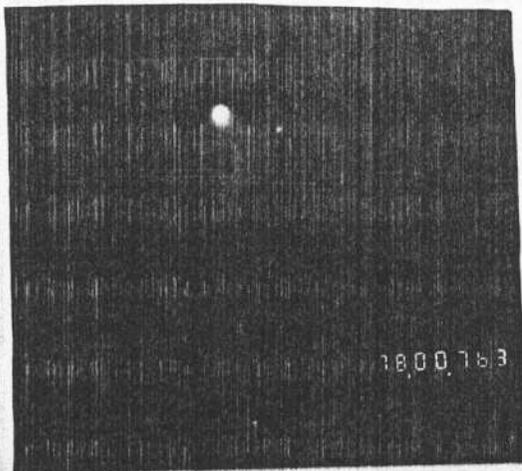
FOTO 11A

↔  
0.5  $\mu$ m



$d=1.76 \text{ \AA}$   
 $d=2.0 \text{ \AA}$   
 $d=2.48 \text{ \AA}$   
 $d=3.36 \text{ \AA}$   
 $d=3.18 \text{ \AA}$   
 $d=1.56 \text{ \AA}$   
 $d=1.30 \text{ \AA}$

FOTO 11B



1800753

Foto 11C

TABELA IV.7

Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 11b, ao Cu, ao Ni, ao Zn, ao  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , ao ZnS e ao NiS (em Å)

amostra	Cu	Ni	Zn	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	ZnS	NiS
3.36				3.4 <sub>60</sub>	3.31 <sub>95</sub>	
3.18					3.13 <sub>50</sub>	
2.48			2.48 <sub>53</sub>	2.4 <sub>40</sub>		2.51 <sub>65</sub>
1.95/2.05	2.09 <sub>100</sub>	2.09 <sub>100</sub>	2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>	1.91 <sub>65</sub>	
1.74	1.8	1.76 <sub>42</sub>	1.69 <sub>28</sub>	1.76 <sub>60</sub>	1.76 <sub>60</sub>	1.74 <sub>40</sub>
1.56				1.49 <sub>80</sub>	1.59 <sub>20</sub>	1.55 <sub>25</sub>
1.30		1.24 <sub>21</sub>	1.33 <sub>21</sub>	1.32 <sub>20</sub>		1.3 <sub>10</sub>

do substrato impossibilitam um maior aprofundamento destes resultados, e dos resultados descritos a seguir.

As fotos 12a e 12b mostram a microscopia em campo claro e campo escuro de outra região da mesma amostra. Deduz-se desta foto que há provavelmente dois tipos de partículas distintas e que o componente de uma delas encontra-se não só na partícula, mas também finamente distribuído no filme (ver pontos claros nas fotos de campo escuro).

(b) Amostras analisadas após terem sido submetidos à voltametria de dissolução anódica

Algumas amostras foram preparadas segundo o método 2 do item IV.3.2 deste capítulo; uma vez depositadas, as amostras eram submetidas à uma varredura em potencial desde - 1.3 V x ECS

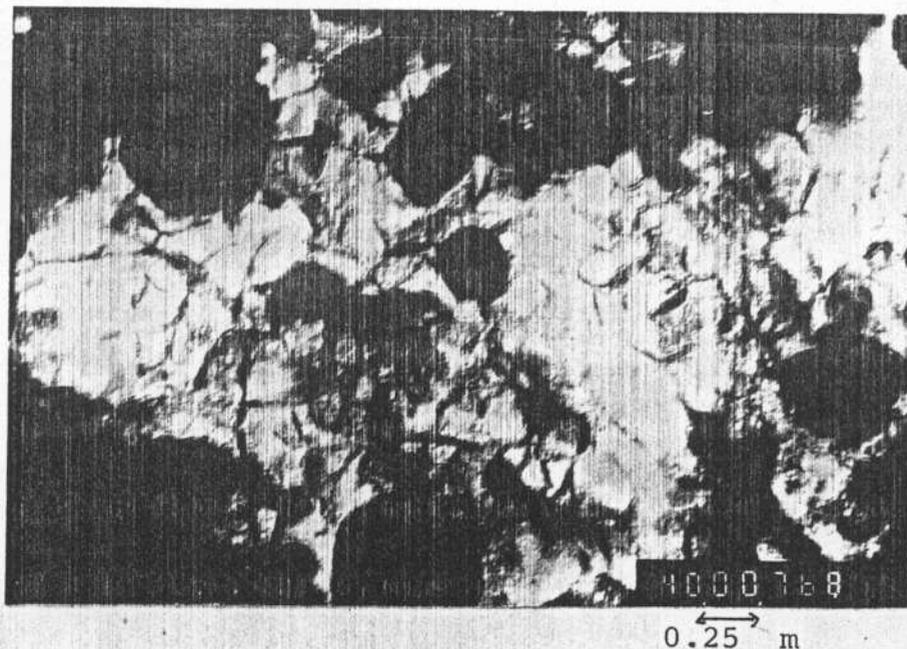


FOTO 12A

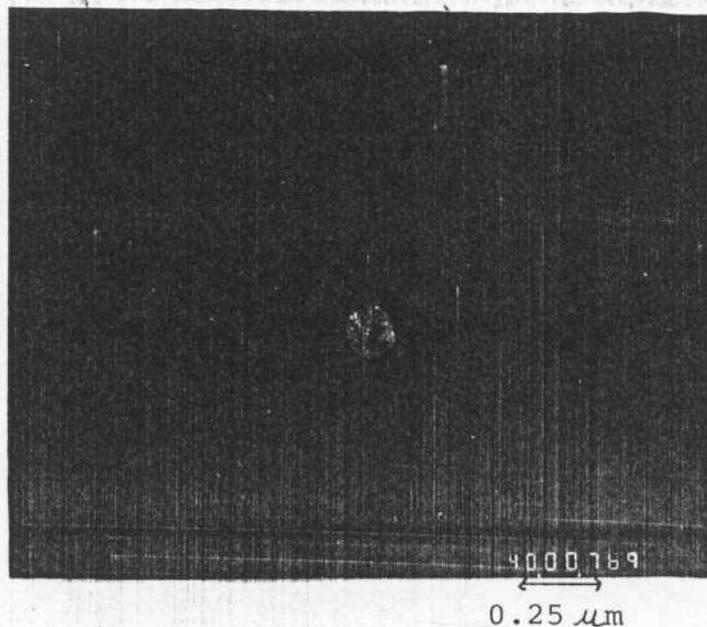


FOTO 12B

que é relativo a esta amostra, indica, conforme já discutido, que devem ter sido retirado da amostra as regiões contendo maior quantidade de zinco. A carga anódica de dissolução foi de  $Q_a \approx 16$  mC, para uma carga de deposição  $Q_d = 60$  mC.

O padrão de difração associado à foto 13a (foto 13b) é muito nítido, provavelmente em consequência do afinamento do filme após a dissolução de certas regiões. Contudo, as distâncias interplanares correspondentes aos anéis presentes nesta foto podem ser associadas à mais de um composto, inclusive às li-

gas contendo zinco. A simples previsão que o filme deveria conter essencialmente níquel, ligas com predominância de níquel ou sulfetos de níquel não pode ser totalmente confirmada, nem desmentida. A tabela IV.8 apresenta as distâncias interplanares relacionadas com a foto 13b, e as distâncias interplanares de alguns compostos, mostrando que uma identificação, mesmo aproximada, é bastante difícil.

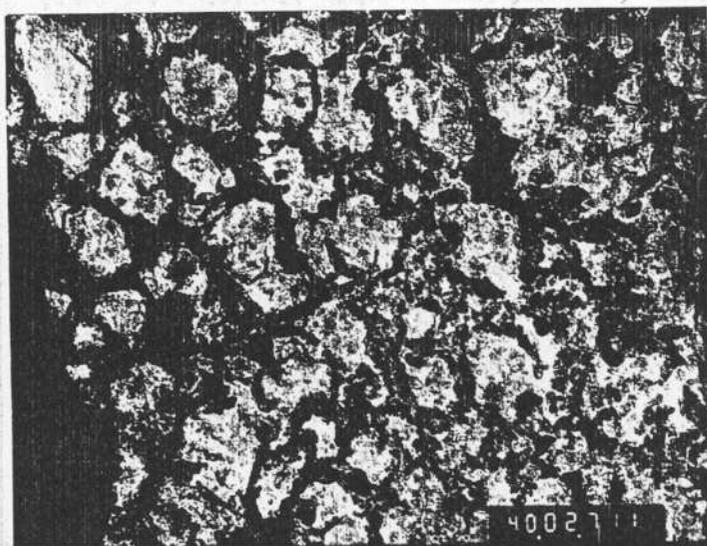


FOTO 13A



FOTO 13B

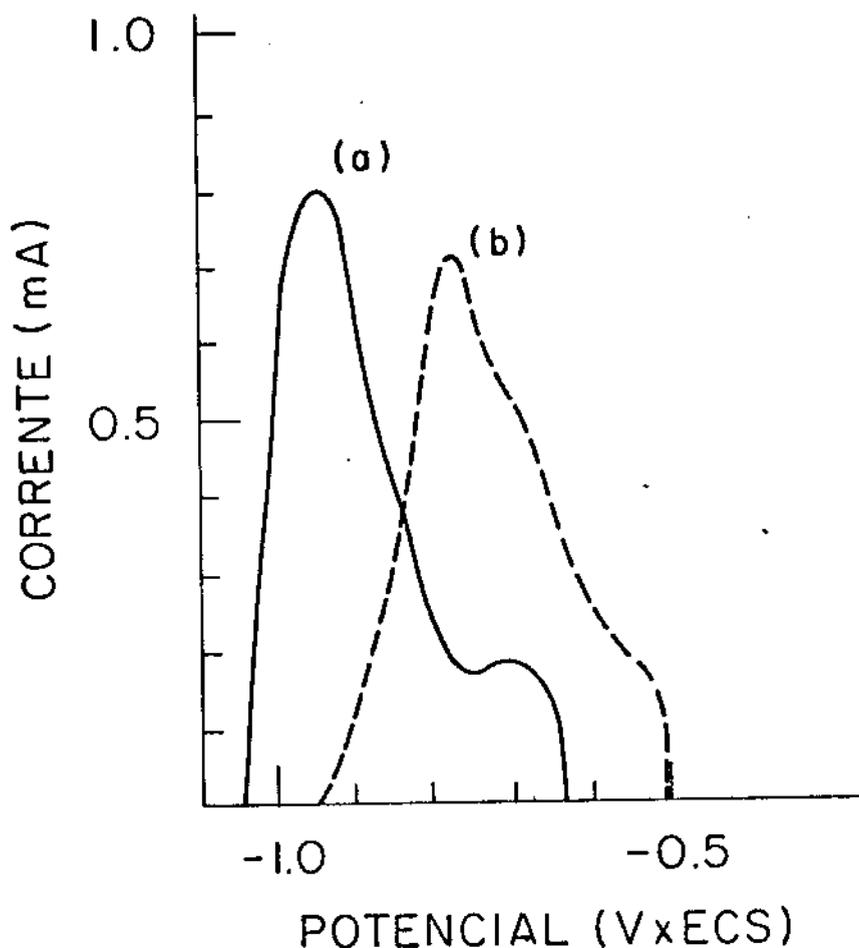


Fig. IV.7 - Voltametrias de dissolução anódica em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, pH 3. Eletrodepósitos de níquel preto.  
 (a)  $E_d = -1.2$  V x ECS;  $Q_d = 0.06$  C.  
 (b)  $E_d = -1.3$  V x ECS;  $Q_d = 0.06$  C

até  $-0.5$  V x ECS (foto 13) ou até  $-0.6$  V x ECS (foto 14). Esta varredura era feita em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M pH 3; registraram-se corrente x tensão. Conforme discutido no capítulo III, item III, esta varredura deveria retirar do filme predominantemente zinco ou ligas contendo muito zinco. Os gráficos corrente versus tensão para amostras analisadas por TEM estão na figura IV.7.

A foto 13a apresenta a microestrutura de uma amostra eletrodepositada no potencial  $E_d = -1.2$  V x ECS, com carga  $Q_d = 0.06$  C e submetida a voltametria de dissolução anódica. A estrutura aparenta ter sido "rompida" dando lugar a regiões de menor densidade (relativa ao feixe de elétrons), que correspondiam ao material retirado da amostra. O gráfico da fig. IV.7a,

TABELA IV.8

Distâncias Interplanares Relativas à Foto 13b, ao Ni, Zn,  $\text{NiZn}_{2+}$ ,  $\text{NiS}_{1.03}$  e  $\text{ZnS}$  (em Å)

amostra	Ni	Zn	NiZn	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{NiS}_{1.03}$	$\alpha$ ZnS
3.45				3.41 <sub>60</sub>		3.31 <sub>95</sub>
3.18						3.12 <sub>100</sub>
2.56		2.47 <sub>53</sub>			2.62 <sub>50</sub>	
2.21						2.27 <sub>40</sub>
2.06	2.03 <sub>100</sub>	2.09 <sub>100</sub>	2.09 <sub>100</sub>	2.11 <sub>100</sub>		
1.94			1.94 <sub>70</sub>	1.91 <sub>60</sub>	1.99 <sub>100</sub>	
1.76	1.76 <sub>42</sub>			1.76 <sub>60</sub>		1.76 <sub>60</sub>
1.75					1.72 <sub>80</sub>	
1.56					1.53 <sub>40</sub>	
1.33		1.34 <sub>25</sub>	1.38 <sub>40</sub>	1.34 <sub>60</sub>	1.30 <sub>70</sub>	
1.17		1.17 <sub>23</sub>		1.19 <sub>40</sub>		
1.13			1.14 <sub>100</sub>	1.13 <sub>60</sub>	1.13 <sub>20</sub>	
1.02	1.06 <sub>20</sub>			1.02 <sub>80</sub>	1.04 <sub>70</sub>	
0.98			0.99 <sub>70</sub>	1.01 <sub>60</sub>	0.99 <sub>50</sub>	
0.92					0.95 <sub>40</sub>	

Analisando estes dados, é possível considerar que nem todas as regiões do filme que deveriam conter grande porcentagem de zinco tenham sido dissolvidas ou, visto por outro ângulo, as regiões contendo maior quantidade de zinco podem ter sido apenas parcialmente dissolvidas.

Não se conhecendo o mecanismo pelo qual certas regiões sofrem dissolução quando submetidas à uma varredura anódica poten

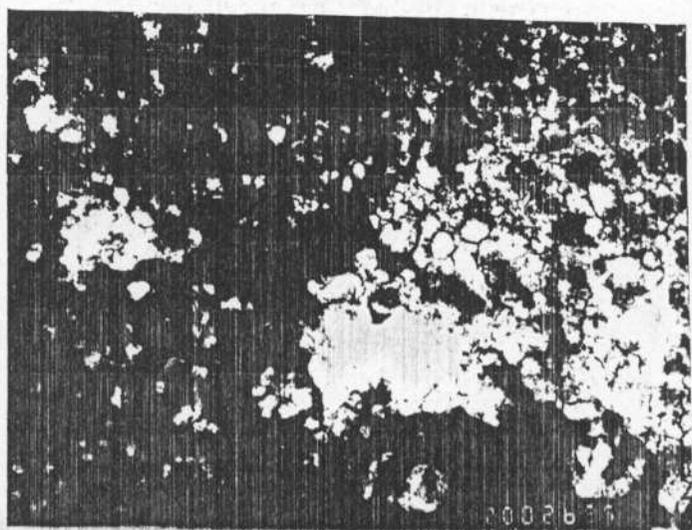
ciostática é bastante difícil prever qual a microestrutura e composição química do filme após a dissolução.

A foto 14a apresenta a microestrutura de uma amostra eletrodepositada no potencial  $E_d = - 1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ , com carga de deposição  $Q_d = 60 \text{ mC}$ . Esta amostra também foi submetida à voltametria de dissolução anódica, até o potencial  $- 0.5 \text{ V} \times \text{ECS}$ ; a carga anódica de dissolução foi de  $18 \text{ mC}$ . A curva corrente tensão está na figura IV.7b. A estrutura aparece rompida; a hipótese de que a região mostrada nesta foto era heterogênea antes da dissolução, contendo regiões com diferentes quantidades de zinco não está descartada, dado que é possível observar na foto 14a, duas grandes regiões distintas, uma correspondendo, com menor magnificação, à foto 13b. O padrão de difração (foto 14b) mostra que o filme cresce sobre o substrato de cobre monocristalino deformado (padrão pontual). Existe uma região amorfa e anéis, cujas distâncias interplanares correspondentes estão na tabela IV.9. O padrão pode ser associado à um sulfeto de níquel.

TABELA IV.9

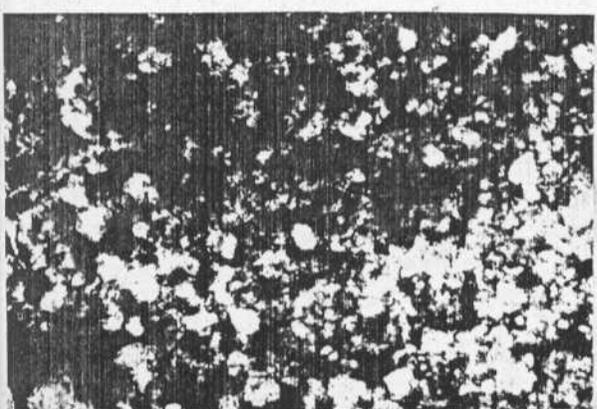
Distâncias Interplanares Correspondentes à Foto 14b,  
e ao NiS (em Å)

amostra	NiS	NiS <sub>1.03</sub>
2.56	2.51 <sub>65</sub>	2.62 <sub>50</sub>
1.85	1.86 <sub>95</sub>	
1.53	1.55 <sub>25</sub>	
1.32		1.30 <sub>70</sub>
0.98		0.99 <sub>50</sub>



0.5  $\mu$ m

FOTO 14A



1  $\mu$ m

FOTO 14C



- d=0.98 Å
- d=1.32 Å
- d=1.85 Å
- d=2.56 Å
- d=1.53 Å

FOTO 14B

A foto 14c mostra a microestrutura de outra região da mesma amostra, que corresponderia à zona escura da foto 14a; as regiões mais claras poderiam ser devidas ao material dissolvido.

#### IV.4. Conclusões do Capítulo

Filmes eletrodepositados de níquel preto foram analisados pelas técnicas de difração de raio X, espectroscopia Auger e microscopia eletrônica de transmissão.

A difração de raio X só forneceu linhas distintas das do substrato para amostras recozidas. Isso é uma indicação de que, se nos filmes existem regiões cristalinas, elas tem dimensões muito pequenas, sendo o filme considerado amorfo por difração de raio X. Os diagramas de difração das amostras recozidas à 600°C indicaram a presença de óxidos de zinco e níquel.

A análise Auger indicou a presença de zinco, níquel e enxofre nas amostras crescidas com potencial de deposição  $E_d = -0.9 \text{ V} \times \text{ECS}$ . Indicou também a inhomogeneidade na direção perpendicular ao substrato, o que está de acordo com os resultados obtidos por voltametria de dissolução anódica (capítulo III, item III.2.5).

A técnica que mais informações forneceu sobre a microestrutura e composição do filme foi a microscopia eletrônica de transmissão. Pode-se resumir algumas conclusões:

- (1) O filme é inhomogêneo e heterogêneo.
- (2) Existem regiões metálicas na amostra, algumas vezes aparecendo sob forma de partículas. Algumas destas partículas são constituídas principalmente de  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , podendo haver deposição conjunta de níquel e zinco. O tamanho e a distribuição destas partículas varia com as condições de eletrodeposição. Não se notam partículas metálicas, com as técnicas utilizadas, nos estágios iniciais da deposição, em  $E_d = -1.3 \text{ V} \times \text{ECS}$ .

3) Existe a possibilidade de um segundo tipo de partícula, cujo padrão de difração indica serem amorfas, não possibilitando portanto sua identificação.

4) Existe um filme mais homogêneo; as partículas, quando presentes, cresceriam no meio deste filme: Muitas vezes foi possível identificar este filme como sendo um sulfeto de níquel. Existem contudo dois fatores que devem ser apontados com relação ao sulfeto de níquel: (a) Dado o grande número de sulfetos de níquel existentes, é grande o número de distâncias interplanares que podem ser atribuídas a ele. (b) nem sempre a identificação de um padrão como sulfeto de níquel indicou o mesmo sulfeto de níquel: contudo, dado o caráter heterogêneo do filme, e o próprio mecanismo de formação do sulfeto (redução do tiocianato seguido de precipitação do sulfeto metálico), é razoável a presença, no mesmo filme, de sulfetos com diferentes estequiometrias.

5) Existe, além de partículas metálicas, outros materiais finamente dispersos, como revelado pela microscopia em campo escuro; não foi possível identificar sua composição, mas acredita-se que seriam metais, dado que os outros materiais (essencialmente sulfeto de níquel) estão presentes em fases de maiores dimensões.

6) A presença de sulfeto de zinco nos filmes não foi claramente evidenciada. Isto mostra, por um lado, que apesar das dificuldades do método, nem todos os possíveis compostos puderam ser identificados. Três hipóteses são possíveis: ou o sulfeto de zinco não está presente nos filmes, estando o zinco em forma pura ou como o intermetálico  $Ni_5Zn_{21}$ ; o sulfeto de zinco é amorfo, (não existe ordem cristalina, mesmo quando analisado por difração de elétrons); ou o sulfeto de zinco está presente como solução sólida na matriz dos sulfetos de níquel, em porcentagens que impedem a detecção de sua presença.

(7) Com relação aos hidróxidos metálicos, não foi evidenciada a presença de hidróxido de níquel. Com relação ao hidróxido de zinco, o grande número de linhas apresentadas pelo PDF faz com que seja possível, praticamente em qualquer padrão, apontar a presença de hidróxidos. A ausência de anéis mais internos, correspondentes às linhas intensas do  $Zn(OH)_2$  (4.41 Å, com intensidade 100 e 4.26 Å com intensidade 80) são indicativos da ausência deste material em grande número de amostras analisadas. Contudo, principalmente nas amostras que foram submetidas ao processo de dissolução, a presença de hidróxidos metálicos é possível, ao menos pela análise por difração de elétrons.

## CAPÍTULO V

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Este trabalho procurou trazer alguns esclarecimentos sobre o eletrodepósito conhecido como níquel preto. Apesar de largamente utilizado na indústria de galvano plastia e, posteriormente, em superfícies seletivas para coletores solares, muito pouco se conhecia sobre a composição e microestrutura deste filme.

Nos capítulos II e III foram apresentados os resultados relativos, por um lado, ao próprio processo de eletrodeposição e, por outro, às linhas gerais da técnica de voltametria de dissolução anódica aplicadas à ligas bimetálicas. Mostrou-se que o sulfato de amônio tem o papel principal de limitar a precipitação de hidróxidos metálicos na superfície do eletrodo: a presença de hidróxidos metálicos não foi inequivocamente evidenciada nos filmes de níquel preto, mas a possibilidade de que estes compostos estejam presentes no filme não está descartada.

O tiocianato tem a importante função de fornecer o ion  $S^{--}$ , possibilitando a precipitação do sulfeto de níquel no filme. Diferentes autores polemizaram em artigos<sup>(56,57)</sup> sobre qual a estequiometria dos sulfetos presentes em filmes de níquel preto. Os resultados do presente trabalho indicam ser esta uma falsa questão, já que é possível a presença de sulfetos de diferentes estequiometrias num mesmo depósito. Além disso, quando se consideram a composição química e a microestrutura dos eletrodepósitos, parece não haver muito sentido em querer atribuir rigorosa e genericamente uma única composição e microestrutura para estes filmes. Para cada condição de

eletrodeposição, a microestrutura e a composição podem, aparentemente, variar. A redução do íon tiocianato sobre eletrodos metálicos de cobre e zinco, apresentada no capítulo II, mostrou que na ausência de íons metálicos, esta redução parece sofrer um impedimento, ao contrário do ocorrido quando a redução se processa sobre eletrodo de níquel. A presença de íons metálicos (capítulo III) renova fortemente a superfície do eletrodo, durante o processo de eletrodeposição, permitindo a redução do tiocianato no banho de níquel preto.

A codeposição dos íons níquel e zinco, discutida no capítulo III, mostrou que a eletrodeposição de ligas metálicas pode dar origem à diferentes estruturas num mesmo eletrodepósito. A técnica de voltametria de dissolução anódica foi aplicada na análise destes depósitos, e parece ser uma técnica bastante promissora na análise de filmes. Depósitos complexos como o níquel preto são difíceis de analisar por esta técnica, dado o grande número de possíveis reações anódicas, mas ainda assim a técnica pode fornecer informações sobre a inhomogeneidade de depósitos de níquel preto na direção perpendicular ao substrato e à heterogeneidade do depósito.

O capítulo IV apresentou os resultados relativos à técnicas físicas de análises de filmes.

Existe, inegavelmente, Zn e Ni no depósito, além de compostos de enxofre como indicaram conjuntamente todas as técnicas utilizadas. A presença de oxigênio, que aparece nas análises de raio X como óxidos metálicos em amostras recozidas à 600°C, pode ter diferentes origens.

Este trabalho não detectou, como discutido, a presença de óxidos ou hidróxidos no filme: a hipótese de oxidação natural de amostras de níquel preto não está descartada, podendo ser uma possível explicação para as diferentes visões, além das apontadas acima. A possível presença de hidróxidos metálicos no filme não pode, contudo, ser completamente desconsiderada.

O níquel preto possui propriedades óticas seletivas, ou seja, absorve radiação na faixa espectral do visível até o infravermelho curto e reflete a radiação com comprimentos de onda maiores, o limite definindo esta mudança dependendo fortemente das condições de eletrodeposição. A que atribuir estas propriedades óticas do níquel preto? Qual o mecanismo físico responsável pela seletividade espectral do níquel preto?

Os sistemas conhecidos que possuem propriedades óticas seletivas adequadas à conversão térmica da energia solar são descritos, sumariamente, a seguir, com vistas a elucidar estas questões. A teoria relativa a materiais inhomogêneos é discutida em mais detalhe.

Metais nobres ou metais de transição possuem características seletivas, mas dificilmente adequadas à conversão solar. Estas características estão mostradas na figura V.1, que apresenta a refletância espectral de vários metais. Para alguns, a passagem do comportamento absorvedor (baixa refletância) para o comportamento não emissor (alta refletância) dá-se em comprimentos de onda muito curtos na região do visível (ver, p.e., os metais Cu e Au). Para outros, a refletância é bastante alta mesmo nos pequenos comprimentos de onda. O molibdênio e o tungstênio são os melhores candidatos à seletividade solar, mas estão bastante

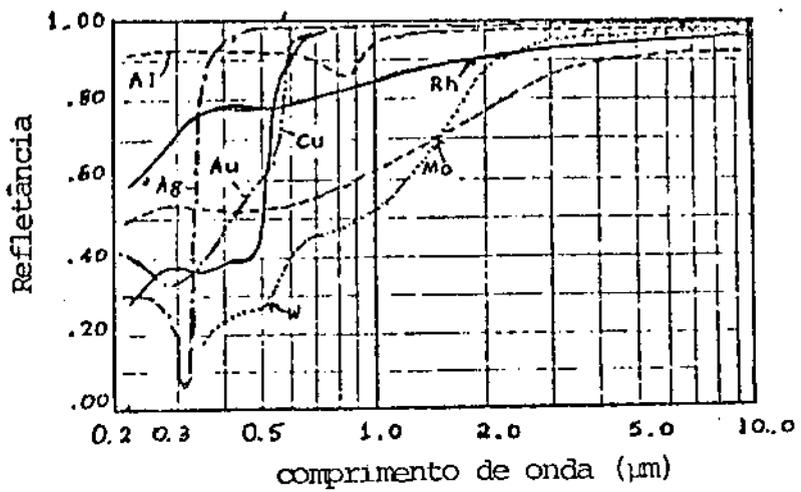


Fig. V.1-Refletância espectral de varios metais

longe das características óticas ideais de uma superfície seletiva. Alguns compostos, com o carbeto de háfnio (ver fig. V.2) e o

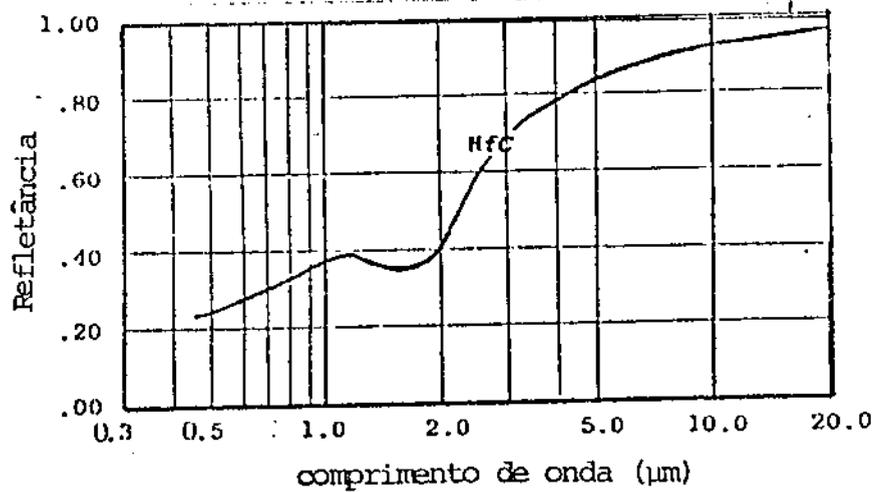


Fig. V.2- Refletância do carbeto de Háfnio

carbeto de titânio tem curvas de refletância espectral seletivas, podendo ser considerados para aplicações solares.

Semicondutores depositados sobre substrato metálico são transparentes em uma grande faixa de comprimentos de onda e absorvedores em outras faixas. A figura V.3 é um gráfico

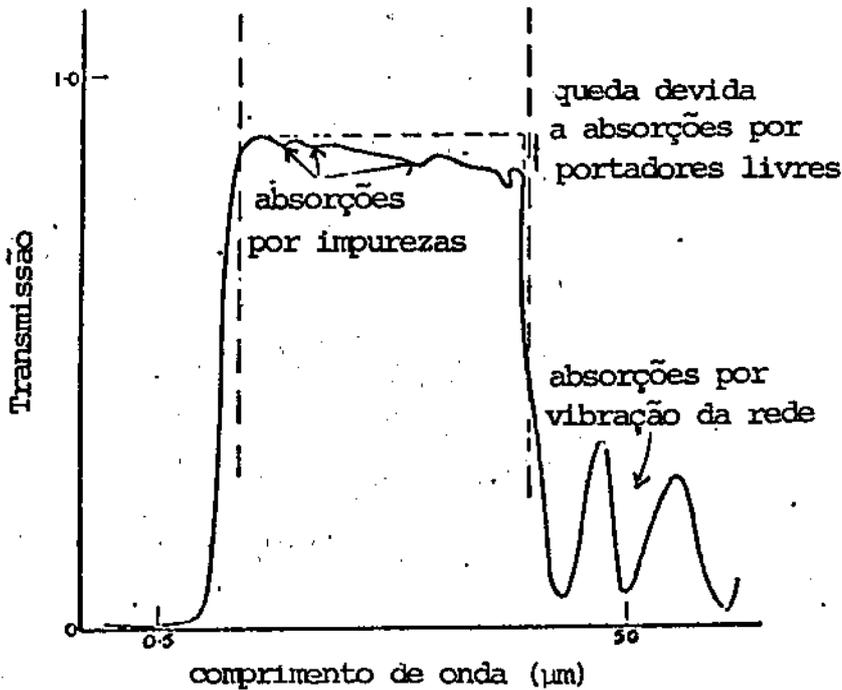


Fig. V.3-Transmissividade espectral típica de semicondutores

típico de transmissividade espectral de semicondutores. O caráter refletor do substrato metálico garante a baixa emissividade do conjunto, sendo o filme semiconductor responsável pela absorção. O valor da banda proibida de energia do semiconductor indicaria a transição absorção-emissão. Contudo, os semicondutores tem alto índice de refração, que implica reflexão interna total, limitando a absorção solar. Dado que o índice de refração ( $n$ ) e o valor em energia da banda proibida ( $E_g$ ) são relacionados através

da equação

$$n^4 E_g \sim 77 \text{ eV}$$

parece difícil aumentar a absorção de um sistema deste tipo.

A absorção de superfícies pode ser aumentada através de rugosidade. <sup>(1, 4)</sup> O tamanho e espaçamento adequado destas rugosidades pode levar à múltiplas reflexões da radiação incidente: à cada reflexão, parte da radiação é absorvida, aumentando a absorção total do sistema. Com a adequação destas rugosidades à múltiplas reflexões da radiação no comprimento de onda próximos ao espectro solar, obter-se-ia propriedades óticas seletivas, já que para comprimentos de onda maiores, a superfície pareceria como plana, garantindo a refletividade natural do sistema e, p.e. no caso de metais, a baixa emissividade. Seletividade por este mecanismo foi obtida, por exemplo, em amostras de tungstênio <sup>(48)</sup> e rhenio <sup>(16)</sup>.

É conhecido <sup>(4)</sup> que sistemas compostos de múltiplas camadas, de espessura e constante dielétricas adequadas, podem dar origem à um mínimo na refletância espectral em comprimentos de onda que dependem do sistema em questão, através de interferência destrutiva da radiação nestes comprimentos de onda. Uma boa referência para este tipo de comportamento ótico é o livro de O'Heavens <sup>(93)</sup>. A figura V.4 mostra o sistema idealizado por B.O. Seraphin. <sup>(16)</sup>

Muitas superfícies seletivas, como por exemplo o óxido de cobre, tem seus mecanismos de absorção/emissão desconhecidos, não sendo possível enquadrá-los em nenhum dos sistemas conhecidos. <sup>(1)</sup>

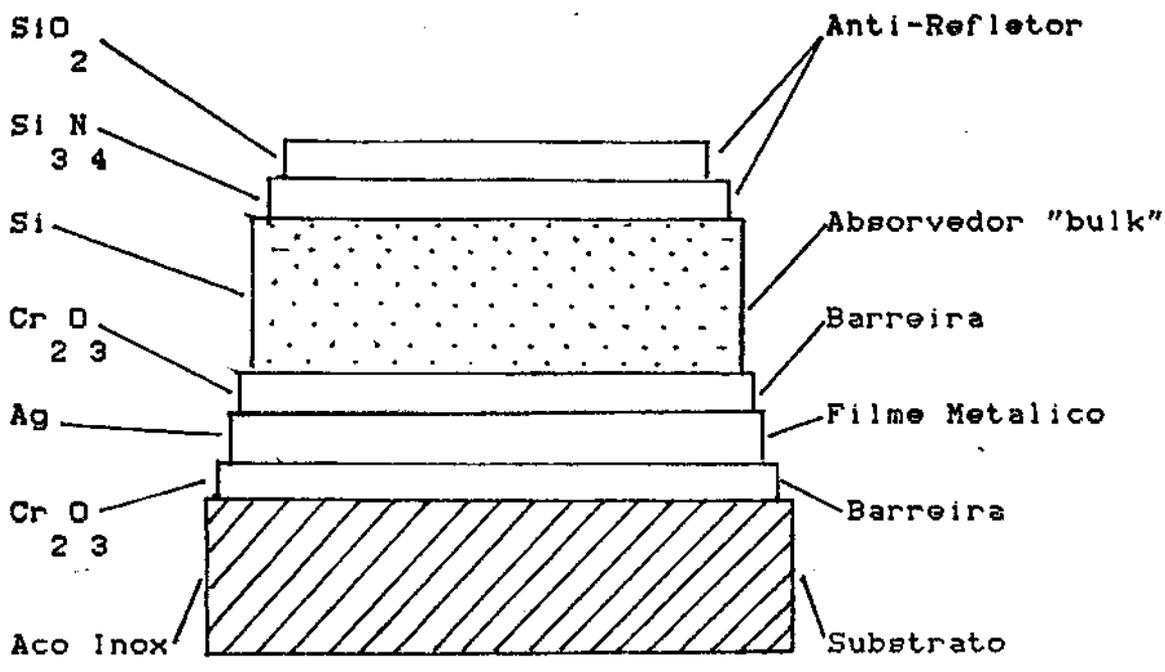


Fig. V.4 - Multiplas Camadas-Seletividade por Interferencia

Existe um outro tipo de sistema que pode dar origem à seletividade espectral, que são os materiais compostos de mais de uma fase. Materiais granulares, compostos de pequenas partículas metálicas imersas em meio dielétrico, podem dar origem à seletividade espectral, quando depositadas sobre substrato metálico. Dependendo do número, distribuição, tamanho e características físicas destas partículas, pode-se obter seletividade espectral pela absorção da radiação em baixos comprimentos de onda e reflexão para os mais altos comprimentos de onda, como mostrado pelas teorias que tratam das propriedades óticas de partículas metálicas. (94, 95)

A radiação incidente seria parcialmente absorvida e parcialmente espalhada pelas partículas metálicas, aumentando a absorção em baixos comprimentos de onda; para comprimentos de onda maiores o filme seria transparente, a baixa emissividade do conjunto sendo garantida pela alta refletividade do substrato.

Estes sistemas fazem parte de uma classe mais geral de materiais, os materiais inomogêneos em geral, cujas propriedades óticas e elétricas são de interesse de inúmeras áreas de pesquisa, como tintas, emulsões fotográficas, etc.

O tratamento teórico relativo à materiais inomogêneos tem sido feito para sistemas compostos essencialmente de duas fases e tem sua origem em teorias desenvolvidas no início do século, em particular a teoria desenvolvida por Maxwell-Garnett<sup>(96)</sup>, para estudo de vidros coloridos, contendo partículas metálicas. Bruggemann<sup>(97)</sup>, em 1935, desenvolveu uma teoria que, ao contrário da teoria de Maxwell-Garnett (que considera partículas de um material imerso numa matriz de outro material de diferente constante dielétrica) assume que os dois componentes devem ser tratados em bases iguais. As teorias de Maxwell-Garnett e Bruggemann foram rederivadas inúmeras vezes e aperfeiçoadas. Outras teorias foram propostas para materiais inomogêneos<sup>(98,99)</sup>.

As teorias que descrevem as propriedades óticas de materiais inomogêneos, como as teorias de Maxwell-Garnett e Bruggemann buscam determinar uma expressão para a constante dielétrica complexa efetiva do sistema, em função das constantes dielétricas dos componentes, e são conhecidas como teoria de meio efetivo. Existem, como mencionado, mais de uma forma de se derivar esta expressão.

Na teoria conhecida como teoria de Maxwell-Garnett, o sistema considerado é constituído de partículas de constante dielétrica complexa  $\epsilon_j$  imersas num meio contínuo de constante dielétrica  $\epsilon_m$  (figura V.5).

O campo elétrico dentro das partículas é  $E_j$  e no meio contínuo  $E_m$ . A fração em volume das partículas é  $f_j$  ( $f_j = f$ )

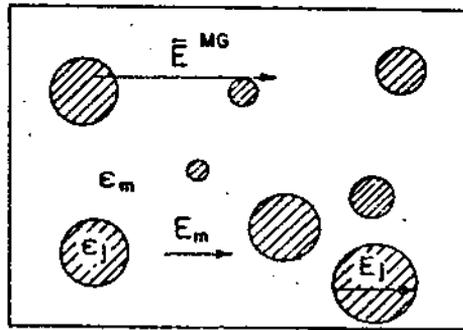


Fig.V.5-Teoria de Maxwell-Garnett:microestrutura e campos associados.

Se  $f$  é pequeno ( $f \ll 1$ ), a teoria propõe que o campo elétrico médio do sistema seja dado por

$$E^{MG} = \sum_j f_j E_j + (1-f) E_m$$

O vetor deslocamento médio seria:

$$D^{MG} = \sum_j f_j D_j + (1-f) D_m = \sum_j f_j \epsilon_j E_j + (1-f) \epsilon_M E_M$$

Da eletrodinâmica clássica sabe-se que a relação entre campos dentro e fora de uma esfera é <sup>(100)</sup>:

$$E_j = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_j + 2\epsilon_m} E_m$$

Define-se a constante dielétrica efetiva  $\epsilon^{MG}$  como sendo

$$\epsilon^{MG} = \frac{D_m}{E_m}$$

Temos, então que a constante dielétrica efetiva é dada por

$$\epsilon^{MG} = \epsilon_m \frac{(1 + \frac{2}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{MG})}{1 - \frac{1}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{MG}}$$

onde

$$\alpha_j^{MG} = \frac{\epsilon_j - \epsilon_m}{\epsilon_m + \frac{1}{3}(\epsilon_j - \epsilon_m)}$$

A quantidade de partículas existentes entra, nesta fórmula, através dos fatores  $f_j$ . O tamanho e o estado de agregação das partículas pode ser introduzido indiretamente através de modificações no fator  $\alpha$  <sup>(94)</sup>.

A teoria de Bruggemann foi derivada para obtenção da constante dielétrica de materiais do tipo mostrado na figura V.6; através de procedimentos semelhantes aos descritos acima, obtém-se a constante dielétrica efetiva de Bruggemann  $\epsilon^B$ :

$$\epsilon^B = \epsilon_m \frac{(1-f + \frac{1}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{Br})}{1-f - \frac{2}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{Br}}$$

onde

$$\alpha_j^{Br} = \frac{\epsilon_j - \epsilon^{Br}}{\epsilon^{Br} + \frac{1}{3} (\epsilon_j - \epsilon^{Br})}$$

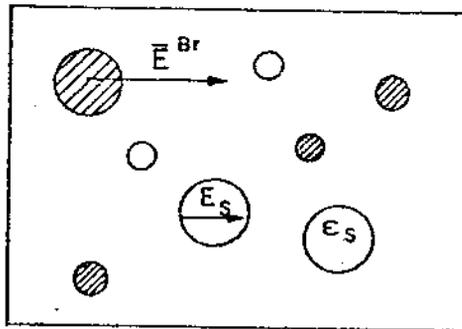


Fig. V.6-Teoria de Bruggemann-Microestrutura e campos associados.

As teorias do meio efetivo também podem ser derivadas através de um elegante tratamento desenvolvido por Smith<sup>(101)</sup> e Lamb<sup>(102,103)</sup>. As linhas gerais desta teoria são descritas a seguir.

A cada microestrutura (correspondente aos materiais inhomogêneos tipo Maxwell-Garnett ou tipo Bruggemann) é associada uma cela unitária, contendo as características essenciais da microestrutura. Esta cela unitária, por sua vez, estaria imersa num meio contínuo, cuja constante dielétrica seria a constante dielétrica efetiva. A figura V.7 mostra as microestruturas e as celas unitárias associadas.

O conceito básico desta teoria de meio efetivo é que a cela unitária embebida no meio efetivo não é detetável em um experimento usando radiação eletromagnética de uma certa faixa de comprimento de onda.

Bohren e Gilra<sup>(104)</sup> derivaram um teorema ótico para meios absorvedores que relaciona a extinção da cela unitária relativa ao meio externo, com a amplitude de espalhamento na direção do feixe incidente ( $S(0)$ ). Esta extinção é determinada pelo valor do coeficiente de extinção  $C_{ext}$ , definido por:

$$C_{ext} = 4\pi \operatorname{Re} |S(0)/k^2|$$

onde  $k$  é o vetor de onda no meio efetivo:

$$k = 2\pi \epsilon_{eff}^{1/2} / \lambda \quad (\lambda \text{ é o comprimento de onda da radiação incidente})$$

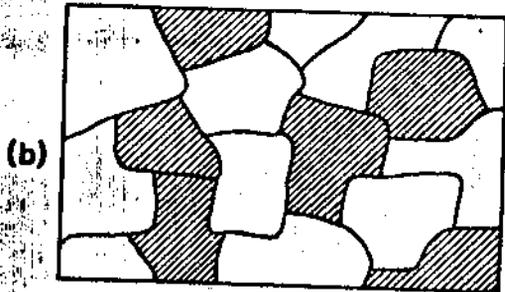
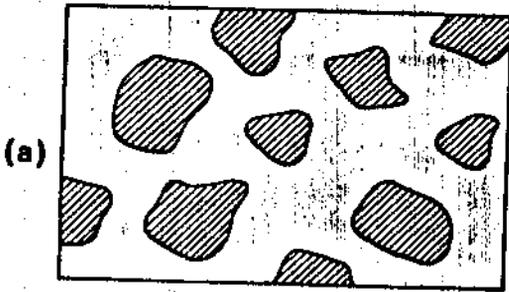
Pela definição de meio efetivo, nesta teoria, o coeficiente de extinção deve ser nulo (a cela unitária se confunde opticamente com o meio efetivo). Portanto:

$$C_{ext} = 0$$

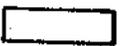
MICROESTRUTURAS

ESTRUTURA DE GRÃOS SEPARADOS

ESTRUTURA AGREGADA



MATERIAL A; FATOR DE PREENCHIMENTO  $f$

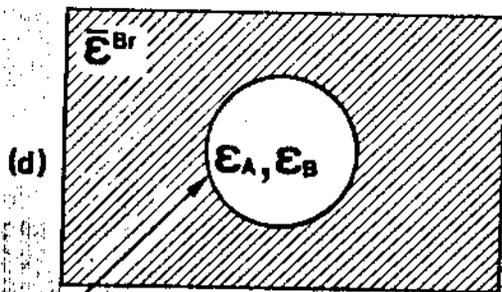
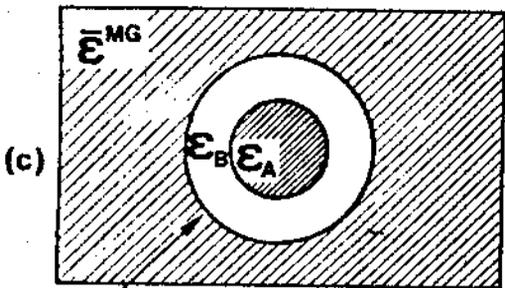


MATERIAL B; FATOR DE PREENCHIMENTO  $1-f$

CELAS UNITÁRIAS ALEATÓRIAS

TEORIA DE MAXWELL-GARNETT

TEORIA DE BRUGEMANN



A RAZÃO DOS VOLUMES

PROBABILIDADE  $f$  DE SER "A";

DETERMINA  $f$

PROBABILIDADE  $1-f$  DE SER "B"

Fig. V.7- (a) e (b) mostram duas microestruturas de meios inhomogêneos de duas fases; (c) e (d) mostram as células unitárias aleatórias correspondentes, usadas para derivar a constante dielétrica efetiva das teorias de Maxwell-Garnett e Bruggeman. As células estão imersas no meio efetivo.

e, conseqüentemente,  $S(0) = 0$  (não há espalhamento).

Por outro lado, o problema de espalhamento da radiação eletromagnética por esferas é discutido na teoria clássica de Lorentz-Mie<sup>(105)</sup>. Contudo, as celas unitárias representativas de estruturas tipo Maxwell-Garnett são esferas recobertas por outro material. O espalhamento da radiação por esferas recobertas foi desviado no livro de Kerker<sup>(106)</sup>, que obteve a seguinte expressão:

$$S^{CS}(0) = i(kb)^3 \frac{(\epsilon_B - \bar{\epsilon})(\epsilon_A + 2\epsilon_B) + f_A(2\epsilon_B + \bar{\epsilon})(\epsilon_A - \epsilon_B)}{(\epsilon_B + 2\bar{\epsilon})(\epsilon_A + 2\epsilon_B) + f_A(2\epsilon_B - 2\bar{\epsilon})(\epsilon_A - \epsilon_B)} +$$

$$+ 0 \quad |(kb)^5| \quad (cs=\text{esfera recoberta})$$

O fator de preenchimento é dado por

$$f_A = a^3/b^3$$

onde  $a$  é o raio da esfera interna da cela unitária (estrutura tipo Maxwell-Garnett) e  $b$  o raio da esfera externa.

No limite de pequenas esferas, podemos desprezar os termos de ordem superior. A extinção da cela unitária implica que

$$S(0) = 0$$

Obtemos então a expressão (fazendo  $\bar{\epsilon} = \epsilon^{MG}$ )

$$\frac{\epsilon^{MG} - \epsilon_B}{\epsilon^{MG} + 2\epsilon_B} = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_A + 2\epsilon_B}$$

ou

$$\epsilon^{MG} = \epsilon_B \frac{\epsilon_A + 2\epsilon_B + 2f_A(\epsilon_A - \epsilon_B)}{\epsilon_A + 2\epsilon_B - f_A(\epsilon_A - \epsilon_B)}$$

Estas teorias são válidas apenas para pequenos fatores de preenchimento; para valores maiores seria necessário considerar a interação partícula-partícula, ou espalhamento múltiplo.

Se a cela unitária considerada é a relativa à estruturas tipo Bruggemann, um tratamento semelhante leva à obtenção da constante dielétrica efetiva de Bruggemann<sup>(97)</sup>. São possíveis também outras escolhas de celas unitárias, que levariam, por exemplo, às teorias de meio efetivo de Ping Sheng<sup>(107)</sup> ou de Bruggemann-Hanai<sup>(108)</sup>.

Assim, diferentes escolhas de geometria da cela unitária dão origem à diferentes teorias de meio efetivo. Não existe uma teoria geral, válida para todas as possíveis configurações do material inhomogêneo. Um cálculo completo da constante dielétrica efetiva só é possível se são conhecidas as constantes dielétricas e fatores de preenchimento das diferentes fases, bem como a configuração geométrica detalhada do sistema. O conhecimento da constante dielétrica efetiva do sistema permite o cálculo teórico de, por exemplo, a refletividade espectral do sistema, que poderia ser comparada com os dados experimentais.

As teorias acima apresentadas foram aplicadas à alguns filmes seletivos, como o sistema Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(95)</sup>, Co-CoO<sup>(109)</sup>, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(110)</sup> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(14)</sup>, tendo havido boa concordância entre os dados experimentais e os resultados teóricos e tendo demonstrado, portanto, a possibilidade de obtenção de comportamento ótico seletivo à partir de materiais inhomogêneos.

O níquel preto é certamente um material inomogêneo, como demonstrado neste trabalho. A presença de partículas metálicas em meio homogêneo foi encontrada em algumas amostras, indicando que, para estas estruturas, o modelo de Maxwell-Garnett seria indicado para calcular a constante dielétrica efetiva do sistema. Outras vezes, contudo, a estrutura encontrada estava mais próxima de uma estrutura tipo Bruggemann. Por outro lado, detetou-se, no filme de níquel preto, a presença de sulfetos de níquel, não se detetando, de forma inequívoca, a presença de hidróxidos metálicos. O modelo de partículas metálicas num meio não condutor (e, portanto, transparente à radiação eletromagnética, ao menos na região infravermelho), implicaria a presença de grandes quantidades de hidróxidos metálicos no filme, já que, ao que se conhece, o sulfeto de níquel é um condutor elétrico. Por outro lado, a presença de grandes quantidades de hidróxidos metálicos num filme obtido por eletrodeposição aparentemente impediria o crescimento do filme, fato que não ocorre experimentalmente. O níquel preto, nas condições estudadas neste trabalho, é um material inomogêneo, contendo regiões metálicas (ligas Ni-Zn) e regiões não-metálicas. Estas regiões não-metálicas seriam predominantemente sulfeto de níquel, podendo haver coprecipitação de hidróxidos na matriz do sulfeto: as propriedades óticas e elétricas deste sistema (sulfetos metálicos - hidróxidos metálicos) seriam tais que conjuntamente com as regiões metálicas, o sistema tornar-se-ia seletivo. Neste trabalho não foi possível calcular a constante dielétrica efetiva relativa ao níquel preto dada a complexidade do sistema e o número insuficiente de dados obtidos.

APÊNDICE 1

Distâncias interplanares fornecidas pelo JCPDS

Metais

Cu			Ni			Zn		
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.088	100	111	2.034	100	111	2.473	53	002
1.808	46	200	1.762	42	200	2.308	40	100
1.278	20	220	1.246	21	220	2.091	100	101
1.090	17	311	1.063	20	311	1.687	28	102
1.044	5	222	1.017	7	222	1.342	25	103
0.904	3	400	0.881	4	400	1.332	21	110
0.829	9	331	0.808	14	331	1.237	2	004
0.808	8	420	0.788	15	420	1.1729	23	112
						1.1538	5	200
						1.1236	17	201
						1.1901	3	104
						1.0456	5	202
						0.9454	8	203
						0.9093	6	105
						0.9064	11	114
						0.8722	5	210
						0.8589	9	211
						0.8437	2	204
						0.8245	1	006
						0.8225	9	212

Ligas Ni-Zn

Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>			NiZn			Ni <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub>		
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
3.41	60	211	2.09	100	101	2.30	60	004
2.401	40	321	1.94	70	110	2.10	100	330,411
2.109	100	411,330	1.61	10	002	2.00	60	204,331
1.908	60	332	1.38	40	200	1.86	60	224
1.828	60	422	1.25	70	112	1.64	30	512
1.758	60	510,431	1.145	100	211	1.54	30	503,315
1.638	40	521	1.04	100	202	1.49	60	442,600
1.490	80	422,600	0.995	70	103	1.45	30	611,532
1.452	60	611	0.975	-	220	1.39	30	540
1.343	60	622				1.36	30	316
1.317	80	631				1.31	30	630
1.291	80	444				1.265	100	701
1.259	80	550				1.235	60	702
1.215	100	352				1.22	60	426,552
1.195	40	642				1.11	60	554
1.134	60	651				1.09	100	733
1.095	100	811				1.08	100	820
1.083	60	820				1.07	30	606,318
1.066	40	-				1.06	60	507
1.051	100	660				1.045	60	734
1.037	80	750				1.025	60	408
1.023	80	662						
1.01	60	752						



Óxidos Metálicos (cont.)

CuO (tendrita)			Cu <sub>2</sub> O (cuprita)		
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.751	12	110	3.0206	9	110
2.530	49	002	2.465	100	111
2.523	100	$\bar{1}11$	2.135	37	200
2.323	96	111	1.743	1	211
2.312	30	200	1.510	27	220
1.959	3	$\bar{1}12$	1.287	17	311
1.866	25	$\bar{2}02$	1.233	4	222
1.778	2	112	1.0674	2	400
1.714	8	020	0.9795	4	331
1.581	14	202	0.9548	3	420
1.505	20	$\bar{1}13$	0.8715	3	422
1.418	12	022	0.8216	3	511
1.410	15	$\bar{3}11, \bar{3}10$			
1.375	19	220, 113			
1304	7	311, $\bar{3}12, 221$			
1.265	6	004			
1.262	7	$\bar{2}22$			
1.1961	2	$\bar{2}04, \bar{1}14$			
1.1697	5	$\bar{3}13$			
1.1620	3	222			

+ linhas pouco intensas

HIDRÓXIDOS METÁLICOS

Ni(OH)<sub>2</sub>

e-Zn(OH)<sub>2</sub>

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
4.605	100	001	4.41	100	110	1.40	50	331,032
2.707	45	100	4.26	80	101,200	1.385	50	132
2.334	100	101	3.54	50	011	1.36	80	610,313
2.302	2	002	3.28	100	111,210	1.345	10	512
1.754	35	102	3.19	80	201	1.33	30	430,232
1.563	25	110	2.71	80	211	1.31	80	223
1.535	< 1	003	2.57	50	020	1.285	50	431,040
1.480	16	111	2.45	80	002,301	1.255	50	332,413
1.354	4	200	2.35	50	102	1.24	50	041,620
1.335	8	103	2.28	80	021	1.23	30	004,602
1.299	10	201	2.20	80	121,220	1.215	10	104
1.293	2	112	2.14	80	202,400	1.195	50	014,241
1.167	8	202	2.01	30	221	1.18	50	033,114
			1.96	50	401,212	1.17	50	531,432
			1.90	50	320	1.15	30	711,513
			1.85	50	302	1.14	30	341,042
			1.815	10	411	1.125	10	142,304
			1.775	10	022,321	1.105	50	622,024
			1.74	80	122,312	1.10	50	440,242
			1.68	10	420,130	1.09	10	630,333
			1.64	80	222	1.08	10	532
			1.605	50	103,402	1.07	80	441,721
			1.57	80	131,230			
			1.55	80	013,421			
			1.53	80	511,412			
			1.50	30	231,322			
			1.465	30	330,213			
			1.415	50	520,600			

HIDRÓXIDOS METÁLICOS - cont.

$\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
5.79	100	202,110	2.296	80	240,055
5.60	100	111,120	2.274	20	235
5.18	40	112	2.255	10	0210,154
4.66	40	113	2.249	10	1010
4.29	40	212,301	2.213	10	227
4.15	20	114,302	2.204	10	056,243
3.69	5	115	2.187	20	0011,061
3.42	100	007,206	2.180	20	155,236
3.40	100	016	2.160	20	0111,062
3.29	100	116,313	2.145	20	244
3.20	80	020			
3.10	40	022,314			
3.09	40	121			
3.01	60	008,122			
2.996	60	023			
2.901	80	315,411			
2.883	80	220,404			
2.824	80	412			
2.803	80	222			
2.762	60	214,127			
2.680	60	316,009			
2.608	80	224,501			
2.496	60	503,317			
2.463	20	019,126			
2.457	20	216			
2.435	20	150			
2.427	60	151,119			
2.387	10	234			
2.378	10	152,047			
2.336	80	226,153			

SULFETOS METÁLICOS

$\alpha$ -ZnS (wurtzita)			$\beta$ -ZnS (sfap-elita)			$Ni_3S_2$ (hazlewoodita)		
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl
3.309	100	100	3.123	100	111	4.11	50	101
3.128	86	022	2.705	10	200	2.89	90	110
2.925	84	101	1.912	51	220	2.38	40	003
2.273	29	102	1.633	30	311	2.36	10	021
1.911	74	110	1.561	2	222	2.03	50	202
1.764	52	103	1.351	6	400	1.826	100	113
1.654	10	200	1.240	9	331	1.816	10	211
1.630	45	112	1.209	2	420	1.673	80	104
1.599	12	201	1.1034	9	422	1.660	5	122
1.564	2	004	1.0403	5	511	1.371	10	015
1.462	5	202	0.9557	3	440	1.357	20	303
1.414	1	104	0.9138	5	531	1.294	20	214
1.296	14	203	0.8548	3	620	1.222	5	401
1.251	6	210	0.8244	2	533	1.188	5	006
1.226	3	211				1.171	10	042
1.210	10	114				1.135	10	125
1.1703	4	105				1.124	20	321
1.1611	8	212				1.099	5	116
1.1364	< 1	204				1.089	30	134
1.1029	13	300				1.083	20	232,410
1.0724	6	213				1.017	10	404
1.0401	5	302				0.960	10	324
0.9979	6	205				0.957	5	502,330
0.9766	< 1	214				0.936	10	045
0.9551	6	220				0.915	10	226
0.9175	5	310				0.908	10	422
0.9151	7	116				0.895	10	217
0.9080	2	311				0.886	5	511
						0.878	5	018

SULFETOS METÁLICOS(cont)

$Ni_{3-x}S_2$		$Ni_7S_6$		$Ni S_{1.03}$		$NiS$	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
4.13	50	5.70	15	2.98	60	2.96	80
2.96	100	4.68	5	2.69	10	2.58	70
1.82	100	4.17	15	2.62	50	1.97	100
1.51	50	3.93	10	1.99	100	1.71	80
1.29	20	3.60	5	1.72	80	1.52	30
1.18	10	3.31	5	1.53	40	1.48	30
1.05	20	3.26	50	1.49	40	1.42	30
		2.86	100	1.44	40	1.33	30
		2.79	25	1.34	40	1.29	60
		2.74	20	1.30	70	1.21	20
		2.60	15	1.22	40	1.13	10
		2.53	5	1.14	20	1.12	10
		2.41	5	1.13	20	1.09	30
		2.35	15	1.10	60	1.05	50
		2.33	30	1.06	70	1.03	50
		2.18	30	1.04	70	1.00	10
		2.13	10	1.01	20		
		2.10	20	0.99	50		
		1.91	20	0.95	40		
		1.84	30	0.87	10		
		1.82	15	0.86	60		
		1.81	65	0.85	60		
		1.79	65	0.82	20, 70		
		1.66	50	0.80	80		
		1.63	20	0.79	90		

$Ni_3S_4$	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>
5.50	20
3.34	40
2.85	90
2.36	90
1.94	30
1.82	90
1.67	100
1.60	10
1.50	10
1.44	50
1.37	60
1.33	20
1.27	30
1.23	80
1.19	70
1.12	10
1.09	70
1.06	60
0.99	50

$NiS_2$	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>
3.32	30
2.88	80
2.59	50
2.35	50
2.04	70
1.91	50
1.73	100
1.66	30
1.59	50
1.54	60
1.32	60
1.29	50
1.25	40
1.17	70
1.15	10
1.12	10
1.10	100
1.06	80
1.05	80

Sulfetos metálicos(c0nt)

Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>		NiS <sub>2</sub>		Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>		NiS	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
5.67	10	3.27	20	4.10	70	4.81	60
4.67	25	2.83	100	2.88	100	2.95	40
4.50	10	2.54	40	2.39	60	2.77	100
4.11	25	2.32	40	2.35	30	2.51	65
3.93	10	2.00	50	2.04	60	2.40	12
3.43	15	1.71	80	1.83	100	2.23	55
3.32	10	1.63	20	1.81	100	1.86	95
2.92	50	1.57	30	1.67	30	1.82	45
2.84	15	1.51	30	1.66	100	1.74	40
2.79	30	1.38	10	1.37	40	1.63	18
2.73	30	1.30	20	1.36	40	1.60	35
2.71	90	1.27	20	1.35	40	1.55	25
2.63	10	1.23	20	1.29	50	1.39	8
2.47	55	1.21	10	1.23	40	1.33	4
2.44	65	1.16	30	1.22	100,30	1.30	10
2.33	15	1.09	60	1.19	20	1.26	8
2.25	25	1.05	20	1.17	70,10	1.20	6
2.11	10	1.04	20	1.13	20	1.11	16
1.97	30	1.00	40	1.12	20	1.03	12
1.93	10	0.95	30	1.10	30		
1.88	100	0.93	10	1.08	40		
1.85	10	0.92	30	1.02	30		
1.83	25	0.90	10				
1.81	50	0.88	10				
1.76	35	0.87	20				
1.72	45	0.85	10				
1.70	25	0.84	10				
1.64	50	0.81	20				
1.63	25	0.79	20				

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) H. Tabor-Trans. Conf. on the Use of Solar Energy. The Scientific Basis. Tucson(1955), Vol. 2, parte 1A, p. 24. Publicado tambien em: Bull. Res. Counc. Israel 5A(1956)119.
- (2) J. Duffie e W. Beckmann-"Solar Energy Thermal Processes", John Wiley & Sons (1974).
- (3) R. Siegel e J.R. Howell-"Thermal Radiation Heat Transfer"- McGraw-Hill, Inc. (1972).
- (4) O.P. Agnihotri e B.K. Gupta-"Solar Selective Surfaces", John Wiley & Sons(1981).
- (5) M.P. Thekaekara-em "Solar Energy Engineering", ed. A.A.M. Sayigh-Academic Press(1977).
- (6) M.C. Fery-J. Phys. (Paris), 8(1909)758.
- (7) J.T. Gier e R.V. Dunkle-Trans. Conf. on the Use of Solar Energy. The Scientific Basis. Tucson(1955) Vol. 2 , parte 1A, p. 41.
- (8) G.A. Niklasson e C.G. Granqvist-Journal of Mat. Science 18(1983).
- (9) G.E. McDonald-Techn. Rep. NASA 73799(1977).
- (10) S. Yoshida, T. Yamaguchi e A. Kinbara-J. Opt. Soc. Am., 61(1971)62.
- (11) S. Berthier e J. Lafait-J. Phys. (Paris) 40(1979)1093.
- (12) P.M. Driver-Sun II. Proc. Int. Solar Energy Congress: Atlanta(1979), Vol. 3, p. 1887; eds. K. Boer e B.H. Glenn, Pergamon Press.
- (13) H.G. Graighead, R. Bartynski, R.A. Buhrman e A.J. Sievers-Solar Energy Mat. 1 (1979).
- (14) A. Andersson, O. Hunderi e C.G. Granqvist-J. Appl. Phys., 51(1980)754.

- (15) J.J. Mason e R. Blower - J. Phys. (Paris), 42(1981)C1-231.
- (16) B.O. Seraphin e A.B. Meinel - em "Optical Properties of Solids - new developments", ed. B.O. Seraphin (North Holland Pub. Co. (1976) cap. 7.
- (17) R.R. Sowell e R.B. Pettit - Tech. Rep. N. Sand. 78-0554, Sandia Lab. (1978).
- (18) H.Y. Mar, R.E. Peterson e P.B. Zimmer - Thin Solid Films, 39(1976)95.
- (19) P. Call - Proc. DOE/DST Thermal Power Systems Workshop on Selective Absorber Coatings (1977), artigo SERI/TP-31-061.
- (20) P.K. Gogna, D.K. Pandya e K.L. Chopra - Proc. ISES, Nova Dehli (1978); eds. F. de Winter e M. Cox. (Pergamon Press) p. 842.
- (21) G.E. McDonald e H.B. Curtis - Tech. Rep. NASA-TMX-73498 (1976).
- (22) J.C.C. Fan e A.S. Spura - Appl. Phys. Lett. 30(1977)511.
- (23) H.C. Hottel e T.A. Unger - Solar Energy 3(1959)10.
- (24) H.Y.B. Mar, R.J.H. Lin, P.B. Zimmer e outros - Tech. Rep. N. PB 252-383, Honeywell Corp. (1976).
- (25) P. Call - National Program Plan for Absorber Surfaces - R&D Dept. of Energy - SERI/TR-31-103, jan. (1979).
- (26) E.A. Christie - Proc. ISES, Melbourne, Australia, artigo N. 7181 (1970).
- (27) L. Geoffrey, G.L. Harding e I.T. Ritchie - Proc. ISES, Nova Dehli, India (1978), eds. F. de Winter e M. Cox (Pergamon Press) p. 845.
- (28) C.M. Lampert - Solar Energy Mat., 1(1979).
- (29) M. Van der Leij - J. Electroch. Soc., 124(1978)1361.
- (30) D.M. Mattox e R.R. Sowell - J. Vac. Sci. Technol., 11(1974)793.
- (31) G.E. McDonald e H.B. Curtis - Tech. Rep. NASA-TMX-71817 (1975).

- (32) B. Karlsson e C.G. Ribbing-Proc. Soc. Photo-Opt. Eng., 161(4), 161/09(1978).
- (33) J.H. Powers, A.G. Craig e W. King-Joint Conf. Am. Section-Proc. ISES and SES, Canada, V.6(1976) ed. K.W. Boer, p.166.
- (34) B.O. Seraphin e V.A. Wells-Intl. Conf. The Sun in Mankind Service, Paris, Franca(1975).
- (35) A. Donnadieu e B.O. Seraphin-J. Opt. Soc. Am., 68(1978)292.
- (36) T.J. McMahon e S.N. Jasperson-Appl. Optics, 13(1974)2750.
- (37) B.K. Gupta, R. Thangaraj e O.P. Agnihotri-Solar Energy Mat. 1(1979)471.
- (38) G.L. Harding-J. Vac. Sci. Technol., 15(1978)65.
- (39) D.A. Williams, T.A. Lappin e J.A. Duffie - J. Engineering. Power, 85A, (1963)213.
- (40) R.B. Pettit e R.R. Sowell-J. Vac. Sci. Technol., 13(1976)596.
- (41) H.Y.B. Mar, R.J.H. Lin, P.B. Zimmer e outros-Tech. Rep. N.PB 252-383, Honeywell Corp. (1976).
- (42) R.J.H. Lin e P.B. Zimmer-Tech. Rep. COO-2930-12, Honeywell Corp. (1977).
- (43) B.K. Gupta, F.K. Tiwari, O.P. Agnihotri e S.S. Mathew-Intl. J. Energy Res., 3(1979)371.
- (44) M. Telkes, U.S. Patent 4.001.190 (1977).
- (45) R.N. Schmidt, K.C. Park e J.E. Janssen-"High Temperature Solar Absorber Coatings", part II, ML-TDR-64-250, Honeywell Corp. (1964).
- (46) R.N. Schmidt, K.C. Park e J.E. Janssen-"High Temperature Solar Absorber Coatings", part I, AST-TDR-63-579, Honeywell Corp., (1963).
- (47) V.V. Li, A. Faiziev, V. Kh. Gaziev e V.S. Trukhov-Appl. Solar Energy, 13.6(1977)40.

- (48) J.J. Cuomo, J.M. Woodall e T.H. DiStefano-AES Coatings for Solar Collectors Symp., Atlanta, (1976)p133.
- (49) D.P. Grimmer, K.C. Herr e W.J. McCrevery-J. Vac. Sci. Technol., 15(1978)59.
- (50) D.R. McKenzie-Gold Bull., 2(1978)49.
- (51) J.C.C. Fan e P.M. Zavracki-Appl. Phys. Lett., 29(1977)478.
- (52) J.I. Gittleman, E.K. Sichel e Y. Arie-Sol. Energy Mat. 1(1979)93.
- (53) J.I. Gittleman, B. Abeles, P. Zanzuchi e Y. Arie-Thin Solid Films, 45, 9, (1977).
- (54) L.E. Flordal e R. Kivaisi-Vacuum, 27(1977)3971.
- (55) E.J. Serfass, R.F. Muraca e W.R. Meyer-9th. Proc. Am. Electop. Soc., 101(1952).
- (56) A.G. Samartsev e N.V. Andreeva-Russian Journal of Phys. Chem., Vol. 35, n. 4(1961)437.
- (57) K.S. Indira, S.R. Rajagopalan e M.A. Siddiqui-Electrochim. Acta, 91(1964)1301.
- (58) S.R. Rajagopalan, K.S. Indira e K.S.G. Doss-Journal of Electroan. Chem. 10(1965)465.
- (59) J.T. Borzoni-AES Coatings for Solar Collectors Symp.- Atlanta, 9-10 Nov. (1976).
- (60) K.D. Masterson e B.O. Seraphin - Technical Report NSF/RANN/SE/G1/36731X/TR/75/1(1975).
- (61) R.E. Peterson e J.W. Ramsey-J. Vac. Sci. and Techn., 12, 1(1975).
- (62) J.H. Lin e R.E. Peterson-SPIE-vol. 85-Optics in Solar Energy Utilization 11(1976).
- (63) P.K. Gogna e K.L. Chopra-Thin Solid Films 57, 2(1979)1299.
- (64) J.R. Moro-Dissertacao de Mestrado, IFGW-Unicamp(1979).

- (65) S.N. Patel, D.T. Inal, A.J. Singh e A. Scherer-Solar energy Mat. 11, vol. 5-6(1985).
- (66) R.E. Van de Leest-Solar Energy, vol 26, n.6(1981)551.
- (67) S.N. Kumar, C.K. Malhotra e K.L. Chopra-Solar Energy Mat., 3(1980)519.
- (68) K.J. Cathro-Solar Energy Mat. 5(1981)317.
- (69) J.D. Garrison-"An Electroplated Nickel Selective Absorber", preprint.
- (70) Helio Chagas-Ciencia e Cultura, 29(1979)601.
- (71) J. Lurie-Handbook of Analytical Chemistry, MIR Pub., Moscow, (1975).
- (72) A. Wey, M. Abramovich e C.V. D'Alkaine-J. Electroanal. Chem., 165(1985)147.
- (73) J. Heyrovsky e J. Kuta-"Principles of Polarography"-Pub. House, Czechoslovak Acad. of Sciences (1975).
- (74) G.N. Shvyrin e E.M. Shvyrina-Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall. 4(1977)18.
- (75) K.J. Vetter-"Electrochemical Kinetics-Theoretical and Experimental aspects", Academic Press, Nova Iorque (1967).
- (76) A.K.M. Shamsul Huq e A.J. Rosenberg-Journal of Elect. Soc., 111, 3(1964)271.
- (77) M. Fleischmann e H.R. Thirkem-"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 3; ed. P. Delahay, Interscience(1963).
- (78) Ver, p.e., A.J. Bard e R. Faulkner-"Electrochemical methods - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons(1980).
- (79) R.M. Gorbunova e Yu M. Polukarov-"Electrodeposition of alloys"em "Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 5(1966).
- (80) H. Brenner-"Electrodeposition of alloys-Principles and Practice", Academic Press, Nova Iorque (1963).

- (81) E. Raub e A. Engel-Z. Metallk., 42, 485 (1950) (citado na ref. (79)).
- (82) T. Banarjee-Symp. Electroplating and Metal Finishing, India, 29 (1952), citado na ref. (79).
- (83) B. Lustman-Trans. Electroch. Soc. 84 (1943) 363.
- (84) T.L. Rama-Char, V. Sree, S.K. Pannikar-Bull. Ind. Sect. Electroch. Soc., 10 (1961), citado na ref. (79).
- (85) N.T. Kudryatsev-Electrodep. of alloys, Mashgiz, Moscou, (1961), citado na ref. (79).
- (86) M. Ansen-"Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Comp. (1958), p1059.
- (87) W.M. Latimer-"Oxidation States of the elements and their potentials in aqueous solutions-Prentice-Hall Inc., Nova Iorque, (1952).
- (88) D.J. Astley, J.A. Harrison e H. Thirsk-J. Electroan. Chem. 19 (1968) 325.
- (89) Kh. Z. Brainina, A. M. Il'in, G.V. Jarunina e L.E. Roitman-J. Electroan. Chem. 99 (1979) 1.
- (90) R.S. Silo e P.A. Madlinic-Appl. Solar Energy 5 (5) (1969) 18.
- (91) H. Reiss-Thin Solid Films (1980).
- (92) R. Lindstrom-Final Report INCRA Project n.250-"Selective Surfaces for Copper Solar Absorbers" (1977), Arthur D. Little Inc.
- (93) O. Heavens-"Optical Properties of Thin Solid Films" ed. Butterworth (1955).
- (94) C.G. Granqvist-J. Appl. Phys. 50 (1979) 1058.
- (95) G.A. Niklasson-"Optical Properties and Solar Selectivity of inhomogeneous metal-insulator coatings", tese de doutorado, Chalmers University, Goteborg, Suecia (1982).

- (96) J.C. Maxwell-Garnett-Phil. Trans.Royal Soc. London, A 203, (1904)385 e A, 205(1906)237.
- (97) D.A.G. Bruggeman-Ann. Phys., 5 Folge, 24, (1935)636.
- (98) C. Gross e J.L. Greffe-J. Chim. Phys. 76(1979)153.
- (99) W.R.Tinga, W.G.Voss e D.R.Blossy-J.Appl.Phys.44(1973)3897.
- (100) J.D. Jackson-"Classical Eletrodynamics", John Wiley & Sons , (1962).
- (101) G.B. Smith-Appl. Phys. Let., 35(1979)668.
- (102) W. Lamb, D.M. Wood e N.W. Ashcroft - Proc.AIP Conference 40(1978)240.
- (103) W. Lamb, D.M.Wood e N.W.Ascroft-Phys.Rev.B, 21(1980)2248.
- (104) C.F. Bohren e D.P. Gilra-J.Coll. Interf Science, 72(1979)215, citado na ref.(95).
- (105) ver, p.e., M.Born e E. Wolf-"Principles of Optics", McMillan, (1962).
- (106) M. Kerker-"The scattering of light and other electromagnetic radiation", Academic Press, Nova Iorque, (1969).
- (107) Ping-Sheng-Phys.Rev. B, 22(1980)6364.
- (108) T. Hanai-Kolloid Zeitschrift. , 171(1960)23, citado na ref. (95):
- (109) Marcia Fantini-Tese de mestrado, IFGW-Unicamp(1980).
- (110) C.G. Granqvist-J. Phys. (Paris), 42(1981)C1-247.