



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014011895-0 A2

(22) Data do Depósito: 16/05/2014

(43) Data da Publicação: 17/11/2015

(RPI 2341)



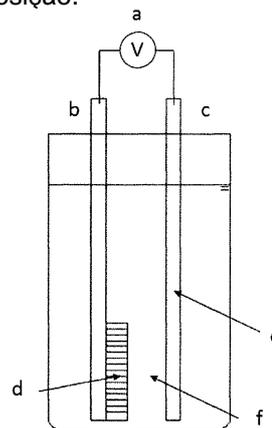
(54) Título: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS

(51) Int. Cl.: C25D 3/02; C25D 9/02; C23C 18/54

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): CÉLIA DE FRAGA Malfatti, TIAGO FALCADE, SILVANA MATTEDI E SILVA, MIGUEL ANGEL IGLESIAS DURO

(57) Resumo: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS O presente invento descreve um processo de obtenção de filmes de carbono utilizando para tal, a técnica de deposição eletroquímica, como alternativa aos tradicionais métodos de deposição em fase vapor. A invenção utiliza eletrólitos orgânicos dopados com líquidos iônicos próticos, visando aumentar a eficiência do processo de eletrodeposição.



MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO,
UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS
PRÓTICOS

Campo de Aplicação

5 A presente invenção descreve um processo de obtenção de filmes de carbono utilizando para tal, a técnica de deposição eletroquímica, como alternativa aos tradicionais métodos de deposição em fase vapor. O presente método se refere à utilização de eletrólitos orgânicos dopados com líquidos iônicos próticos, visando aumentar a eficiência do processo de eletrodeposição.

10

Antecedentes da Invenção

Filmes de carbono são excelentes para resistência à corrosão e desgaste, por isso a tecnologia já é aplicada em inúmeros setores industriais tais como: revestimentos para cutelarias, bens de consumo de alto valor agregado, ferramentas industriais, implantes biocompatíveis, entre outros. O processo do presente invento permitirá a obtenção desses filmes com alta velocidade e custo de instalação reduzido.

20 A técnica de eletrodeposição de filmes de carbono, sem a dopagem com líquidos iônicos próticos é descrita na literatura. A grande diferença entre o estado da arte e da técnica e o presente invento está nos eletrólitos utilizados, sendo que os trabalhos até o momento mostram apenas a utilização de solventes orgânicos e essa invenção propõe a dopagem destes solventes com líquidos iônicos próticos.

25 Namba, Y. em "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution". *Journal of Vacuum Science and Technology A*. v. 10, n. 5, p. 3368-3370, 1992 propõe a utilização de etanol como eletrólito e fonte de carbono, sendo o primeiro relato da eletrodeposição de filmes de carbono utilizando eletrodeposição.

30 Suzuki, I. *et al.* em "Deposition of Carbon-Films by Electrolysis of a Water-Ethylene Glycol Solution". *Journal of Materials Science*. v. 30, p. 2067-

2069, 1995 utilizaram uma solução de água e etilenoglicol como solução eletrolítica e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafítico desordenado.

Wang, H. *et al.* em “Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution”. *Applied Physics Letters*. v. 69, n. 8, p. 1074-1076, 1996 apresentaram pela primeira vez, resultados de filmes Diamond-like Carbon (DLC) produzidos a partir de metanol.

Falcade, T *et al.* em “Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance”. *Applied Surface Science*, Article in Press, 2012 testaram a aplicação de dimetilformamida e acetonitrila sem dopantes, como eletrólito e obtiveram filmes de carbono do tipo DLC.

No estado da técnica foram encontrados alguns documentos que tratam da obtenção de filmes de carbono e da técnica de deposição:

A patente **CN101008096, 01/08/2007, “Method for electrodepositing Ni-W-P amorphous film on low carbon steel”**, trata da obtenção de filmes sobre substratos metálicos. Embora a técnica de obtenção seja a mesma proposta no presente invento (eletrodeposição em solução orgânica), a composição do eletrólito é bastante diferente, o que acarreta a formação de filmes compostos por outros elementos e não apenas carbono. Também não são utilizados elementos dopantes que permitissem acelerar o processo de eletrodeposição.

A patente **JPH3153874, 01/07/1991, “Diamond Coating Tool And Its Production”**, versa sobre a obtenção de filmes de carbono do tipo diamante sobre ferramentas de corte, utilizando uma técnica de deposição em fase vapor. Essencialmente o mesmo tipo de filme pode ser obtido pela técnica de eletrodeposição. A principal diferença entre as duas propostas é a técnica de deposição, uma sendo em fase vapor, a qual necessita de aplicação de pressão e alta temperatura, e a outra em fase líquida, que pode ser conduzida à temperatura e pressão ambientes.

Sumário da Invenção

É um objeto do presente invento um processo para obtenção de filmes de carbono utilizando líquidos iônicos próticos como dopantes no eletrólito, através da técnica de deposição eletroquímica.

5 Os líquidos orgânicos utilizados são:

- a) N, N dimetilformamida (DMF);
- b) etanol (EtOH);
- c) acetonitrila (ACN).

10 Para se obter a redução no tempo de deposição de filmes de carbono são adicionados entre 0,03 % e 0,1 % de líquidos iônicos próticos na solução orgânica tradicional.

O sistema de deposição eletroquímica consiste de uma célula eletroquímica de dois eletrodos. Uma célula eletroquímica típica pode ser visualizada na Figura 1, em anexo.

15

Descrição da Figura

Figura 1 - Esquema da célula de deposição de dois eletrodos composto por:

- a) fonte de alta tensão
- b) polo negativo
- 20 c) polo positivo
- d) eletrodo de trabalho (substrato a revestir)
- e) contra eletrodo de grafita
- f) eletrólito (líquido orgânico + líquido iônico prótico)

Descrição Detalhada da Invenção

25 O invento consiste em um processo para obtenção de filmes de carbono, utilizando a técnica de deposição eletroquímica. Contrariamente ao que vem sendo proposto na literatura, essa técnica exclui o uso de sistemas de vácuo e alta temperatura, podendo ser conduzida em temperatura ambiente, através da
30 mudança de eletrólito, modificando as tradicionais soluções orgânicas, pouco condutoras, com a adição de líquidos iônicos próticos como dopantes.

O sistema de deposição consiste de uma célula eletroquímica de dois eletrodos, conforme Figura 1; o eletrodo de trabalho é o substrato sobre o qual o filme de carbono será depositado e o contra eletrodo consiste em uma placa de grafita. Os eletrodos ficam a uma distância de aproximadamente 7 mm.

5 A adição de pequenas quantidades (ca. 0,05 %) de líquidos próticos possibilitam uma redução de 8 vezes no tempo de deposição de filmes de carbono.

O eletrólito é composto por 100 mL de solvente orgânico (DMF, EtOH, etc.) e de líquido iônico prótico, preferencialmente 2-hidroxietilamina lactato
10 (2HEAL).

A deposição pode ser conduzida da temperatura ambiente até temperaturas inferiores à deposição dos líquidos orgânicos utilizados como eletrólitos. Para a aplicação da diferença de potencial necessária à eletrodeposição é utilizada uma fonte de alta tensão, aplicando-se potenciais
15 da ordem de milhares de volts entre o substrato metálico e a placa de grafita. O tempo de duração da deposição pode variar de acordo com a espessura desejada do filme, no entanto obtêm-se filmes com espessura da ordem de uma dezena de micrômetros com 24 horas de deposição.

A técnica de eletrodeposição pode ser conduzida à temperatura
20 ambiente, e elimina a necessidade de sistemas de vácuo.

Exemplo

Utilizou-se placas de liga de titânio como substrato (eletrodo de trabalho) polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 μm . Estas placas passaram por um processo de limpeza com água e etanol antes da deposição.

25 A solução de deposição (eletrólito) foi preparada tomando 100 mL de N,N dimetilformamida (DMF) e adicionando quantidades do líquido iônico prótico 2-hidroxietilamina lactato (2HEAL) nas concentração de 0,03%, 0,05% e 0,1 % (em volume). Em todos os sistemas, a solução foi mantida sob agitação por 30 min e posteriormente armazenada ao abrigo de calor e luminosidade.

30 Para o processo de deposição a célula eletroquímica da Figura 1 foi mantida sob controle termostático de temperatura através de um banho de

circulação de água a 20 °C. A distância entre os eletrodos foi mantida constante em 7 mm.

A célula foi acoplada a uma fonte de alta tensão, conectando o polo positivo (retirada de elétrons) no contra eletrodo de grafita e o polo negativo (fornecimento de elétrons) no eletrodo de trabalho. Ao sistema foi acoplado um amperímetro em série, com sistema de aquisição de dados, com o intuito de monitorar a variação de corrente elétrica desenvolvida pelo sistema.

Uma tensão de 1200V (DC) foi aplicada entre os eletrodos durante 24 h, para as três concentrações de líquido iônico prótico utilizadas. Após a deposição as amostras foram limpas com água deionizada e armazenadas.

Com este tempo de deposição foram obtidas espessuras de filme que aumentam com a quantidade de líquido iônico prótico: 9 µm, 11 µm e 14 µm, para 0,03%, 0,05% e 0,1% de 2HEAL, respectivamente. Em comparação com a deposição sem a presença de líquido iônico prótico, mesmo na menor concentração a presença do dopante aumentou em mais de 100 % a espessura dos filmes.

Reivindicações

- 1) MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS, **caracterizado por** compreender o uso de líquidos orgânicos como: N, N dimetilformamida, etanol e acetonitrila, acrescidos de um líquido iônico prótico
- 5
- 2) MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender líquidos iônicos próticos na concentração de 0,03 – 1,0%
- 10
- 3) MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS de acordo com as reivindicações 1-2, **caracterizado por** compreender o uso de um contra eletrodo de grafita como ânodo, paralelo ao substrato a revestir
- 15
- 4) MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS de acordo com as reivindicações 1-3, **caracterizado pelo** processo ocorrer em temperaturas próximas à temperatura ambiente até cerca de 150 graus
- 20
- 5) MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO, UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS PRÓTICOS DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1-4, **caracterizado por** utilizar uma fonte de alta tensão que produza potenciais da ordem de centenas a milhares de volts
- 25

Figura

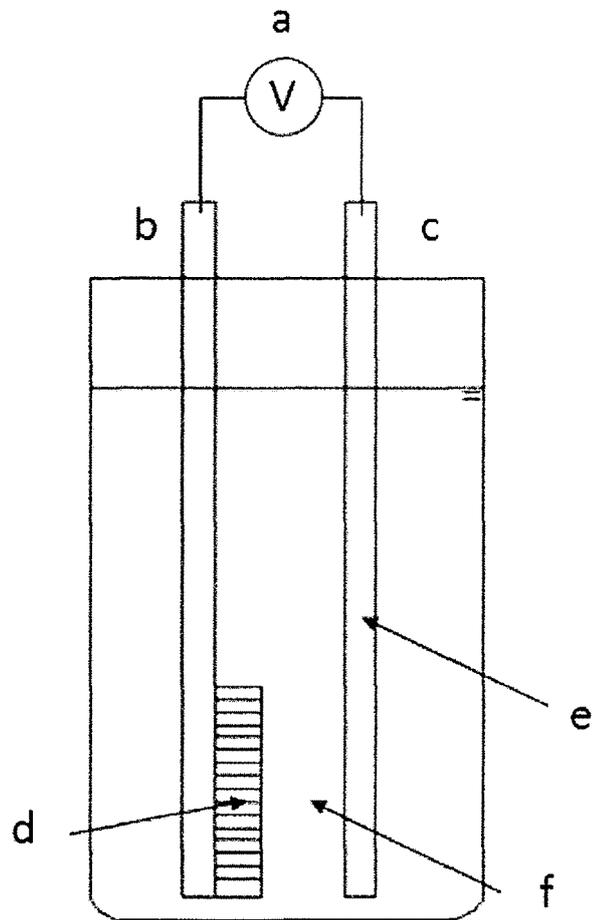


Figura 1

Resumo**MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE CARBONO A PARTIR DE ELETRODEPOSIÇÃO
UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SOLUÇÕES ORGÂNICAS CONTENDO LÍQUIDOS
PRÓTICOS**

5 O presente invento descreve um processo de obtenção de filmes de carbono utilizando para tal, a técnica de deposição eletroquímica, como alternativa aos tradicionais métodos de deposição em fase vapor. A invenção utiliza eletrólitos orgânicos dopados com líquidos iônicos próticos, visando aumentar a eficiência do processo de eletrodeposição.

10