

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Formação e caracterização de  
eletrodepósitos de cobre, cobalto-cobre e  
multicamadas cobalto-cobre a partir de  
baterias de íon-Li exauridas**

**Vinicius Guilherme Celante**

**(Bolsista FAPES)**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas**

**Vitória**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Formação e caracterização de  
eletrodepósitos de cobre, cobalto-cobre e  
multicamadas cobalto-cobre a partir de  
baterias de íon-Li exauridas**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do título  
de MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: Síntese e  
Caracterização de Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas**

**Vitória  
2009**

*Para minha esposa Gisele, por tudo.*

*Há'u hadomi o tebe tebes!*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta oportunidade;

Á minha esposa Gisele, por me agüentar, agüentar meus amigos, meus seminários no Niviloma's e, principalmente, por ser a pessoa que sempre me deu forças para continuar;

Ao Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas pela orientação, amizade e pela confiança desde o primeiro momento;

Á Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro por aceitar fazer parte da banca de dissertação, bem como me orientar durante a iniciação científica na UFPR;

Á Prof. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis, pela amizade e por aceitar participar da banca de defesa;

Ao Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos, pela amizade e pelo aceite da difícil tarefa de ser meu fiador na FAPES;

Á minha mãe, Andrina, e meus irmãos Vanessa, Fábio e Anna Carolina, pois apesar da distância, estamos sempre juntos;

Á coordenação e aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFES (PPGQUI-UFES);

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira (DQUI-UFSCAR), pela disponibilidade em ceder o espaço físico do LIEC para as medidas de MECQ;

Á Janaína e ao Roberto, pela amizade e auxílio nas medidas de MECQ;

Ao Alexsandro, pelo auxílio-moradia no período que estive em São Carlos;

Ao Mendelssolm, pelas análises de DRX, MEV e EDX;

Aos bons amigos que fiz durante o mestrado: Eric, Nickson, Yonis, Renzo, Antônio Carlos, Júlia Raquel, Patrícia, Gabriela, por fazerem parte dessa insana jornada;

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA-UFES);

Ao Pedro e ao Niviloma's pelos bons serviços prestados;

Ao Mr. Fernando e ao Mr. Fernando Grocery;

A todos aqueles que me ajudaram e por algum motivo não mencionei aqui;

A todos aqueles que não atrapalharam.

## Sumário

<b><i>Lista de abreviaturas e símbolos</i></b> .....	<b>13</b>
<b><i>Resumo</i></b> .....	<b>14</b>
<b><i>CAPÍTULO 1 – Justificativa e Objetivos do trabalho</i></b> .....	<b>16</b>
Objetivo geral.....	17
Objetivos específicos .....	18
<b><i>CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO</i></b> .....	<b>20</b>
<b><i>2.1 Estrutura das baterias de íon-Li</i></b> .....	<b>20</b>
2.1.1 Cátodo .....	20
2.1.2 Ânodo .....	22
2.2 Separadores .....	23
2.2.1 Composição .....	24
2.2.2 Espessura.....	25
2.2.3 Porosidade .....	25
2.2.4 Tamanho do poro.....	25
2.2.5 Capilaridade .....	26
2.2.6 Estabilidade dimensional .....	26
2.2.7 Desligamento automático.....	26
2.2.8 Custo .....	27
2.3 Eletrólito .....	27
<b><i>2.4 Funcionamento</i></b> .....	<b>28</b>
<b><i>2.6 Eletrodeposição de cobre</i></b> .....	<b>36</b>
<b><i>2.7 Eletrodeposição de cobalto</i></b> .....	<b>38</b>
2.7.1 Estruturas cristalinas do Co eletrodepositado .....	40
<b><i>2.8 Ligas Co-Cu</i></b> .....	<b>41</b>
<b><i>2.9 Multicamadas Co-Cu</i></b> .....	<b>41</b>
<b><i>2.10 Técnicas Eletroquímicas</i></b> .....	<b>43</b>
2.10.1 Técnicas potenciodinâmicas .....	43
2.10.2 Técnicas potenciostáticas .....	45
2.10.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ).....	46
2.10.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	49
<b><i>CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL</i></b> .....	<b>52</b>
3.1 Preparo das soluções de eletrodeposição .....	52
3.2 Medidas de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) 55	
3.3 Eletrodos.....	57
3.3.1 Eletrodos de trabalho .....	57
3.3.2 Eletrodo auxiliar .....	58
3.3.3 Eletrodo de referência.....	58

3.4	Célula eletroquímica.....	59
3.5	Impedância eletroquímica de Cu, Co, eletrodepósitos Co-Cu e multicamadas Co/Cu.....	59
3.6	Eletrodeposição e eletrodissolução de Cu, eletrodepósitos Co-Cu, multicamadas Co/Cu.....	60
3.7	Análises de DRX, MEV e EDS .....	61
3.8	Análises por ICP-OES .....	62
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>63</b>
<b>4-A.1: Eletrodeposição de Cobre sobre substrato de Pt.....</b>		<b>63</b>
<b>4-A.2: Eletrodeposição de Cobre sobre substrato de Al.....</b>		<b>74</b>
4-A.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	78
4-A.1.3	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	81
<b>4-B: Síntese de eletrodepósitos Co-Cu.....</b>		<b>85</b>
4.B-1:	Eletrodeposição e eletrodissolução de Co e Cu sobre substrato de Pt em pH = 5,4.....	87
4.B-2:	Eletrodeposição e eletrodissolução de Co-Cu sobre substrato de Pt em pH = 2,7.....	98
4.B-3:	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	106
4.B-4:	Eletrodeposição de Co e Cu sobre substrato de Al.....	109
4.B-4.1:	Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia de Dispersão de Raios-X.....	110
4.B-4.2:	Difratometria de Raios-X.....	114
<b>4-C: Eletrodeposição de multicamadas Co-Cu.....</b>		<b>116</b>
4-C.1:	Experimentos potenciostáticos .....	116
4-C.2:	Salto potenciostáticos.....	120
4-C.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	125
4-C.5:	Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X.....	131
4-C-6	Difratometria de Raios-X .....	138
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....</b>		<b>143</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>147</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismo de intercalação/desintercalação das baterias de íon-Li .....	28
Figura 2: Diagrama de Pourbaix do Cu em meio aquoso. ....	38
Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o Co em meio aquoso .....	40
Figura 4: Experimento potenciodinâmico. Em (a), a perturbação do sistema, onde $E_i$ é o potencial inicial e $E_f$ o potencial final. Em (b), a resposta do sistema, o voltamograma.....	44
Figura 5: Experimento potencioestático. Em (a) a perturbação do sistema e em (b) a resposta. ....	45
Figura 6: Experimento de pulso ou salto potencioestático. Em (a) a programação e em (b) a resposta.....	46
Figura 7: Desenho esquemático de um cristal de quartzo, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento. Adaptado de <i>Matsushina, 2007</i> ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 8 Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo em depósitos de Pt em ambos os lados. Adaptado de <i>Matsushina, 2007</i> .....	48
Figura 9: Eletrodo negativo (a), eletrodo positivo e invólucro de aço das baterias exauridas de íon-Li.....	52
Figura 10: Fluxograma de preparo das soluções de eletrodeposição a partir do eletrodo positivo das baterias de íon-Li. ....	54
Figura 11: Fluxograma de preparo das soluções de eletrodeposição a partir do eletrodo negativo das baterias de íon-Li. ....	54
Figura 12: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada no experimento de MECQ.....	56
Figura 13: Voltamograma típico do comportamento do eletrodo de Pt em meio ácido, $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	57
Figura 14: Eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos eletroquímicos. (a) carbono vítreo, (b) platina e (c) alumínio.....	58
Figura 15: Célula eletroquímica utilizada para os experimentos .....	59
Figura 16: Potencioestato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100 utilizado nos experimentos eletroquímicos .....	61
Figura 17: ICP-OES utilizado no trabalho. Em (a) vista frontal e em (b) vista lateral do aparelho. ....	62
Figura 18: Voltametria cíclica para a solução de cobre de concentração igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2,0 com velocidade de varredura igual a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado. ...	63
Figura 19: Voltametria cíclica para a solução de cobre de concentração igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,5 com velocidade de varredura igual a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado. ...	64
Figura 20: Cronoamperograma da eletrodeposição de cobre sobre substrato de Pt em pH = 2,0, tempo de deposição igual a 30,0 s.....	65

Figura 21: Cronoamperograma da eletrodeposição de cobre sobre substrato de Pt em pH = 4,5, temp <sub>e</sub> de deposição igual a 30,0 s.....	65
Figura 22: Variação de m/z em função do tempo para a eletrodeposição de cobre em pH = 2,0 sobre substrato de Pt. ....	67
Figura 23: Variação de m/z em função do tempo para a eletrodeposição de cobre em pH = 4,5 sobre substrato de Pt. ....	67
Figura 24: Variação de m/z em função do tempo para a dissolução de cobre em pH = 2,0 sobre substrato de Pt. ....	68
Figura 25: Variação de m/z em função do tempo para a dissolução de cobre em pH = 4,5 sobre substrato de Pt. ....	69
Figura 26: Gráfico de Nyquist para a eletrodeposição de cobre em $E_{ca} = 0,022$ V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$ cm <sup>2</sup> ) em pH = 2,0. ....	70
Figura 27: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de cobre em $E_{ca} = 0,022$ V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$ cm <sup>2</sup> ) em pH = 2,0. ....	70
Figura 28: Circuito equivalente encontrado na simulação realizada para a eletrodeposição de cobre com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$ cm <sup>2</sup> ) em pH = 2,0 e pH = 4,5. ....	71
Figura 29: Gráfico de Nyquist para a eletrodeposição de cobre em $E_{ca} = 0,019$ V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$ cm <sup>2</sup> ) em pH = 4,5. ....	72
Figura 30: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de cobre em $E_{ca} = 0,019$ V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$ cm <sup>2</sup> ) em pH = 4,5. ....	73
Figura 31: Modelos de nucleação aplicados a eletrodeposição de cobre.....	75
Figura 32: Eficiência de carga de deposição de cobre em função da densidade de carga aplicada.....	76
Figura 33: Varreduras sucessivas para a eletrodeposição de cobre em pH = 2,0, com $[Cu^{2+}] = 0.001$ mol L <sup>-1</sup> e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> como agente tamponante, $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> .....	77
Figura 34: Varreduras sucessivas para a eletrodeposição de cobre em pH = 4,5, com $[Cu^{2+}] = 0.001$ mol L <sup>-1</sup> e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> como agente tamponante, $v = 10$ mV s <sup>-1</sup> .....	77
Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com $[Cu^{2+}] = 0.001$ mol L <sup>-1</sup> , pH = 2,0 e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> como agente tamponante, Em (a) $q = 3,0$ C cm <sup>-2</sup> e em (b) $q = 5,0$ C cm <sup>-2</sup> .....	78
Figura 1: Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X da eletrodeposição de cobre em pH = 2,0. Em (a) $q = 3,0$ C cm <sup>-2</sup> e em (b) $q = 5,0$ C cm <sup>-2</sup> .....	79
Figura 39 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com $[Cu^{2+}] = 0.001$ mol L <sup>-1</sup> , pH = 4.5 e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> como agente tamponante. Em (a) $q = 3,0$ C cm <sup>-2</sup> e em (b) $q = 5,0$ C cm <sup>-2</sup> .....	80

Figura 40: Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X da eletrodeposição de cobre em pH = 4,5, $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ .....	81
Figura 41: Difractometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2,0, $q = 3.0 \text{ C cm}^{-2}$ e $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como agente tamponante .....	82
Figura 42: Difractometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2,0, $q = 5.0 \text{ C cm}^{-2}$ e $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como agente tamponante .....	82
Figura 43: Difractometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,5, $q = 3.0 \text{ C cm}^{-2}$ e $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como agente tamponante .....	83
Figura 44: Difractometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,5, $q = 5.0 \text{ C cm}^{-2}$ e $\text{H}_3\text{BO}_3$ $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como agente tamponante .....	84
Figura 45: Voltametria cíclica para a solução de Co/Cu, pH = 5,4 com velocidade de varredura igual a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado. ....	87
Figura 46: Variação de m/z em função do potencial aplicado para a solução de Co/Cu, pH = 5,4; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	89
Figura 47: Variação da massa em função do potencial aplicado na solução de Co/Cu, pH = 5,4; com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	90
Figura 48: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ . ....	91
Figura 49: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ .....	92
Figura 50: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	92
Figura 51: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ . ....	93
Figura 52: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .....	94
Figura 53: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	95
Figura 54: Cronoamperograma de deposição da liga Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ .....	95
Figura 55: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ .....	96
Figura 56: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 5,4; $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	97
Figura 57: Voltametria cíclica para a solução de Co/Cu, pH = 2,7 com velocidade de varredura igual a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado. ....	98
Figura 58: Variação da massa em função do potencial aplicado na solução de Co/Cu, pH = 5,4; com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	99
Figura 59: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 2,7; $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ . ....	99
Figura 60: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 2,7; $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ .....	100

Figura 61: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV}$

Figura 62: Cronoamperograma de deposição da liga Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .....101

Figura 63: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .....102

Figura 64: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .  
.....102

Figura 65: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ . .....103

Figura 66: Variação de m/z em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ . .....104

Figura 67: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .  
.....105

Figura 68: Diagrama de Nyquist para a eletrodeposição de Co e Cu com  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$  sobre substrato de Pt.....106

Figura 69: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de Co e Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Pt....106

Figura 70: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de Co e Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Pt....107

Figura 71: Circuito equivalente obtido para a eletrodeposição de Co e Cu sobre substrato de Pt.....107

Figura 2: Micrografia do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Al. Em (a) ampliação de 1000 x e em (b) ampliação de 5000x.....109

Figura 73: EDX do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Al.....110

Figura 3: Micrografia do eletrodepósito Co-Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Al. Em (a) ampliação de 1000 x e em (b) ampliação de 5000x.....112

Figura 75: EDX do eletrodepósito Co-Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Al.....112

Figura 76: Difratoograma de raios-X para o eletrodepósito de Co-Cu em pH = 5,4 sob substrato de Al...114

Figura 77: Difratoograma de raios-X para o eletrodepósito de Co-Cu em pH = 2,7 sob substrato de Al...115

Figura 78: Variação do pH para a eletrodeposição de Co e Cu, sob substrato de Al,  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante,  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ . .....117

Figura 79: Voltametria cíclica para a eletrodeposição de multicamadas Co-Cu em pH = 5,4 sob substrato de Al.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  .....118

Figura 80: Voltametria cíclica do sistema Co-Cu em pH = 2,7 com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Pt, com  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ . .....119

Figura 81: Voltametria cíclica do sistema Co-Cu em pH = 5,4 com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Pt, com  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ . .....120

Figura 82: Salto potencioestático do sistema Co-Cu em pH = 2,7 sob substrato de Al, Pt e CV.....122

Figura 83: Salto potencioestático do sistema Co-Cu em pH = 5,4 sob substrato de Al, Pt e CV. ....122

- Figura 84: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co em substrato de Al. .... 124
- Figura 85: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de Pt. .... 124
- Figura 86: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de CV. .... 124
- Figura 87: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobre nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de Co. .... 125
- Figura 88: Diagrama de Nyquist para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em ambos os valores de pH, com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 126
- Figura 89: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em  $pH = 2,7$ , com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 126
- Figura 90: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em  $pH = 5,4$ , com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 127
- Figura 91: Circuito equivalente atribuído aos depósitos multicamadas Co-Cu em ambas as condições de pH e densidades de carga. .... 128
- Figura 92: Diagrama de Nyquist para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em ambos os valores de pH, com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 129
- Figura 93: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Pt, em  $pH = 2,7$ , com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 130
- Figura 94: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Pt, em  $pH = 5,4$ , com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 130
- Figura 95: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $pH = 2,7$ . Em (a) ampliação de 2000x e em (b) ampliação de 10000x. .... 132
- Figura 96: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 132
- Figura 97: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $pH = 2,7$ . Em (a) ampliação de 2000x e em (b) ampliação de 10000x. .... 133
- Figura 98: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . .... 134

Figura 99: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al. pH = 5,4, ampliação de 5000x. Em (a)  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$  e em (b)  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$  .....

Figura 100: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5,4..... 136

Figura 101: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5,4..... 137

Figura 102: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 2,7..... 138

Figura 103: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 2,7..... 140

Figura 104: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5,4..... 141

Figura 105: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L-1 como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5,4..... 142

## Lista de abreviaturas e símbolos

A	Área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )
CFC	Cúbica de face centrada
CV	Eletrodo de carbono vítreo
DRX	Difratometria de Raios-X
$E_{ca}$	Potencial de circuito aberto
$E_{dep}$	Potencial de deposição
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HC	Hexagonal compacta
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
MECQ	Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
q	Densidade de carga ( $\text{C cm}^{-2}$ )
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
$R_p$	Resistência de polarização ( $\text{W cm}^{-2}$ )
RQ	Elemento de fase constante
$R_s$	Resistência da solução ( $\text{W cm}^{-2}$ )

## Resumo

Neste trabalho foram estudados os processos de formação e caracterização de eletrodepósitos de cobre, Co-Cu e multicamadas Co-Cu, a partir da reciclagem de baterias exauridas de íon-Li. Para a eletrodeposição de cobre, a eficiência de carga máxima é obtida na faixa de 3,0 a 5,0 C cm<sup>-2</sup>, com cerca de 98,0% em valores de pH = 2,0 e 4,5. Pelas medidas de MECQ para o cobre, ocorre um mecanismo simultâneo entre a deposição direta e a redução a partir de Cu<sup>+</sup>. Em ambas as condições de pH, a presença do Cu<sub>2</sub>O é originada pela alcalinização da interface eletrodo/solução. O circuito equivalente do sistema, obtido por EIE resultou em R<sub>s</sub>(R<sub>p</sub>Q)W. A presença do elemento difusional W é relativo à difusão dos íons H<sup>+</sup> da solução para os poros do eletrodepósito. O elemento de fase constante está associado com a heterogeneidade da superfície. As medidas de MEV resultaram em regiões de micro e macroporosidade. Na análise por EDX observa-se que a superfície é composta majoritariamente por cobre. Medidas de DRX em pH = 2,0 e 4,5 resultaram nas direções [111] e [200], características da estrutura CFC de cobre metálico, com a presença da direção [002] relativa a Cu<sub>2</sub>O. Com o aumento da densidade de carga, ocorre uma diminuição da intensidade relativa aos picos de cobre metálico e a detecção da direção [110], também relativa a Cu<sub>2</sub>O. A eletrodeposição de Co-Cu resultou em um mecanismo de deposição de Co com formação de Co(OH)<sub>2</sub> e cobre com a presença de Cu<sup>+</sup>. O circuito equivalente obtido foi R<sub>s</sub>(R<sub>p</sub>Q)W, com W referente à difusão de íons H<sup>+</sup> da solução para a interface metal/eletrodo. A caracterização por MEV resultou em eletrodepósitos microporosos em pH = 2,7 e com microporosidade e crescimento perpendicular ao substrato em pH = 5,4. Pela técnica de EDX, observou-se uma quantidade de Co e Cu cerca de 2 vezes maior na superfície em pH = 2,7 do que em pH = 5,4. As direções cristalográficas obtidas por DRX indicam tanto ao cobre quanto ao cobalto preferencialmente na estrutura CFC. As multicamadas Co-Cu foram estudadas em diferentes substratos (Al, Pt e CV). Medidas de EIE apresentaram um indutor L no circuito equivalente R<sub>s</sub>(R<sub>p</sub>Q)L, relacionado com a dissolução do depósito de cobalto. Medidas de MEV, EDX e DRX mostraram que em pH = 2,7 os eletrodepósitos ocorrem preferencialmente por crescimento 2D com maior recobrimento do substrato e em pH = 5,4 um crescimento simultâneo 2D e 3D, com regiões de micro e macroporosidade, e que os depósitos são formados majoritariamente por Co e Cu, sendo detectado o substrato de Al. Tanto o cobre quanto o cobalto são depositados preferencialmente na estrutura CFC.

## Abstract

In this work the processes of formation and characterization of electrodeposits of copper, Cu and Co-Co-Cu multilayer from the recycling of exhausted batteries to Li-ion were studied. For the electrodeposition of copper, the charge efficiency is obtained in the range 3.0 to 5.0 C cm<sup>-2</sup>, with about 98.0% at pH values of 2.0 and 4.5. For measures of EQCM for copper, there is a simultaneous mechanism between the direct deposition and reduction from Cu<sup>+</sup>. In both conditions of pH, the presence of Cu<sub>2</sub>O is caused by alkalinization of the interface electrode/solution. The equivalent circuit of the system, obtained by EIS resulted in Rs(RpQ)W. The presence of diffusional element W is on the diffusion of H<sup>+</sup> ions from solution to the pores of the electrodeposits. The constant phase element is associated with the surface heterogeneity. The SEM measures resulted in the areas of micro and macroporosity. EDS analysis observed that the surface is composed mostly of copper. Measures of XRD at pH = 2.0 and 4.5 resulted in the directions [111] and [200], related to FCC structure of metallic copper, with the presence of the direction [002] of Cu<sub>2</sub>O. With the increase of the charge density, there is a decrease in the relative intensity peaks of metallic copper and the detection of the direction [110] also related to Cu<sub>2</sub>O. The electrodeposition of Co-Cu resulted in a mechanism of deposition of Co with formation of Co(OH)<sub>2</sub> and copper in the presence of Cu<sup>+</sup>. The equivalent circuit obtained was Rs(RpQ)W, with W on the diffusion of H<sup>+</sup> ions from bulk phase to the interface metal/electrode. The characterization by SEM resulted in microporous electrodeposits at pH = 2.7 and microporosity and perpendicular growth to the substrate at pH = 5.4. For the technique of EDS, there was a quantity of Co and Cu approximately 2 times greater on the surface at pH = 2.7 than at pH = 5.4. The crystallographic directions obtained by XRD show both the copper and cobalt preferably electrodeposits on the FCC structure. The Co-Cu multilayers were studied on different substrates (Al, Pt and GC). Measures of EIS presented an inductor L in the equivalent circuit Rs(RpQ)L, related to the dissolution of the cobalt deposit. Measures of SEM, EDS and XRD showed that at pH = 2.7 the electrodeposits occur preferentially by 2D growth with higher coating and at pH = 5.4 a simultaneous 2D and 3D growth, with areas of micro and macroporosity. The deposits are mostly formed by Co and Cu, and detected the substrate of Al. Both copper and cobalt are deposited on FCC structure.

## CAPÍTULO 1 – Justificativa e Objetivos do trabalho

A necessidade de alta eficiência energética tem aumentado o uso de baterias. Em particular, as baterias de íon-Li têm sido pesquisadas devido a sua alta eficiência. Com isso, foram realizados diversos estudos no desenvolvimento de baterias primárias e secundárias de lítio. Um considerável número de materiais foi utilizado como cátodos para se obter um sistema de alta eficiência. Novos eletrólitos e separadores foram desenvolvidos buscando este objetivo. Entretanto, com a produção desses novos materiais, a síntese e o descarte destes se torna um assunto de interesse por parte dos pesquisadores (*HUGHES et al, 1984*). Estima-se que no intervalo de 1998 a 2004, o mercado de baterias secundárias sofreu um aumento de 250 para 700 milhões de unidades. Dentre as baterias secundárias de lítio existentes, destacam-se atualmente as baterias de íon-Li. A produção mundial de baterias de íon-Li em 2000 alcançou 500 milhões de unidades e pode chegar a 4.6 bilhão de unidades em 2010 (*LEE e PYUN, 1999*).

O cátodo das baterias de íon-Li é formado por  $\text{LiCoO}_2$ , jateado sobre uma folha de Al sendo este, além do suporte, o coletor de corrente deste eletrodo. Já o ânodo é formado por materiais carbonosos, sobretudo grafite, sobre um coletor de corrente composto por cobre. O eletrólito destas baterias é um sal inorgânico de Li, dissolvido em um solvente ou mistura de solventes orgânicos (*RIDGWAY, 1999*). O potencial é gerado pela diferença de concentração de  $\text{Li}^+$ , provocada pela intercalação/desintercalação deste entre o ânodo e o cátodo.

No final dos anos 80, foram impostas restrições quanto ao uso de metais pesados, como chumbo, mercúrio e cádmio. Durante o final da década de 90, ocorreu um aumento considerável nas preocupações quanto ao meio-ambiente. Estas levaram ao desenvolvimento das chamadas “baterias verdes”. A partir do ano de 1999, as pesquisas visam o desenvolvimento sustentável, com grande preocupação quanto à toxicidade dos elementos utilizados. Devido a estas pesquisas, a mais e mais esforços para a recuperação destas baterias, mesmo as que contenham concentração baixa de metais pesados (*CONTESTABILI et al, 1999*).

No resíduo gerado pelas baterias de íon-Li, aproximadamente 5,0 a 15,0% está composto de cobalto. A cotação de cobalto subiu de USD \$15 para USD \$54 por quilograma entre 2003 e 2004 com aumento de uso de cobalto nas baterias de Li-íon (*LEE e RHEE, 2003*). Diante deste fato, é de interesse, tanto comercial quanto ambiental, a recuperação dos materiais presentes nesta bateria. Atualmente, grande parte dos métodos de reciclagem de baterias baseia-se nos processos pirometalúrgicos, mais difundidos no meio industrial. Estes são constituídos pela pirólise das baterias, onde os metais são recuperados na forma de óxidos. As desvantagens deste processo: o alto custo e a manutenção, além da recuperação dos metais na forma de óxido. Portanto, os métodos eletroquímicos de reciclagem são uma alternativa viável para a recuperação tanto de cobalto quanto do cobre presente nestas baterias.

Por ser um método ambientalmente aceito, sem a formação de intermediários nem de subprodutos tóxicos, além de possuir um custo menor quando comparados aos processos pirometalúrgicos, os processos eletroquímicos podem ser utilizados como alternativa para a reciclagem das baterias de íon-Li.

A formação e caracterização de eletrodepósitos de cobre, cobalto/cobre e multicamadas cobalto/cobre visam a recuperação dos materiais presentes nas baterias de íon-Li. Serão estudadas as condições de formação, bem como a caracterização morfológica dos eletrodepósitos.

## **Objetivo geral**

O processo eletroquímico de reciclagem de cobalto presente nas baterias de íon-Li tem sido estudado nos últimos anos. Entretanto, a recuperação simultânea do cobalto presente no cátodo e o cobre como coletor de corrente do ânodo possuem um maior interesse quanto a sua investigação, devido ao alto valor agregado destes metais.

Neste trabalho proposto estuda-se a eletrodeposição de Cu, Co-Cu e multicamadas Co-Cu. Os eletrodepósitos Co-Cu são estudados sobre diferentes substratos (Al, CV e Pt) e caracterizados com auxílio de medidas de

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X.

## **Objetivos específicos**

### **Recuperação de cobalto e cobre por eletrodeposição:**

- Estudar o processo de eletrodeposição de cobre por técnicas potenciodinâmicas e potenciostáticas;
- Investigação da influência das cargas e do pH na deposição de cobre;
- Estudar o mecanismo de eletrodeposição de cobre e Co-Cu via técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo;
- Estudar os eletrodepósitos de cobre, Co-Cu e multicamadas Co-Cu por técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Caracterizar os eletrodepósitos de cobre, Co-Cu e multicamadas Co-Cu com as técnicas de Raios-X, MEV, EDX, para determinar a composição química do depósito bem como sua estrutura e morfologia.

Para facilitar sua compreensão, esta dissertação obedece a seguinte distribuição:

## **CAPÍTULO 2- INTRODUÇÃO**

Este capítulo é dividido em duas partes. A primeira parte é destinada à apresentação das baterias de íon-Li. Na segunda apresenta-se uma breve fundamentação teórica a respeito da eletroquímica enfocando os processos que ocorrem em uma eletrodeposição metálica.

### CAPÍTULO 3- PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresenta-se a descrição dos equipamentos e da metodologia utilizada neste trabalho.

### CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos no trabalho.

### CAPÍTULO 5- CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões mais relevantes obtidas neste trabalho.

### CAPÍTULO 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Neste capítulo apresenta a literatura consultada neste trabalho.

## CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

### 2.1 Estrutura das baterias de íon-Li

Inseridas no mercado mundial a partir de 1991 pela Sony Corporation, as baterias de íon-Li rapidamente se tornaram o dispositivo eletroquímico de conversão de energia mais difundido no mundo. Seu alto desempenho, se comparado às outras baterias secundárias faz com que esta esteja substituindo as baterias de Ni-Cd e Ni-HM.

As baterias de íon-Li são formadas por cátodos compostos majoritariamente por  $\text{LiCoO}_2$ , ânodo de grafite, separador de material polimérico e eletrólito contendo solventes orgânicos e sais de lítio. A seguir, serão descritos os pormenores destes constituintes.

#### 2.1.1 Cátodo

O componente principal, que irá determinar o custo e a eficiência de carga das baterias de íon-Li é o cátodo. Este material é um composto do tipo  $\text{LiXMO}_2$ , onde X e M são metais de transição.

Estes óxidos são escolhidos por possuírem as seguintes características predominantes:

- a) Boa capacidade;
- b) Alta energia específica;
- c) Baixa capacidade de auto-descarga;
- d) Excelente ciclo de vida (*TORRESI et al, 2002*).

Os óxidos do tipo  $\text{LiMO}_2$  são sintetizados pelos precursores hidróxido de lítio e os óxidos dos respectivos metais de transição, em quantidades estequiométricas e em altas temperaturas. Os óxidos do tipo  $\text{LiMO}_2$  possuem uma estrutura baseada no empacotamento denso de átomos de oxigênio com os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{M}^{x+}$ , ordenados em planos (111) alternados em uma estrutura chamada de *rock salt* (*MEGAHED e SCROSATI, 1999*). Por possuírem estruturas lamelares, o processo de intercalação/desintercalação de íons  $\text{Li}^+$ , o

qual está associado ao funcionamento da bateria é favorecido (*Montoro et al, 2000*).

Dentre os óxidos utilizados estão os óxidos litiados de níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ), cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e vanádio ( $\text{LiV}_2\text{O}_3$ ). Por possuírem concomitantemente a condução eletrônica e iônica, são chamados de condutores mistos.

O material cátodico mais usado nas baterias de íon-Li é composto por  $\text{LiCoO}_2$ . Este óxido possui uma capacidade de  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ , sofrendo decomposição em altas temperaturas quando em contato com os eletrólitos mais comuns presentes nesta bateria, como o sal  $\text{LiPF}_6$  em presença de solvente orgânico alquil carbonato.

Broussely e colaboradores (*BROUSSELY et al, 1995*) estudaram a utilização do  $\text{LiNiO}_2$ . Foi observado que o custo de produção é consideravelmente menor que o  $\text{LiCoO}_2$ . Entretanto, a estabilidade eletroquímica do  $\text{LiNiO}_2$  é fortemente dependente de falhas estruturais na matriz do eletrodo e a reação estequiométrica para a síntese do  $\text{LiNiO}_2$  é de difícil controle, devido a mudança de estrutura dos óxidos de níquel. Devido a este problema, durante o funcionamento da bateria, ocorre a migração de íons níquel da matriz para as vacâncias deixadas pelos íons  $\text{Li}^+$ , diminuindo o desempenho da bateria. Para tentar diminuir a migração de íons Ni, alguns estudos (*DELMAS e SAADOUNE, 1992; MONTORO et al, 2000*) foram realizados com matrizes de  $\text{LiNi}_{1-\gamma}\text{Co}_\gamma\text{O}_2$  ou  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_2$ .

Outro material estudado como cátodo é o óxido de vanádio. Este composto apresenta uma alta porosidade, facilitando a intercalação dos íons  $\text{Li}^+$ , conforme trabalho descrito na literatura (*GILLI et al, 2000*). Entretanto, as dificuldades encontradas para a síntese e estabilidade estrutural deste material, como as altas temperaturas necessárias (da ordem de  $1300^\circ \text{C}$ ), bem como o seu alto custo se comparado com o  $\text{LiCoO}_2$ , inviabilizam o uso do óxido de vanádio.

### 2.1.2 Ânodo

Em termos de capacidade específica, o melhor ânodo possível para ser utilizado nas baterias de íon-Li é formado por Li metálico. Entretanto, problemas relacionados com segurança e a formação de dendritas de lítio, que coloca os pólos da bateria em curto circuito, impedindo assim seu uso de maneira satisfatória (*SURYANARAYANAN e NOEL, 2002*). Uma grande quantidade de compostos de lítio (*Hamon et al, 2001*), bem como de compósitos (*CHOVIN et al, 1999; EXNAR et al, 1997*) foram estudados para serem aplicados como ânodos dessas baterias. Porém, em termos de facilidade de fabricação e uso, os materiais carbonosos, contendo ou não grafite, são os materiais utilizados em grande parte das baterias de íon-Li dos dias atuais.

As pesquisas relacionadas ao uso de grafite como ânodo vem desde a década de 70 do século passado (*SURYANARAYANAN e NOEL, 2002*), com os trabalhos em sistemas não-aquosos contendo lítio. Um grande problema encontrado é que o mecanismo de intercalação/desintercalação promovia a desintegração da matriz de grafite do ânodo.

A grafite apresenta três características importantes, que possibilitam o seu uso como ânodo nessas baterias:

- a) Tem boa compatibilidade com a maioria dos solventes utilizados nos eletrólitos;
- b) Possui uma estrutura porosa que possibilita a intercalação de íons  $\text{Li}^+$ ;
- c) Possui um alto ciclo de vida e é mais barata que outros materiais carbonosos (*TRIFONOVA et al, 2007*).

A fabricação do ânodo segue o mesmo procedimento do cátodo: forma-se uma pasta utilizando como agente aglomerante PVDF, em que o material ativo é prensado sobre um substrato de cobre, de 14  $\mu\text{m}$  de espessura por 21 cm de comprimento.

O objeto de estudo dos ânodos das baterias de íon-Li tem sido realizados no campo de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais que possam substituir o grafite. Um dos trabalhos de destaque é o apresentado por Kang e colaboradores (*KANG et al, 2004*). Neste estudo, os pesquisadores mostram que materiais, tais como: o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  podem ser utilizados como ânodos nas baterias de íons-Li.

As demandas de energia para aparelhos de alto desempenho, como computadores portáteis e celulares de última geração não estão sendo totalmente atendidas pelas baterias de íon-Li, devido à capacidade limitante da grafite. Os óxidos dos metais de transição possuem capacidade suficiente para resolver este problema. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , por exemplo, possui maior capacidade e estabilidade durante a ciclagem da bateria. Entretanto, o seu custo de produção elevado ainda é um empecilho para a sua utilização.

Segundo Do e Weng (*DO e WENG, 2006*), é possível o uso do CoO como material anódico para as baterias de íons-Li. A capacidade reversível do CoO obtido neste estudo foi da ordem de  $600\text{-}800 \text{ mAh.g}^{-1}$  em temperatura ambiente. Por outro lado, as propriedades eletroquímicas de carga/descarga do material são afetadas pelo tamanho de partículas, morfologia e cristalinidade. O CoO foi preparado por calcinação a  $500^\circ \text{ C}$  em atmosfera oxidante do precursor  $\text{Co(OH)}_2$ , sintetizado por precipitação química. Observou-se, neste trabalho, que a estabilidade do CoO é suficiente até 100 ciclos e que o processo de carga/descarga é similar ao encontrado nas baterias tradicionais.

## 2.2 Separadores

A função de um separador em uma bateria é primordial para o seu funcionamento. Este tem o objetivo de, ao ser inserido entre os eletrodos positivo e negativo, absorver o eletrólito líquido, possibilitando assim o transporte iônico e o isolamento da bateria. Uma característica importante do separador é que ele não deve participar da reação presente na célula. A sua

estrutura e propriedades afetam direta e consideravelmente o desempenho da bateria, tais como a voltagem produzida, o ciclo de vida e a segurança.

O separador deve ser quimicamente e eletroquimicamente inerte, sendo estável nas substâncias que constituem o eletrólito e os eletrodos, possuindo uma razoável resistência mecânica para suportar as altas tensões a que esta bateria estará submetida no processo de fabricação.

A estrutura do separador deve garantir que este possua uma porosidade suficiente para que o eletrólito seja absorvido e, conseqüentemente, seja produzida uma alta condutividade elétrica. Por outro lado, a presença de um separador adiciona ao sistema uma resistência elétrica e ocupa espaço na bateria, o que pode acarretar em perda de desempenho, porque reduz a quantidade de material ativo das baterias de íon-Li.

Para altas densidades de energia, é necessário que o separador seja muito fino, extremamente poroso e resistente mecanicamente. Para a segurança da bateria, o separador deve ser capaz de desliga-lá quando ocorrer sobrecarga, como em casos de curto-circuito. Isto para que o aquecimento da bateria seja minimizado interrompendo o fluxo. A seguir, serão apresentadas as características gerais de um separador para as baterias de íon-Li:

### **2.2.1 Composição**

Grande parte dos separadores existentes no mercado de baterias é formada por uma estrutura multicamada de polietileno (PE) e polipropileno (PP), formando uma membrana polimérica microporosa do tipo PE-PP. Os métodos de fabricação do separador podem ser divididos em processos secos ou que envolvam líquidos. Ambos os métodos possuem uma etapa que envolve extrusão para serem fabricados separadores formados por filmes finos e que possuam diversas orientações estruturais, favorecendo assim a porosidade do material. Os separadores fabricados pelos processos secos possuem microestrutura rígida e poros desiguais, enquanto que os separadores fabricados no processo envolvendo líquidos apresentam poros elípticos ou esféricos.

### 2.2.2 Espessura

O separador deve possuir uma baixa espessura, da ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  para que seja gerada uma razoável densidade energética. Por outro lado, esta baixa espessura afeta principalmente a resistência mecânica e a segurança. A espessura comumente trabalhada na indústria é de 25,4  $\mu\text{m}$  (ZHANG, 2007).

### 2.2.3 Porosidade

A porosidade do separador deve ser necessária para que este comporte quantidade suficiente de eletrólito líquido. Entretanto, uma grande porosidade irá prejudicar o desempenho da bateria, uma vez que nestas condições os poros não podem ser fechados efetivamente e a membrana tende a deformar, conforme esta se expande ou contrai. Para determinar a porosidade do material, utilizam-se métodos de absorção de líquidos ou gases de acordo com a *American Society for Testing and Materials (ASTM) D-2873*. As baterias de íon-Li possuem separadores com porosidade de cerca de 40%.

### 2.2.4 Tamanho do poro

O tamanho do poro deve ser menor do que o tamanho da partícula dos componentes do eletrodo, incluindo os materiais ativos dos eletrodos e de aditivos. Isto é necessário para que não ocorra contaminação dos eletrodos. A distribuição e estrutura dos poros pode ser analisada por um Porômetro de Fluxo Capilar (Porous Materials Inc.) ou por Microscopia Eletrônica de Varredura, baseado na norma ASTM 1294. Uma distribuição uniforme e uma estrutura heterogênea são altamente desejáveis para que seja gerada uma distribuição de corrente uniforme através do separador e que, posteriormente, seja minimizado o crescimento de dendrita de lítio.

### **2.2.5 Capilaridade**

O separador deve facilmente interagir com o eletrólito e retê-lo permanentemente. O primeiro processo facilita o preenchimento da bateria com o eletrólito e o segundo aumenta o ciclo de vida da bateria.

### **2.2.6 Estabilidade dimensional**

O separador deve possuir capacidade de tencionar sem ser deformado quando é imerso no eletrólito. Ele deve manter-se estável nas suas dimensões em uma alta faixa de temperatura, normalmente 0 a 110<sup>o</sup> C.

### **2.2.7 Desligamento automático**

Nas baterias de íon-Li, o separador necessita da capacidade de desligar a bateria em uma temperatura abaixo daquela em que ocorre degradação térmica e que este desligamento não resulte em perda de integridade mecânica da bateria. Se isto acontecer, os eletrodos podem entrar em contato direto e serem produzidas reações químicas que liberam calor. Este desligamento pode ser medido por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ou por observação da mudança da resistência da membrana preenchida de eletrólito com o aumento da temperatura. Para o separador formado por uma dupla camada de PE-PP, utilizado normalmente nas baterias de íon-Li, a temperatura que ocorre o desligamento é por volta de 130<sup>o</sup> C. A temperatura de fusão do separador é da ordem de 165<sup>o</sup> C.

### 2.2.8 Custo

Cerca de 20% do custo total de produção das baterias de íon-Li é relativo ao separador. A maior parte deste é para o controle necessário no processo de fabricação. A maioria das propriedades descritas anteriormente está intrinsecamente ligada, e uma mudança em uma característica afetará outra, como por exemplo, na diminuição da porosidade que irá diminuir consequentemente o processo de permeabilidade do separador.

### 2.3 Eletrólito

As baterias de íon-Li são consideradas um dos maiores sucessos em pesquisas eletroquímicas. Um campo destas pesquisas é para desenvolver eletrólitos que sejam mais baratos e eficientes (*TARASCON e ARMAND, 2001*).

A composição do eletrólito das baterias de íon-Li é uma mistura de compostos orgânicos, notadamente o etileno carbonato (necessário para a passivação do eletrodo negativo), etil, dimetil, dietil e metil-etil carbonatos (EC, DMC, DEC, EMC, respectivamente), e  $\text{LiPF}_6$  como solução eletrolítica (*ARAI et al, 2001; KANAMURA et al, 2002*). Os carbonatos de alquila são escolhidos devido a sua estabilidade no ciclo de carga/descarga da bateria. Outros sais de lítio possuem algumas desvantagens: o  $\text{LiAsF}_6$  é tóxico, o  $\text{LiClO}_4$  é explosivo, o  $\text{LiBF}_4$  afeta a passivação do eletrodo negativo por reações envolvendo o ânion  $\text{BF}_4^-$ , o  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  forma soluções com baixa condutividade, os sais  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$  e  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  reagem com o alumínio presente no coletor de corrente do eletrodo positivo, provocando a corrosão deste (*SLOOP et al, 2001*). O  $\text{LiPF}_6$  se decompõe em  $\text{LiF}$  e  $\text{PF}_5$ , que rapidamente hidrolisa formando  $\text{HF}$  e  $\text{PF}_3\text{O}$  (*KANAMURA et al, 2002*). Estes dois produtos de hidrólise são altamente reativos em ambos os eletrodos, e a presença do  $\text{LiPF}_6$  nestas baterias tem um impacto determinante no desempenho dos eletrodos (*AURBACH et al, 2000*). Pesquisas têm sido realizadas para adicionar novos materiais e aditivos no eletrólito das baterias de íon-Li. É válido destacar as

pesquisas envolvendo novos solventes, da classe dos organosulfurados, como o propileno sulfato que apresenta uma grande estabilidade, impedindo a intercalação de propileno carbonato na matriz de grafite no eletrodo negativo (WRODNIGG *et al*, 1999).

## 2.4 Funcionamento

O funcionamento das baterias de íon-Li segue o mecanismo de intercalação de íons  $\text{Li}^+$  entre os eletrodos positivo e negativo (Figura 1).

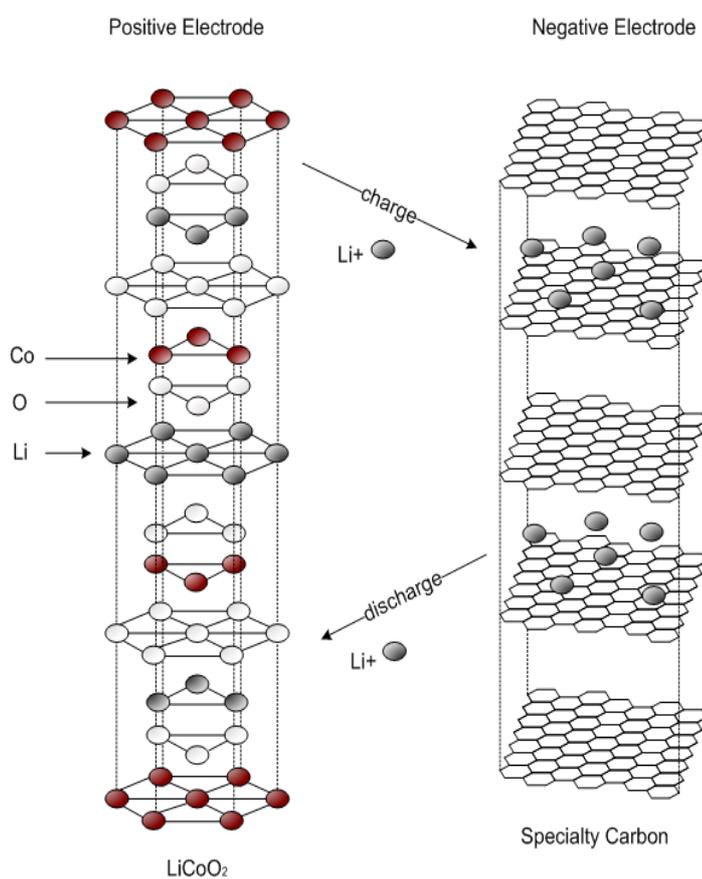
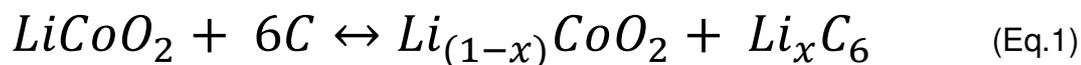


Figura 1: Mecanismo de intercalação/desintercalação das baterias de íon-Li

Este mecanismo, denominado de *rocking-chair* (TORRESI *et al*, 2002), requer uma etapa de carregamento envolvendo a remoção de íons lítio do

cátodo e sua inserção no ânodo, conforme as reações abaixo, em que a reação direta é o processo de carga e a reação inversa o processo de descarga:



Este mecanismo é limitado pela velocidade com que os íons  $Li^+$  são desintercalados ou intercalados na matriz hospedeira. O mecanismo de intercalação/desintercalação segue as seguintes etapas:

- a) Difusão e/ou migração dos íons solvatados no eletrólito;
- b) Desolvatação e injeção dos íons  $Li^+$  nas vacâncias estruturais;
- c) Difusão dos íons  $Li^+$  dentro da rede hospedeira (*TORRESI et al, 2002*).

Mesmo ocorrendo transferência de carga entre o cátodo e o ânodo, a ligação M-O não se rompe devido à sua alta energia. Para manter a eletroneutralidade, a intercalação de cátions na rede hospedeira deve ser realizada (*TORRESI et al, 2002*).

O grande problema a ser estudado nestas baterias, provocado pelo mecanismo de intercalação de  $Li^+$ , é o aumento de volume ocasionada pela expansão dos materiais, o que acarreta na degradação dos componentes dos eletrodos (*TRIFONOVA et al, 2007*).

Popov e colaboradores (*POPOV et al, 2005*) propuseram um modelo para o processo de carga/descarga das baterias de íon-Li. O modelo se baseia na perda de íons lítio ativos na interface ânodo/eletrólito devido à redução do solvente. Foi observado que ocorre aumento da resistência do filme anódico devido à precipitação de material insolúvel. A reação entre o  $Li^+$  e o EC, que promove a perda de desempenho da bateria, está descrita abaixo (*POPOV et al, 2006*):



## 2.5 Processos de reciclagem das baterias de íon-Li

Grande parte das preocupações tanto no meio acadêmico quanto industrial é o chamado desenvolvimento sustentável, que nada mais é que o crescimento econômico sem a destruição do meio-ambiente. A preocupação na reciclagem das baterias de íon-Li segue os seguintes fatores:

**a) Valor agregado do Co**

A maior parte dos estudos dos processos de reciclagem das baterias de íon-Li está direcionada à recuperação do cobalto presente no cátodo. Como este é majoritariamente formado por  $\text{LiCoO}_2$ , a sua reciclagem é estimulada. De acordo com a *London Metal Exchange* de Janeiro a Outubro de 2004, o preço do cobalto era duas vezes maior que do Ni, 24 vezes maior que o Al e 15 vezes mais caro que o Mn (*XU et al, 2008*);

**b) Impacto ambiental e segurança**

A reciclagem das baterias de íon-Li se tornou importante devido à sua disposição segura, já que esta apresenta na sua composição materiais inflamáveis e tóxicos que formam o eletrólito, mesmo que estas baterias não sejam classificadas como perigosas, de acordo com a resolução CONAMA 401/08 (*Conselho Nacional do Meio-Ambiente, 2008*). Dois aspectos importantes devem ser levados em conta durante o processo de reciclagem destas baterias: a disposição de substâncias perigosas e a prevenção de explosão da bateria (*CASTILLO et al, 2002*);

A reciclagem das baterias de íons-Li está dividida em duas classes, a serem descritas a seguir:

**2.5.1 Métodos Físicos**

Estes são baseados na separação dos constituintes das baterias por meio das suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade, comportamento magnético, entre outros. Entre estes métodos destacam-se a separação mecânica e o tratamento térmico (processo pirometalúrgico).

#### **2.5.1.1 Separação mecânica**

Este método é normalmente aplicado como um pré-tratamento no processo pirometalúrgico ou hidrometalúrgico de reciclagem. Shin e colaboradores apresentaram um processo de reciclagem que é possível de ser aplicado em escala industrial. Nesse processo realiza-se a separação mecânica do  $\text{LiCoO}_2$  e, posteriormente, a reciclagem por um processo hidrometalúrgico. Uma série de processos mecânicos é envolvida, tais como: trituração, separação magnética, refino e classificação das partículas. Dois estágios de trituração resultam em uma separação eficiente do material de interesse e da parte plástica da bateria. O separador magnético é utilizado para remover peças de aço que formam o invólucro da bateria, o que acarreta no final do processo uma pureza maior do material, eliminando assim a necessidade de uma etapa de purificação. Após esta etapa, procede-se à reciclagem hidrometalúrgica (*SHIN et al, 2005*).

A principal desvantagem da separação mecânica é que esta não garante uma separação total de todos os componentes das baterias de íon-Li, que por serem muitos e distintos, acabam por se misturarem durante o processo.

#### **2.5.1.2 Processos pirometalúrgicos**

Os métodos pirometalúrgicos mais difundidos da reciclagem de baterias de íon-Li são:

- a) TOXCO: este método, que é uma patente americana, consiste primeiramente em um pré-tratamento, onde a bateria é resfriada a  $-195^\circ\text{C}$ , visando uma diminuição da reatividade da mesma. Depois, a

bateria é pulverizada e tratada com solução alcalina (normalmente NaOH), para a formação de compostos de lítio e cobalto que podem voltar a ser utilizados como materiais para a própria bateria;

- b) SUMITOMO: apresentado em 1996 pela SONY (*LUPI et al, 2005*), inclui dois passos principais: o primeiro é realizado na planta industrial da SONY, consiste em um aquecimento de 1000° C, para eliminar os compostos orgânicos voláteis, como o eletrólito e o separador. A seqüência do tratamento é realizada nas indústrias Sumitomo. Os resíduos de Fe, Cu e Al são separados por via magnética. O material residual apresenta a composição de um pó contendo carbono e LiCoO<sub>2</sub>. O cobalto é recuperado e reintroduzido no processo de fabricação da bateria.

Os métodos pirometalúrgicos possuem a vantagem de apresentarem instalação operacional simples e rápido. Entretanto, possuem a desvantagem de não ser possível a recuperação de materiais orgânicos, o que resulta na necessidade de se instalar equipamentos para a purificação da fumaça e de gases resultantes na combustão do carbono e de compostos orgânicos. O custo operacional deste tratamento é elevado se for comparado a outros métodos de reciclagem.

### **2.5.2 Processos hidrometalúrgicos**

Estão baseados no processo de dissolução dos materiais em soluções ácidas e incluem etapas de purificação para a recuperação dos metais para que possam ser reutilizados na indústria química. Primeiramente, será descrita a dissolução ácida e posteriormente, os métodos de reciclagem hidrometalúrgicos:

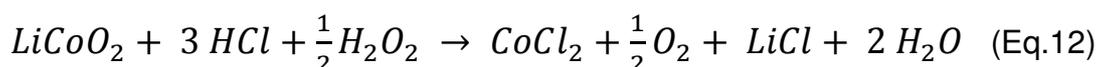
### 2.5.2.1 Dissolução ácida

Após passarem pelas etapas iniciais de desmantelamento e pré-tratamento, o material catódico  $\text{LiCoO}_2$  é dissolvido utilizando normalmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  (XU et al, 2008).

Zhang e colaboradores estudaram o processo de dissolução do material catódico em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$  e  $\text{HCl}$ . Como resultado, foi observado que a dissolução do  $\text{LiCoO}_2$  era maior em soluções de  $\text{HCl}$  e com o aumento da temperatura, ocorria um substancial aumento da dissolução. A reação de dissolução do  $\text{LiCoO}_2$  com o  $\text{HCl}$  é descrita abaixo (ZHANG et al, 1998):



Entretanto, como observado, a produção de gás cloro neste processo é comprometedor do método, já que resulta em um aumento no custo do processo, além de danos ao meio-ambiente. Para tratar este problema, alguns estudos foram realizados (XU et al, 2008; CASTILLO et al, 2002; SHIN et al, 2005), para introduzir um agente redutor como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas soluções ácidas, conforme reação abaixo:



Os estudos de Lee e Rhee mostram que a eficiência em se utilizar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta da ordem de 45% para o cobalto, muito provavelmente pela redução do  $\text{Co}^{3+}$  presente na bateria para o  $\text{Co}^{2+}$  na solução (LEE e RHEE, 2003).

### 2.5.2.2 Extração por solvente

Os métodos de extração por solvente utilizam normalmente a resina ácido bis-(2,4,4-tri-metil-pentil) fosfínico (Cyanex 272). Este método apresenta

viabilidade técnica para ser aplicado como separador de metais das baterias de Ni-Cd, Ni-HM e íon-Li (*TENÓRIO et al, 2004*). Este método consiste em um tratamento preliminar, envolvendo etapas de triagem, desmantelamento e posterior dissolução com  $H_2SO_4$ . A extração líquido-líquido é realizada nas seguintes etapas: na faixa de pH entre 2,5 e 3,0, o Al é separado, passando a remoção do cobalto a partir de pH 4,5, permanecendo o lítio em solução.

Este método tem a vantagem de possuir facilidade operacional, baixo consumo de energia e excelente efeito de separação. Entretanto, como desvantagem existe o alto preço desta resina, acarretando encarecimento do processo.

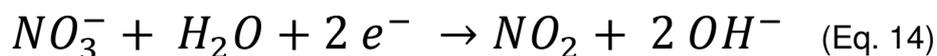
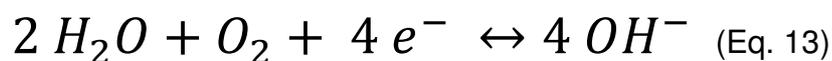
### **2.5.2.3 Precipitação química**

É utilizada como método de reciclagem utilizando agentes precipitantes para a recuperação dos metais contidos nas baterias. O trabalho de Contestabili e colaboradores (*CONTESTABILI et al, 1999*) apresentam um método de reciclagem das baterias de íon-Li em escala laboratorial, que também envolve etapas de pré-tratamento. O cobalto era recuperado pela adição de NaOH  $4 \text{ mol L}^{-1}$  na forma de  $Co(OH)_2$ , a seguir era separado da solução por filtração, calcinado a  $450^\circ \text{ C}$  por 3 horas formando o  $Co_2O_3$ . Este material era misturado ao  $LiCO_3$ , aquecido a  $400^\circ \text{ C}$  por 5 horas, homogeneizado e reauecido a  $700^\circ \text{ C}$  por 20 horas, resultando assim no material  $LiCoO_3$ .

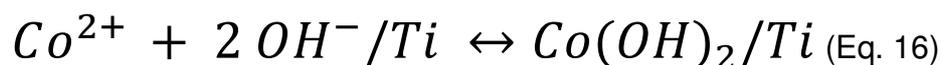
### **2.5.2.4 Processo eletroquímico**

Realizando a dissolução do cátodo com ácido nítrico, Yang e colaboradores estudaram a reciclagem dos íons cobalto presentes no  $LiCoO_3$  pela precipitação potencioestática de hidróxido de cobalto em um eletrodo de titânio e pelo processo de desidratação, era obtido o  $Co_2O_3$ . A precipitação de hidróxido de cobalto acontece devido à reação de redução dos íons nitrato e

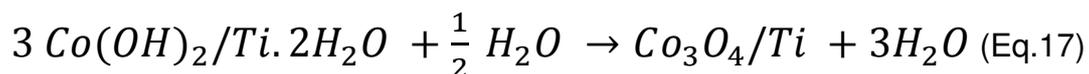
também pela redução do oxigênio dissolvido na solução que causam a formação de íons hidroxila, conforme apresentado abaixo (YANG *et al*, 2001):



Com isso, ocorre um aumento do pH na superfície do eletrodo de trabalho, que resulta na precipitação do cobalto na forma de hidróxido, conforme o mecanismo proposto pelos autores, descrito abaixo:



A reação de desidratação, formando o  $Co_2O_3$  é apresentada abaixo:



Freitas e Marsalha estudaram o processo de reciclagem eletroquímica do cobalto presente na solução lixiviada com HCl e  $H_2O_2$ , das baterias de íon-Li. Variando-se o pH e as cargas de deposição, foi encontrado uma eficiência da carga de deposição da ordem de 96%, onde o material reciclado consistia majoritariamente de cobalto metálico (FREITAS e MARSALHA, 2007).

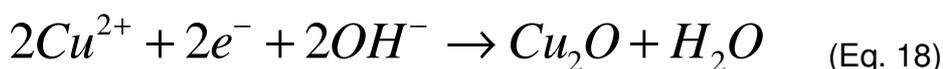
Comparado com outros processos hidrometalúrgicos, os processos eletroquímicos tem a vantagem de se obter um produto com alto teor de pureza, possuir um custo menor se comparado com outras técnicas e que não gera intermediários danosos ao meio-ambiente. A desvantagem é o grande consumo de eletricidade (YANG *et al*, 2001).

## 2.6 Eletrodeposição de cobre

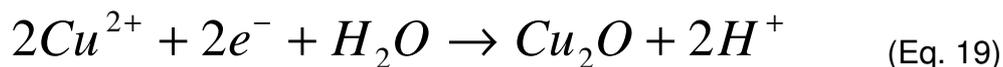
Os banhos de deposição de cobre contêm aditivos como agentes complexantes e abrillantadores, para facilitar a adsorção e difusão na superfície durante o processo de eletrodeposição.

Searson e colaboradores (*SEARSON et al, 2006*) estudaram a morfologia e a cinética de nucleação do cobre durante a eletrodeposição. Neste trabalho, utilizando meio fortemente ácido (pH ~ 1,0) sem a presença de aditivos, verificou-se que a eletrodeposição de cobre a partir do CuSO<sub>4</sub> se dava a partir de potenciais em torno de -0,04 V e que consistia na redução do Cu<sup>2+</sup>. Por análises *in situ*, os pesquisadores também observaram que com o aumento do potencial catódico (entre -0,05 a -0,1 V), a corrente aumentava em pequenas taxas devido à diminuição do transporte de íons da solução para o núcleo. Apresentando um processo controlado por difusão. Já para potenciais mais negativos, o crescimento é controlado pela difusão dos íons até os núcleos.

Gabás e colaboradores estudaram o processo de preparação de filmes finos nanoestruturais de Cu<sub>2</sub>O preparados por eletrodeposição. Os óxidos de cobre são especialmente estudados nas baterias de íons-Li devido ao seu bom desempenho, baixo custo, ausência de toxicidade e serem abundantes. Neste trabalho, utilizando ácido láctico como agente complexante, determinou-se que a deposição de Cu<sub>2</sub>O a partir do Cu<sup>2+</sup> segue a reação abaixo (*GABÁS et al, 2007*):



Zhou e Switzer também estudaram o processo de eletrodeposição de cobre. Neste trabalho, em meio de ácido láctico, as possíveis reações para a redução do Cu são (*ZHOU e SWITZER, 1998*):



No trabalho de Mahaligan e colaboradores, foi observado que o potencial de deposição influencia fortemente o sistema. Para potenciais entre -0,655 e -0,755 V, a deposição do íon cobre ocorre preferencialmente na sua forma metálica, mesmo em valores de pH mais altos. Neste trabalho, também foi estudada a influência da temperatura nos banhos de deposição. Os depósitos formados abaixo de 50° C apresentavam baixa cristalinidade, enquanto que acima desta temperatura, estruturas cúbica de face centrada (CFC) eram formadas (MAHALIGAN *et al*, 2005).

Alguns autores (PASQUALE *et al*, 2008; GABRIELLI *et al*, 2007; SCHNEIDER *et al*, 2008; ZHOU e SWITZER, 1998) estudaram a eletrodeposição de cobre auxiliada pela técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) e observaram que em soluções ácidas, a eletrodeposição de cobre é realizada por deposição direta (DD), na redução da espécie  $Cu^{2+}$  para Cu metálico, com variação de M/z igual a 31,81 g mol<sup>-1</sup> ( $M_{Cu^{2+}/2e^{-}}$ ), como é observado na Equação 21.

Durante a eletrodeposição de cobre, a interface eletrodo/solução se torna alcalina, devido à redução da água. Esta alcalinização local pode provocar a precipitação do CuO e Cu<sub>2</sub>O, como é observado no diagrama de Pourbaix do cobre em meio aquoso (Figura 2). Na faixa de pH de 1,0 a 3,5 e potenciais acima de 0,0 V, os íons  $Cu^{2+}$  são solúveis.

Em potenciais mais anódicos que -0,3 V em faixa de pH entre 0,0 e 4,0, a eletrodeposição espontânea de cobre pode ocorrer, em meio com oxigênio dissolvido presente. Por outro lado, a presença de compostos do tipo hidróxido só irá ocorrer em potenciais mais anódicos que -0,1 V em pH entre 4,0 e 6,0, formando uma camada de óxido de cobre (acima de -0,3 V), sendo então reduzida a cobre metálico. A eletrodeposição de cobre pode ser realizada pela

redução do óxido de cobre com aumento do pH da interface (Equações 19 e 22).

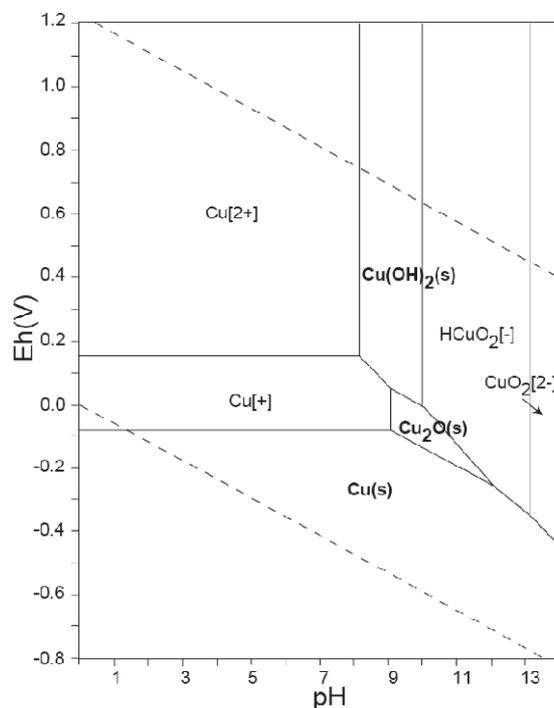
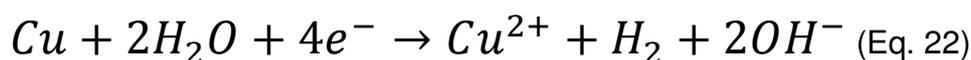


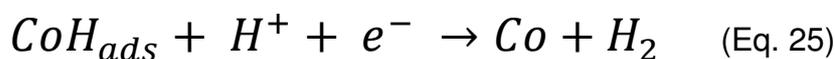
Figura 2: Diagrama de Pourbaix do Cu em meio aquoso.



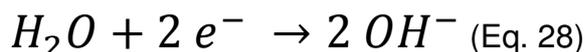
## 2.7 Eletrodeposição de cobalto

O cobalto puro e suas ligas apresentam uma vasta gama de aplicações, sobretudo devido às suas propriedades magnéticas, de resistência ao processo de corrosão e ao desgaste mecânico. Além disso, o Co atua como catalisador de reações químicas, como por exemplo, na reação de produção de hidrogênio em baterias de células a combustível. Grande parte dos processos de eletrodeposição de cobalto é realizada em meio aquoso, pela redução do cátion  $Co^{2+}$  (JEFFREY *et al*, 2000).

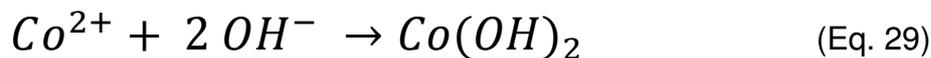
Diversos estudos mostram que a eletrodeposição de cobalto em valores de pH menores que 4,00 ocorre juntamente com a reação de despreendimento de hidrogênio (RDH). No estudo de Gabe, intitulado *The role of hydrogen in electrodeposition processes (GABE, 1997)*, a eletrodeposição se processa conjuntamente com uma fase rica em hidrogênio adsorvido, como representado pelas reações abaixo:



Para valores de pH acima de 4,00, ocorre a deposição de cobalto a partir do seu hidróxido  $Co(OH)_2$ , formado na interface eletrodo/solução devido ao aumento do pH, provocado pela reação de redução da água, mostrada a seguir:



A formação do  $Co(OH)_2$ , que possui um produto de solubilidade de  $1,3 \times 10^{-15}$  está representado pelas reações abaixo:



O trabalho de Pereira e colaboradores, utilizando medidas de microbalança eletroquímica de cristal quartzo, mostrou a formação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PEREIRA *et al*, 2007). Para evitar o aumento considerável do valor do pH na interface eletrodo/solução na eletrodeposição de cobalto, são adicionados agentes tamponantes do meio, que impedem o aumento brusco do pH. Destaca-se, na deposição de cobalto, o uso do ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), que evita a formação do hidróxido de cobalto na superfície do eletrodo. A Figura 3 apresenta o Diagrama de Pourbaix para o cobalto. É observado que em potenciais mais anódicos que -0,5 V ocorre o domínio da espécie  $\text{Co}^{2+}$ .

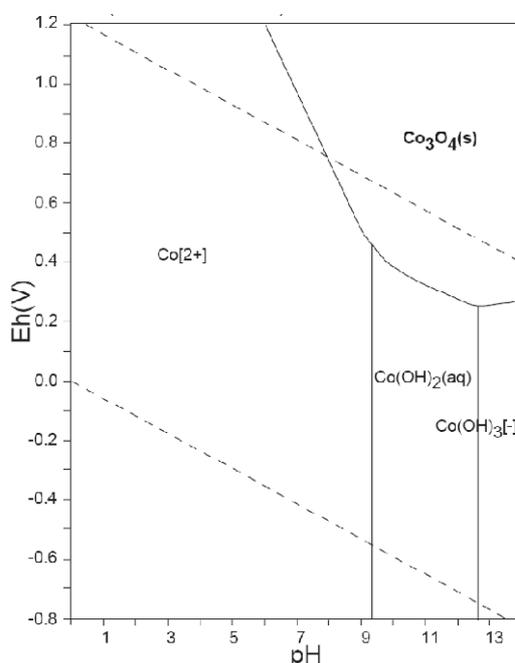


Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o Co em meio aquoso

### 2.7.1 Estruturas cristalinas do Co eletrodeposado

De acordo com o trabalho de Matsushina e colaboradores, o cobalto eletrodeposado pode ter estrutura hexagonal compacta (HC), chamada de  $\alpha$ -Co, ou cúbica de face centrada (CFC), chamada de  $\beta$ -Co. Este estudo também mostrou a importância do pH na formação do depósito. Para valores de pH acima de 1,50, a estrutura predominante é a  $\alpha$ -Co. Em contrapartida, para valores de pH abaixo de 1,50, a fase predominante é a  $\beta$ -Co (MATSUSHINA *et al*, 2007). A explicação para esta condição foi encontrada no

trabalho de Vincenzo e Cavallotti, intitulado *Growth Models of Electrodeposited Cobalt* (VINCENZO e CAVALLOTTI, 2004). Segundo os autores, isto se deve ao fato da etapa de adsorção de hidrogênio durante a eletrodeposição de cobalto, juntamente com a RDH estabilizarem a fase  $\beta$ -Co.

## 2.8 Ligas Co-Cu

A partir dos anos 90, as pesquisas relacionadas com os eletrodepósitos de cobalto e cobalto-cobre têm sido altamente estimuladas devido ao fato de que estes eletrodepósitos apresentam uma vasta gama de aplicações, em dispositivos magnéticos e de resistência elétrica como a magnetoresistência gigante (MRG) (VALLÉS *et al*, 2000).

O sistema cobalto-cobre é, até o presente momento, o mais estudado já que sua aplicabilidade como sensor magnético é conhecida. Alguns estudos foram realizados tanto para multicamadas de Cu/Co (VALLÉS *et al*, 2000) quanto para depósitos Co/Cu (BERKOWITZ *et al*, 1992).

## 2.9 Multicamadas Co-Cu

Desde a década de 80, materiais formados por camadas finas de dois ou mais metais, as chamadas multicamadas, têm apresentado grande interesse. Algumas mudanças de propriedades do material podem ocorrer quando a espessura deste é variada de acordo com o comprimento, o que influencia algumas propriedades físicas.

Com o trabalho de Baibich e colaboradores em 1988, que foi o primeiro estudo a demonstrar a magnetoresistência gigante (BAIBICH *et al*, 1988), a síntese destas multicamadas por métodos eletroquímicos tem sido amplamente estudada. Primeiramente, os métodos consistiam em co-deposição de cobre e níquel (FRICOUTEAUX e DOGLADE, 2004). Muitos autores utilizam um banho eletrolítico que possui os metais de interesse a serem depositados. Este método consiste em polarizar alternadamente o eletrodo de trabalho no

potencial da eletrodeposição de cobre (região de domínio do cobre) e, posteriormente, realizar a eletrodeposição na região de domínio do cobalto. Para restabelecer a concentração de cobre próxima ao eletrodo de trabalho, é realizado um pulso de potencial ou corrente.

A fase contendo Cu é pura, devido à nobreza do metal. A fase contendo Co na verdade é rica em cobalto e não pura, devido ao fato da co-deposição de cobre durante a deposição de cobalto. Neste sistema não são adicionados aditivos, como surfactantes, já que estes diminuem as propriedades magnéticas da liga (*VALLÉS et al, 2002*).

Para diminuir a concentração de cobre na liga, é necessário determinar um quociente de concentração entre o metal mais nobre (Cu) e o metal menos nobre (Co). Para este sistema, a concentração de cobalto é cerca de 100 vezes maior que a concentração de cobre (*FRICOTEAUX e DOGLADE, 2004*).

O método de banho único, onde os metais estão no mesmo eletrólito possui as vantagens de serem necessárias técnicas mais simples, diminui a possibilidade de contaminação dos materiais ou mesmo a oxidação dos mesmos e apresenta uma maior eficiência na eletrodeposição de camadas de espessura nanométrica.

O estágio inicial da eletrodeposição (eletrocristalização), incluindo a formação de núcleos e o seu mecanismo de crescimento, determina as propriedades e mesmo a qualidade do material formado. Estudos realizados nos estágios iniciais da eletrodeposição de uma camada magnética de Co e da camada não magnética de Cu são necessários para a melhoria das propriedades estruturais e magnéticas do material (*FRICOTEAUX e DOGLADE, 2004*).

Muitos autores encontraram que o mecanismo de nucleação depende fortemente da composição do banho e do pH do eletrólito (*YAHALOM e ZADAK, 1987; FREITAS e MARSALHA, 2007*). Processos distintos de nucleação, como instantâneo ou progressivo, com crescimento bi ou tridimensional, são encontrados em diferentes eletrólitos. Entretanto, estes estudos estão relacionados a sistemas onde apenas os íons Cu ou Co estão presentes no eletrólito.

O estudo de Gu (*GU, 2007*) foi realizado nos estágios iniciais da eletrocristalização de Co-Cu em eletrodo de carbono vítreo. Neste trabalho, foi

encontrado que o crescimento de Co-Cu em meio sulfato segue o modelo de nucleação instantânea, com crescimento tridimensional, sob controle difusional, seguindo o modelo de Scharifker e Hills (*SCHARIFKER e HILLS, 1983*).

O processo de obtenção de multicamadas Co-Cu em diferentes substratos (carbono vítreo, cobre, ITO) utilizando banho único, foi realizado pelo método de pulso eletroquímico (*VALLÉS, 2002*). Observou-se neste estudo que o eletrodepósito de Co-Cu forma uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), além de que o material obtido apresentava magneto resistência gigante tanto em temperatura ambiente quanto em baixa temperatura e que a magneto resistência aumenta de acordo com a diminuição da espessura da camada de cobalto.

## **2.10 Técnicas Eletroquímicas**

### **2.10.1 Técnicas potenciodinâmicas**

A voltametria cíclica ou voltametria de varredura linear de potenciais constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais, ocorrência ou não de reações paralelas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga envolvida no processo e a reprodutibilidade da superfície. Estas características, e a facilidade operacional, fazem da voltametria cíclica uma técnica muito útil em diferentes áreas como a eletroquímica, química inorgânica, bioquímica, entre outras (*BARD e FAULKNER, 2001*).

Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial, conforme visto na Figura 4 a seguir:

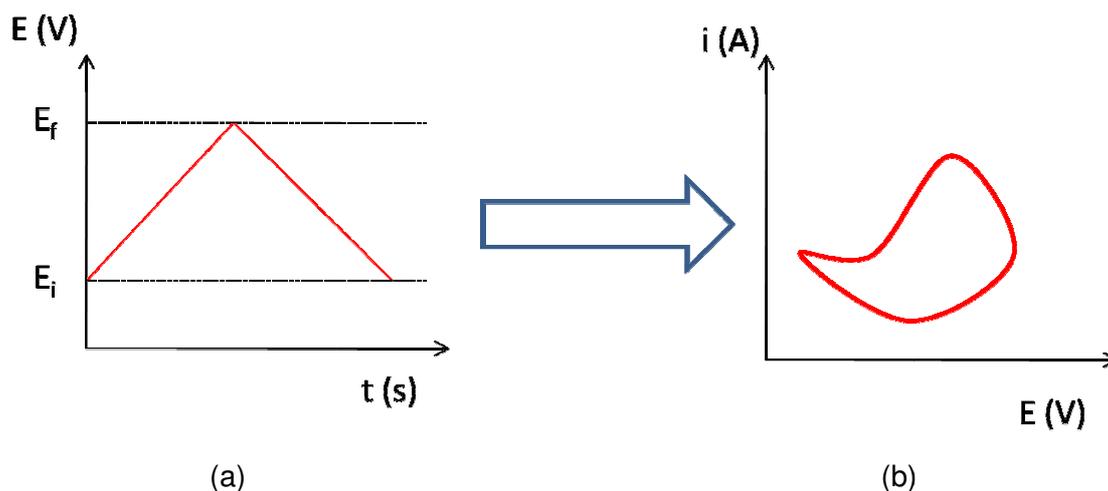


Figura 4: Experimento potenciodinâmico. Em (a), a perturbação do sistema, onde  $E_i$  é o potencial inicial e  $E_f$  o potencial final. Em (b), a resposta do sistema, o voltamograma

Na voltametria cíclica, é usual começar a varredura a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ) e até um potencial final ( $E_f$ ), posteriormente invertendo-se o sentido da varredura até o potencial inicial. A voltametria pode ser iniciada em um potencial onde nenhuma reação ocorre na superfície do eletrodo de trabalho (potencial de repouso ou circuito aberto), até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de variações na superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por modelos cinéticos e termodinâmicos (*BARD e FAULKNER, 2003*).

Considerando uma reação catódica reversível, a relação entre a concentração das espécies oxidadas ( $C_{o(t)}$ ), reduzidas ( $C_{r(t)}$ ) e o potencial em função do tempo pode ser representada pela equação de Nernst (Equação 31)

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (\text{Eq. 31})$$

onde  $E^\circ$  é o potencial padrão da reação a 25° C, R a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T a temperatura em Kelvin, n o número de elétrons e F a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

### 2.10.2 Técnicas potenciostáticas

O método potenciostático consiste na aplicação de valores discretos de potenciais ao potencial de eletrodo e durante um dado intervalo de tempo  $\tau$ , e em cada situação, realiza-se o registro da variação de corrente ( $\Delta i$ ) do processo. Ao experimento potenciostático é dado o nome de cronoamperometria, pelo fato de que os dados são registrados pela variação da corrente em função do tempo (Figura 5). Na eletrodeposição na condição potenciostática nos instantes iniciais do processo, a corrente atinge um valor máximo ( $i_{\text{máx}}$ ), devido à formação dos núcleos e conseqüentemente o aumento da área ativa do eletrodo de trabalho. Após este processo, a densidade de corrente decresce, devido à coalescência dos núcleos de crescimento resultando no encontro das bordas dos mesmos e, conseqüentemente, diminuindo a área eletroativa e a densidade de corrente, sendo estabilizada em um determinado valor limite.

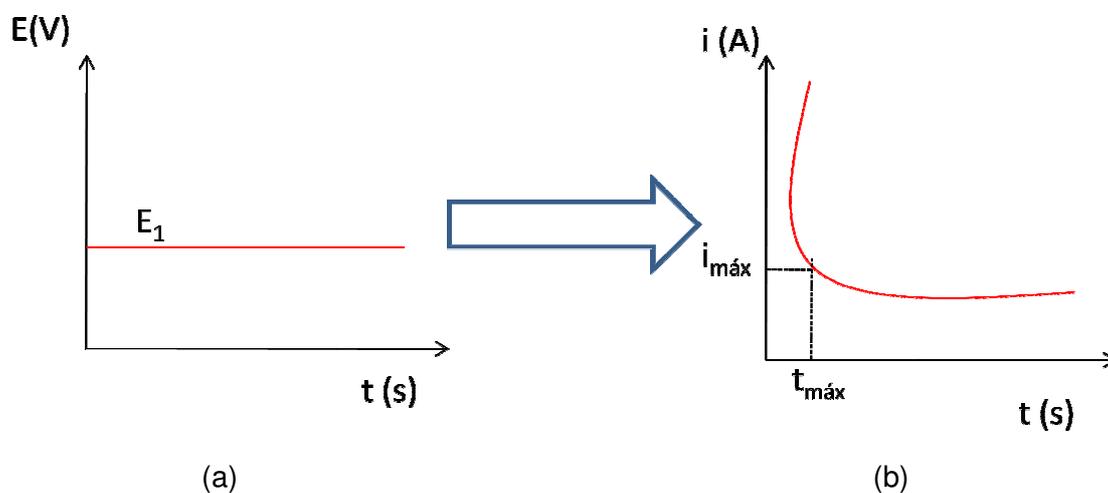


Figura 5: Experimento potenciostático. Em (a) a perturbação do sistema e em (b) a resposta.

O salto potenciostático é uma programação especial do método, onde ocorre a polarização do eletrodo de trabalho em um dado potencial  $E_1$  durante um intervalo de tempo  $t_1$  e, imediatamente, a polarização em um potencial  $E_2$  durante um intervalo de tempo  $t_2$  (Figura 6). Este processo é cíclico, onde os pulsos ou “saltos” de potencial podem ser aplicados de acordo com o resultado

desejado. Este método é particularmente interessante pelo fato de que na sua aplicação não é necessário percorrer todo o intervalo de varredura de potenciais e sim, realizar a alternância entre dois ou mais potenciais desejados. O salto potencioestático é particularmente empregado na eletrodeposição de multicamadas, onde os potenciais de deposição dos metais em questão diferem sensivelmente.

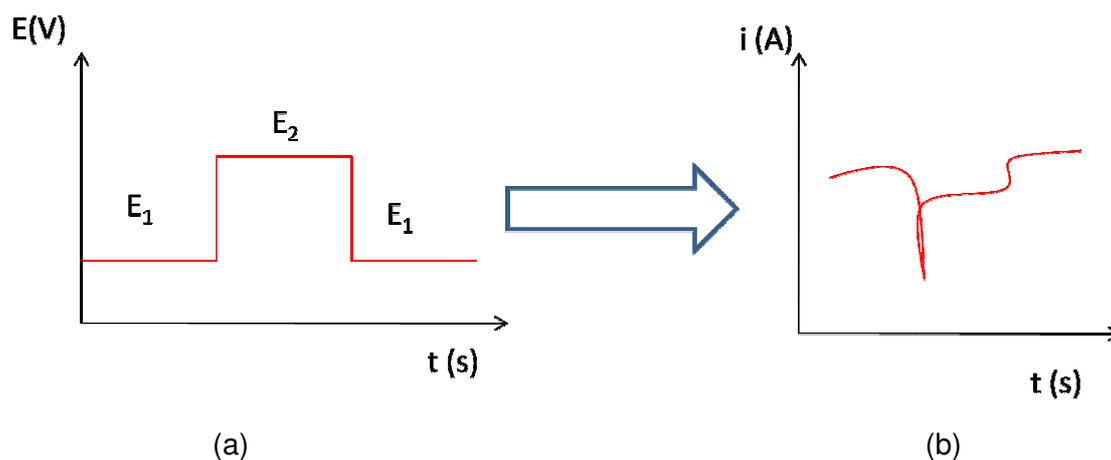


Figura 6: Experimento de pulso ou salto potencioestático. Em (a) a programação e em (b) a resposta.

### 2.10.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)

No estudo de mecanismos de reações eletroquímicas, onde ocorrem modificações na interface eletrodo/solução, a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) é muito utilizada. Esta fornece informações detalhadas sobre o mecanismo de eletrodeposição e dissolução de filmes finos (BARD e FALUKNER, 2001; MATSUSHINA et al, 2007; 2008; PEREIRA et al, 2007).

Esta técnica é baseada no efeito piezoelétrico, que é uma propriedade que alguns materiais, como o quartzo, possuem. Este efeito piezoelétrico pode se apresentar de duas maneiras: direto e inverso.

- i) Efeito piezoelétrico direto: é observado quando os materiais são submetidos a uma deformação mecânica ocasionando um campo elétrico proporcional à pressão aplicada;
- ii) Efeito piezoelétrico inverso: é observado quando é aplicado um campo elétrico sobre o cristal capaz de provocar deformações mecânicas sobre o mesmo.

Se a perturbação elétrica gerada pelo sistema possuir características adequadas de amplitude e frequência, que por sua vez são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, o mesmo oscilará mecanicamente de modo ressonante ou modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicular ao campo elétrico aplicado), como pode ser visto na Figura 7.

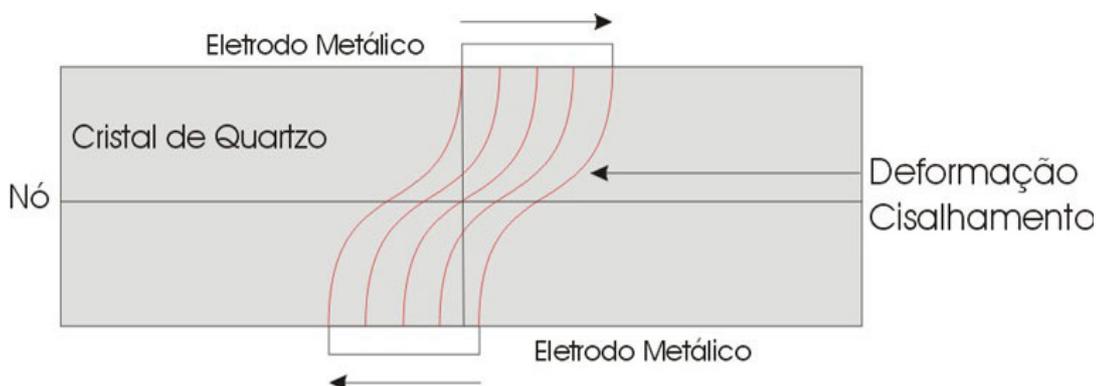


Figura 7: Desenho esquemático de um cristal de quartzo, mostrando o nó da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento. Adaptado de *Matsushina, 2007*

Nos experimentos de MECQ, o eletrodo de trabalho consiste em um cristal de quartzo, que irá sofrer a deformação pela reação eletroquímica, assim como os contatos do eletrodo, feitos de metal nobre e inerte, normalmente ouro ou platina (Figura 8). A este conjunto, é conectada a interface do aparelho.

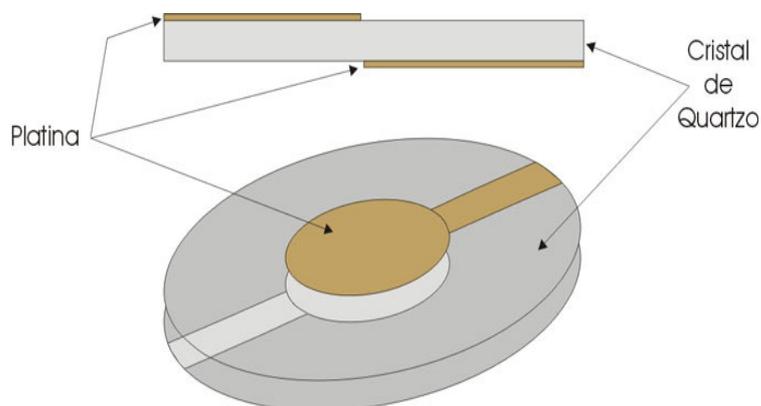


Figura 8: Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo em depósitos de Pt em ambos os lados. Adaptado de *Matsushina, 2007*.

Na célula eletroquímica utilizada para os experimentos de MECQ uma das faces do cristal deve estar em contato com a solução eletrolítica. A partir da aplicação de um sinal de potencial ou corrente, uma reação redox é produzida. Esta reação produzirá variações de massa que serão observadas como variações de frequência da oscilação do cristal através de um freqüencímetro da MECQ. A oscilação do cristal de quartzo é realizada por um circuito oscilador, que através de um circuito eletrônico, faz com que o cristal oscile na frequência fundamental. De acordo com a equação de Sauerbrey, a variação de frequência ( $\Delta f$ ) do cristal de quartzo é correlacionada com a variação de massa ( $\Delta m$ ) e pode ser escrita de acordo com a Equação 32:

$$\Delta f = \left( \frac{2 f_o^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_i \rho_i}} \right) \quad (\text{Eq. 32})$$

onde  $f_o$  é a frequência ressonante do cristal de quartzo,  $A$  é a área ativa,  $\mu$  é o módulo de cisalhamento do quartzo,  $\rho$  é a sua densidade e  $K$  é o coeficiente de sensibilidade da microbalança.

#### 2.10.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste no estudo de interfaces e sistemas por meio da aplicação de um potencial elétrico com uma frequência variável  $f$ , obtendo dados relativos à impedância  $Z$  e assume a forma da Equação 33 a seguir:

$$Z = \frac{V}{i} \quad (\text{Eq. 33})$$

Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional (*BARD e FAULKNER, 2001*).

Na EIE surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase, que consiste na defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado (*KUBOTA et al, 2004*).

A partir destas medidas é possível estudar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão e portadores de carga entre outros (*JIANG e KUCERNAK, 2002*).

O sistema eletroquímico é modelado de acordo com um circuito equivalente da forma capacitador/indutor/resistor e a variação do comportamento em função da frequência está relacionada com processos eletroquímicos.

Uma vez que a corrente da interface eletrodo/solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência  $R_s$ . Por outro lado, a introdução de elementos capacitivos em um circuito representa uma defasagem entre a corrente e o potencial (*KUBOTA et al, 2004*). Para um circuito do tipo R(RC), a impedância apresenta uma componente real (resistiva – Equação 34) e imaginária (capacitiva – Equação 35) (*BARD e FAULKNER, 2001*).

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_\sigma^2 R_\sigma^2} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$Z'' = R_s + \frac{\omega C_\sigma R_p}{1 + \omega^2 C_\sigma^2 R_\sigma^2} \quad (\text{Eq. 35})$$

onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  a resistência à polarização,  $\omega$  é a frequência angular e  $C_\sigma$  a capacitância da dupla camada elétrica.

Conforme é observado nas equações acima, na região de altas frequências, a componente real da impedância tende a  $R_s$  enquanto que nas regiões de baixa frequência tende a  $R_s + R_p$ , podendo relacionar estes dados com processos de eletrodo (como resistência à transferência de carga).

Se a frequência for eliminada das expressões acima, obtém-se a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância (Equação 36).

$$\left( Z' - R_s - \frac{R_p}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (\text{Eq. 36})$$

A representação gráfica de  $Z''$  em função  $Z'$  resulta em um diagrama circular, denominado de diagrama de Nyquist, que fornece informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema (*BARD e FAULKNER, 2001*). Adicionalmente, representações de  $\log |Z|$  (módulo da impedância) e  $\phi$  (ângulo de fase) versus  $\log \omega$  (frequência) –

chamados de Diagramas de Bode, são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIE, sendo complementares às informações do Diagrama de Nyquist.

Nos sistemas que apresentam efeitos de transferência de massa ( $Z_{tm}$ ) a introdução de um elemento denominado "impedância Warburg" é feita com o propósito de simular as características do sistema experimental, tanto em processos que sofrem difusão linear, esférica ou sob convecção forçada (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005). Neste contexto, um grande conjunto de fatores pode influenciar a impedância do sistema, como processos faradaicos, adsorção de espécies eletroativas e não-eletroativas, reações no eletrodo envolvendo a formação de intermediários estáveis e heterogeneidade de superfícies, de forma a proporcionar à EIE um amplo campo de aplicação (KUBOTA *et al*, 2004).

## CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Preparo das soluções de eletrodeposição

As baterias de íon-Li exauridas da marca Kyocera foram manualmente desmontadas, sendo separados os seus constituintes: cátodo, ânodo, separador, invólucro de aço. As Figuras 9 (a), (b) e (c) representam o eletrodo negativo, eletrodo positivo e o invólucro de aço, respectivamente.



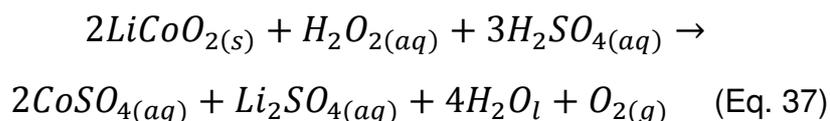
(a)

(b)

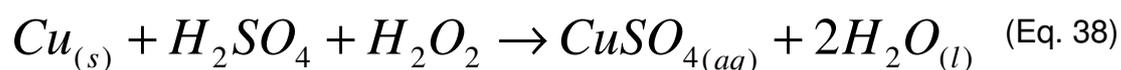
(c)

Figura 9: Eletrodo negativo (a), eletrodo positivo e invólucro de aço das baterias exauridas de íon-Li

O cátodo, formado por  $\text{LiCoO}_2$ , foi seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 24 horas a fim de se garantir a evaporação do agente aglomerante, PVDF, bem como de resquícios de solventes orgânicos presentes no eletrólito. Após este processo, o cátodo foi lavado com água deionizada a  $40^\circ\text{C}$ , para separar o coletor de corrente de alumínio. Após este processo, o material catódico foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas. O material resultante foi dissolvido em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0\text{ mol L}^{-1}$  com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v, em que a adição deste último irá manter o cobalto em solução com carga +2, solúvel em meio aquoso. O sistema foi deixado sob agitação por 2 horas a temperatura constante de  $80^\circ\text{C}$ . A solução final foi filtrada e o material insolúvel, formado pelo aditivo de condução eletrônica (*carbon black*), foi separado da solução final. A reação de dissolução do processo pode ser observada na Equação 37 abaixo:



Já o ânodo foi seco em estufa a 120° C por 24 horas, posteriormente lavado com água deionizada a 40° C. Após este processo, o material anódico formado por carbono foi separado do coletor de corrente de cobre e, posteriormente, este último foi dissolvido em solução de composição igual a de dissolução do cátodo por 1 hora a 60° C sob constante agitação. A utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neste caso é para promover a oxidação do cobre, uma vez que o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por si só não ataca o cobre. A reação de dissolução do processo pode ser observada na Equação 38 abaixo:



Posteriormente, o pH das soluções foi ajustado com pastilhas de KOH até os valores desejados, aumentou-se a força iônica das soluções com adição de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito suporte e, finalmente, as soluções foram tamponadas utilizando H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> com tampão. A Figura 10 representa o fluxograma esquemático do processo de dissolução do eletrodo positivo e a Figura 11 representa a dissolução do eletrodo negativo, bem como do preparo das soluções de eletrodeposição.

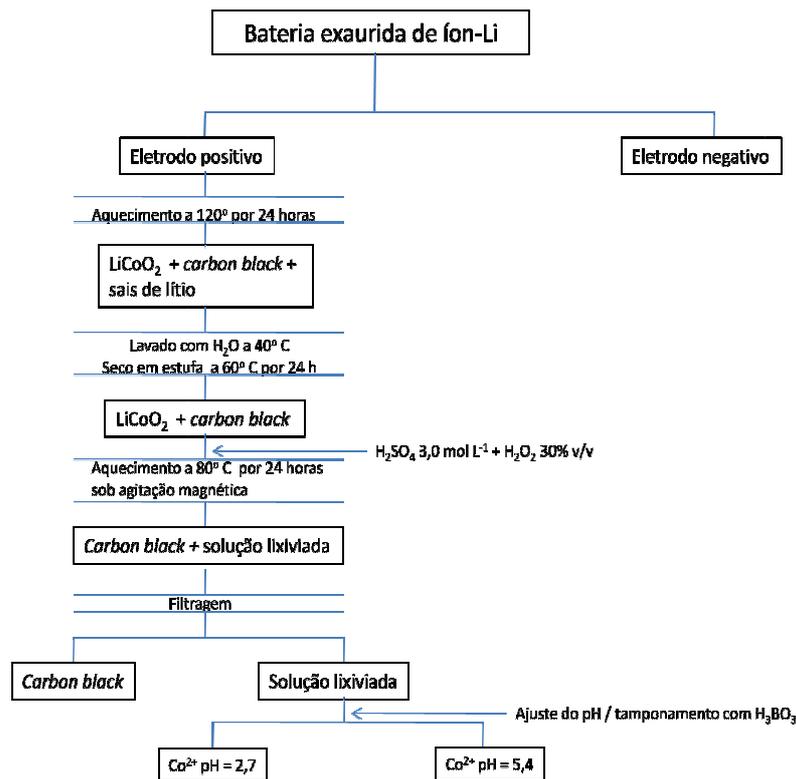


Figura 10: Fluxograma de preparo das soluções de eletrodeposição a partir do eletrodo positivo das baterias de íon-Li.

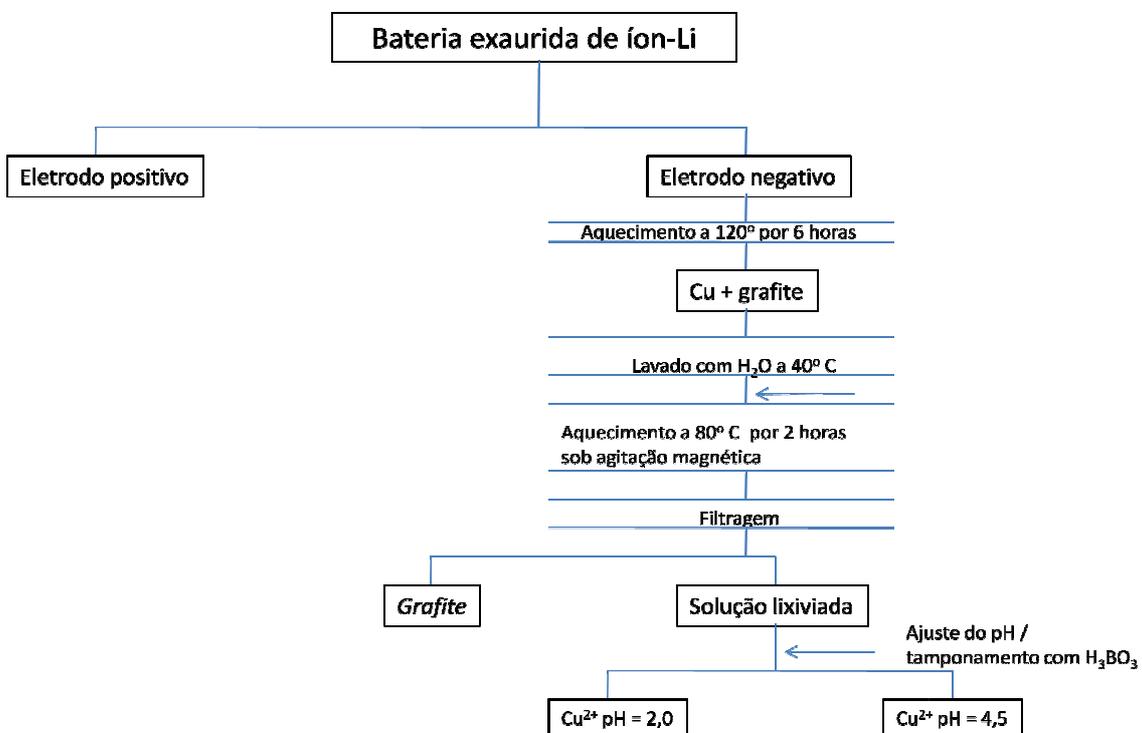


Figura 11: Fluxograma de preparo das soluções de eletrodeposição a partir do eletrodo negativo das baterias de íon-Li.

A concentração de íons cobalto e cobre presentes nas suas respectivas soluções foram determinadas através de Espectroscopia ICP-OES realizadas em equipamento ICP-OES Varian 715-ES, obtendo um valor de  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  para Co, contendo traços de Cu (menor que  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). A solução de cobre apresentou concentração igual a  $0,098 \text{ mol L}^{-1}$ . O limite de detecção do aparelho é igual a  $1,57 \times 10^{-7}$ .

Segundo a literatura pesquisada (*VALLÉS et al, 2000; GAO et al, 2005; ZHU et al, 2007*), a concentração de Cu presente em uma solução de Co deve ser aproximadamente 100 vezes menor, para garantir a eletrodeposição dos dois metais. Com isso, o banho de Co/Cu foi preparado tendo a concentração relativa a cobalto igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e referente a cobre igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3.2 Medidas de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)**

Estas medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) localizado na UFSCar, em São Carlos (SP). Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro com capacidade total de 50,00 mL. O compartimento para o eletrodo de trabalho, que servia como tampa inferior da célula, era constituído de Teflon®. Nesta tampa inferior era inserido o eletrodo de quartzo com contatos de platina, de área igual a  $0,20 \text{ cm}^2$ . A frequência fundamental deste eletrodo era igual a 8,996 MHz (SEIKO). A tampa superior, também constituída de Teflon®, possuía orifícios onde eram inseridos os eletrodos auxiliar (chapa de Pt com área de  $0,50 \text{ cm}^2$ ) e referência (Ag/AgCl/KCl saturado). A Figura 12 abaixo mostra a representação esquemática da célula:

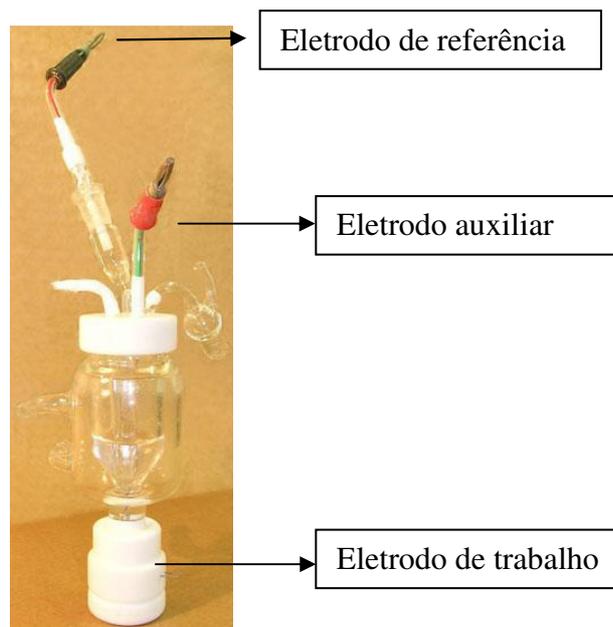


Figura 12: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada no experimento de MECQ

Antes de serem iniciados os experimentos de MECQ, o eletrodo de Pt era submetido a uma limpeza, inicialmente com solução sulfonítrica por alguns segundos, para serem retiradas as camadas mais espessas de material depositado. Posteriormente, procedia-se a limpeza eletroquímica, que consistia em vários ciclos potenciodinâmicos partindo-se de  $-0,250\text{ V}$  até o potencial de inversão em  $1,30\text{ V}$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  com diferentes velocidades de varredura. O perfil do eletrodo de Pt limpo é apresentado na Figura 13 abaixo:

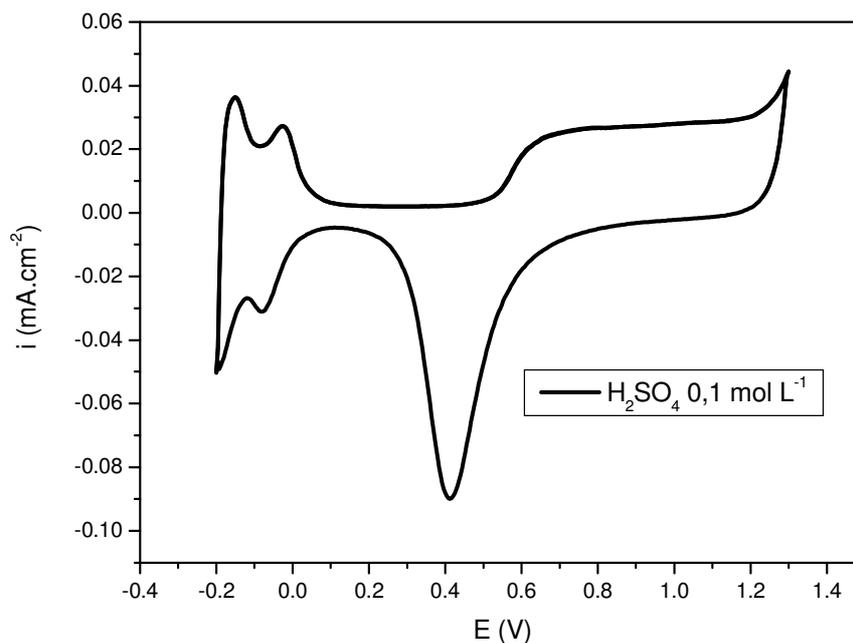


Figura 13: Voltamograma típico do comportamento do eletrodo de Pt em meio ácido,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A aquisição dos dados foi realizada em um potenciostato/galvanostato EG & G PAR 263A acoplado com freqüencímetro SEIKO QC A917, sendo gerenciados pelo software de aquisição de dados M270. O coeficiente de sensibilidade, calculado pela equação de Sauerbrey, era igual a  $858 \mu\text{g Hz}^{-1}$ . A Figura 3.4 apresenta o arranjo experimental utilizado:

### 3.3 Eletrodos

#### 3.3.1 Eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho utilizados foram:

- 1) Eletrodo de carbono vítreo (CV): com área geométrica igual a  $0,125 \text{ cm}^2$ . O polimento do eletrodo foi realizado com dispersão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $0,3 \mu\text{m}$  sobre uma superfície de feltro. Após o polimento, o eletrodo era lavado com água deionizada e com acetona, a fim de garantir a completa dissolução de possíveis contaminantes orgânicos. A Figura 14 (a) apresenta o ECV utilizado;

- 2) Eletrodo de disco de platina (Pt), com área geométrica igual a  $0,07 \text{ cm}^2$ . O eletrodo era limpo com imersão em solução sulfonítrica e posteriormente submetido a vários ciclos potenciodinâmicos, até obtenção do perfil característico da platina em meio ácido, conforme procedimento semelhante no experimento de MEQC. A Figura 14 (b) mostra o EPt utilizado;
- 3) Eletrodo de alumínio (Al), com área geométrica igual a  $0,20 \text{ cm}^2$  (MERCK 99,0% de Al). O eletrodo era polido com lixa d'água número 600 e posteriormente lavado com água deionizada. O EAl utilizado é observado na Figura 14 (c):

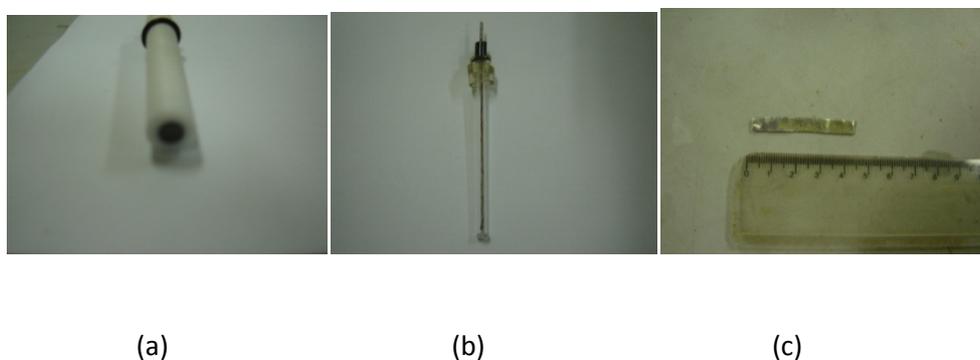


Figura 14: Eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos eletroquímicos. (a) carbono vítreo, (b) platina e (c) alumínio

### 3.3.2 Eletrodo auxiliar

O eletrodo auxiliar utilizado neste trabalho era constituído de grafite, com área geométrica de  $2,50 \text{ cm}^2$ , sendo a outra face do eletrodo isolada com resina epóxi (Araldite). O contato elétrico foi feito utilizando fio de cobre. Esta área muito maior que o eletrodo de trabalho garante que o campo elétrico entre os dois eletrodos permaneça constante e o material constituinte (grafite) faz com que este eletrodo não tenha participação ativa nas reações eletroquímicas estudadas.

### 3.3.3 Eletrodo de referência

Neste trabalho foi utilizado como eletrodo de referência o Ag/AgCl/KCl saturado, com  $E = +0,222 \text{ V}$ . Como todo eletrodo de referência, este não é

polarizável nas faixas de potencial trabalhadas, sendo também inerte no meio de estudo. Para minimizar o efeito da queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, o eletrodo de referência era inserido em um compartimento vítreo com a ponta constituída de uma membrana porosa, chamado de Capilar de Luggin. Neste capilar é inserida solução saturada de KCl.

### 3.4 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada neste trabalho foi célula de vidro Pyrex®, com saída e entrada de líquido para controle de temperatura e capacidade de 70,00 mL. A Figura 15 mostra a célula utilizada:



Figura 15: Célula eletroquímica utilizada para os experimentos

### 3.5 Impedância eletroquímica de Cu, Co, eletrodepósitos Co-Cu e multicamadas Co/Cu.

A impedância eletroquímica dos depósitos formados foi realizada em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100 acoplado com módulo de impedância. A amplitude de sinal utilizada foi igual a  $\pm 10$  mV a partir do potencial de repouso do sistema, varrendo-se na escala de freqüência de 1,00

MHz até 0,10 mHz, com 50 pontos por análise. O tempo de espera para estabilização do potencial de repouso foi igual a 600,00 segundos. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o programa FRA da AUTOLAB para serem realizadas as simulações de circuitos equivalentes. Todos os experimentos foram realizados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para minimizar os interferentes das soluções de deposição. Todos os experimentos de impedância eletroquímica foram realizados a 25° C.

### **3.6 Eletrodeposição e eletrodissolução de Cu, eletrodepósitos Co-Cu, multicamadas Co/Cu.**

Todas as eletrodeposições foram realizadas com potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100, com software de aquisição de dados GPES. Todos os experimentos foram realizados em temperatura de 25° C.

A eletrodeposição potenciostática de cobre foi realizada com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$  mol  $\text{L}^{-1}$ , com os potenciais de deposição iguais a -0,30 e -0,20 V por tempos variáveis, até se obter as densidades de carga iguais a 3,00  $\text{C.cm}^{-2}$  e 5,00  $\text{C.cm}^{-2}$ . A eletrodissolução potenciodinâmica foi realizada em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , partindo do potencial de repouso do sistema (0,01 V) até o potencial final de 1,20 V, com velocidade de varredura igual a 10  $\text{mV s}^{-1}$ .

Os depósitos multicamadas Co/Cu foram eletrodepositados por meio da técnica de salto de potencial, ou pulso potenciostático. Esta consistia de, alternadamente, serem depositadas camadas de Co e Cu, aplicando-se os potenciais de -1,0 V e -0,3 V, relacionados com a deposição destes metais, respectivamente. Os tempos de deposição de cada camada eram da ordem de 10 segundos para cada camada. A varredura linear de dissolução foi realizada em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , partindo-se do potencial de repouso do sistema (-0,600 V) até 1,2 V, com  $v = 10$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Os eletrodepósitos Co-Cu foram depositados potenciostaticamente com tempo igual a 30 s utilizando os potenciais de deposição iguais a -1,1 V, -1,0 V e -0,9 V e dissolvidas potenciodinamicamente em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com varredura linear de -0,600 V a 1,2 V, com  $v = 10$   $\text{mV s}^{-1}$ . A solução foi previamente purgada com fluxo de nitrogênio por 30 minutos.

A Figura 16 abaixo é o aparelho AUTOLAB PGSTAT 100 utilizado nos experimentos de impedância eletroquímica, eletrodeposição e eletrodissolução realizados.

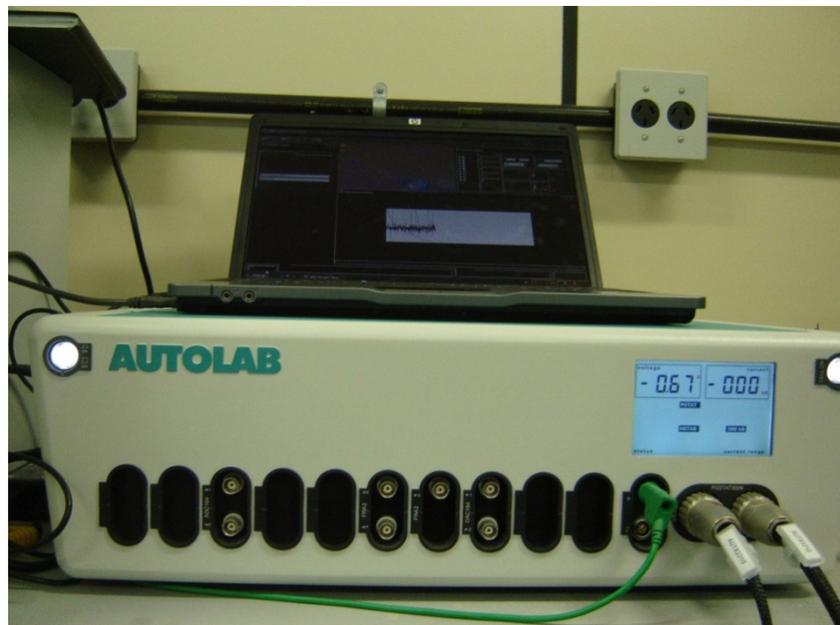


Figura 16: Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100 utilizado nos experimentos eletroquímicos

### 3.7 Análises de DRX, MEV e EDS

Todas as amostras foram analisadas em um difratômetro Shimadzu XRD 7000 à temperatura ambiente, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , 40,0 kV e 30,0 mA numa velocidade de  $2^\circ\text{min}^{-1}$  e fendas de  $0,50^\circ$ ,  $0,50^\circ$  e 0,30 mm para saída, recepção e divergência, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta = 1,40\text{-}50,0^\circ$ .

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio JEOL, modelo 6360LV. As amostras foram previamente recobertas com carbono em um vaporizador Bal-Tec modelo MED020. As medidas de espectroscopia dispersiva em energia (EDS) foram realizadas no espectrômetro Noran System Six, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

### 3.8 Análises por ICP-OES

As análises por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foram realizadas em equipamento ICP-OES Varian 715-ES (Figura 17).



(a)

(b)

Figura 17: ICP-OES utilizado no trabalho. Em (a) vista frontal e em (b) vista lateral do aparelho.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4-A.1: Eletrodeposição de Cobre sobre substrato de Pt.

#### 4-A.1.1 Medidas potenciodinâmicas, potenciostáticas e Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

A Figura 18 a seguir representa o voltamograma para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 2,0$  com velocidade de varredura igual a  $20,0 \text{ mV s}^{-1}$  sobre substrato de Pt. Após o potencial aplicado de  $-0,3 \text{ V}$ , a densidade de corrente permanece constante até atingir o potencial de  $-0,50 \text{ V}$  (I). Esta não dependência entre a corrente e o potencial observado na Figura 1 pode ser atribuída a um processo controlado por difusão ou pela formação de óxido de cobre. Para o processo de dissolução, na faixa entre  $0,60$  e  $0,80 \text{ V}$ , existem dois picos atribuídos à formação de um intermediário  $\text{Cu}^+$  e, em seguida, a formação do óxido de cobre.

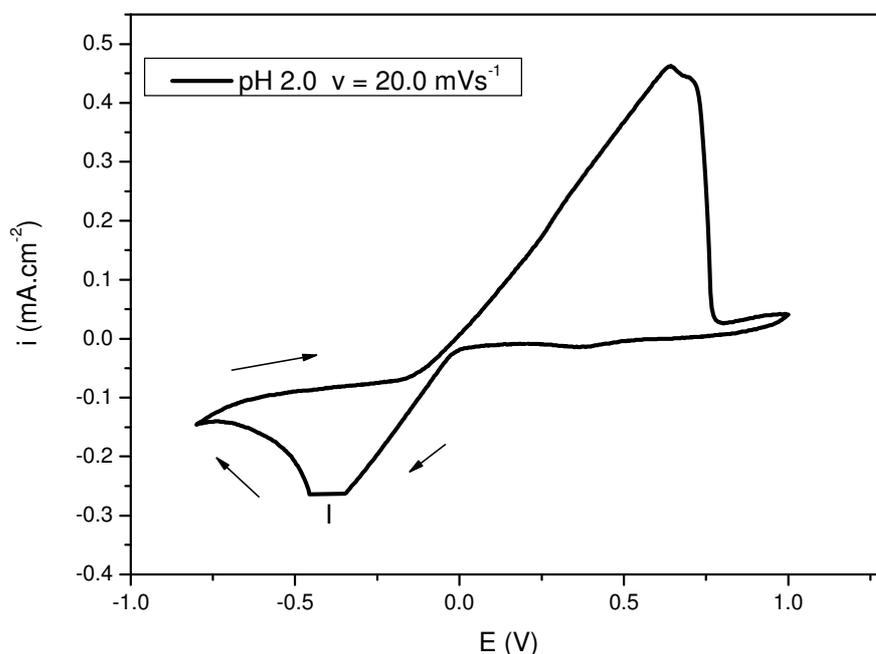


Figura 18: Voltametria cíclica para a solução de cobre de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$  com velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de  $\text{Ag/AgCl/KCl}$  saturado.

O voltamograma obtido para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 4,5$  (Figura 19) apresenta um comportamento similar. Neste caso, dois picos podem ser observado em  $-0,40$  (I) e  $-0,50$  V (II), devidos à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  e, então, a cobre metálico. Em potenciais de  $-0,50$  a  $-0,75$  V, a densidade de corrente permanece constante. Este comportamento pode ser novamente, atribuído ao processo controlado por difusão ou pela formação da camada de óxido de cobre. Na região anódica, existem dois picos de dissolução. Relativos a um processo em duas etapas para a dissolução do eletrodepósito de cobre, conforme as Equações 38 e 39.

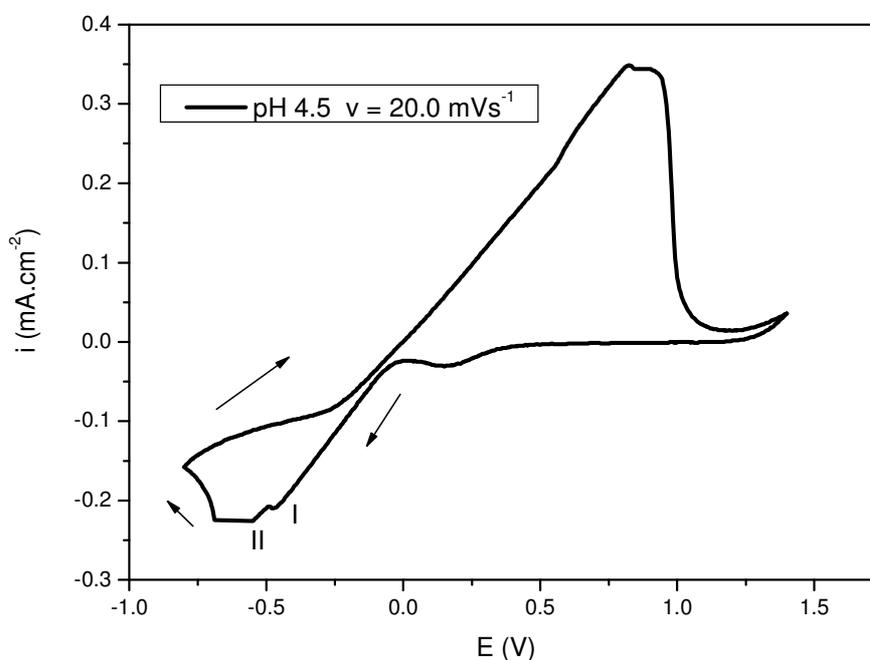


Figura 19: Voltametria cíclica para a solução de cobre de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,5$  com velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  saturado.

Para o estudo do mecanismo de eletrodeposição de cobre, experimentos potencioestáticos e de MECQ foram realizados. As Figuras 20 ( $\text{pH} = 2,0$ ) e 21 ( $\text{pH} = 4,5$ ) apresentam os cronoamperogramas típicos para a eletrodeposição de cobre. O transiente de corrente é associado à reação de desprendimento de hidrogênio e a nucleação de sítios ativos de cobre. A densidade de corrente diminui devido ao aumento da área (B e C).

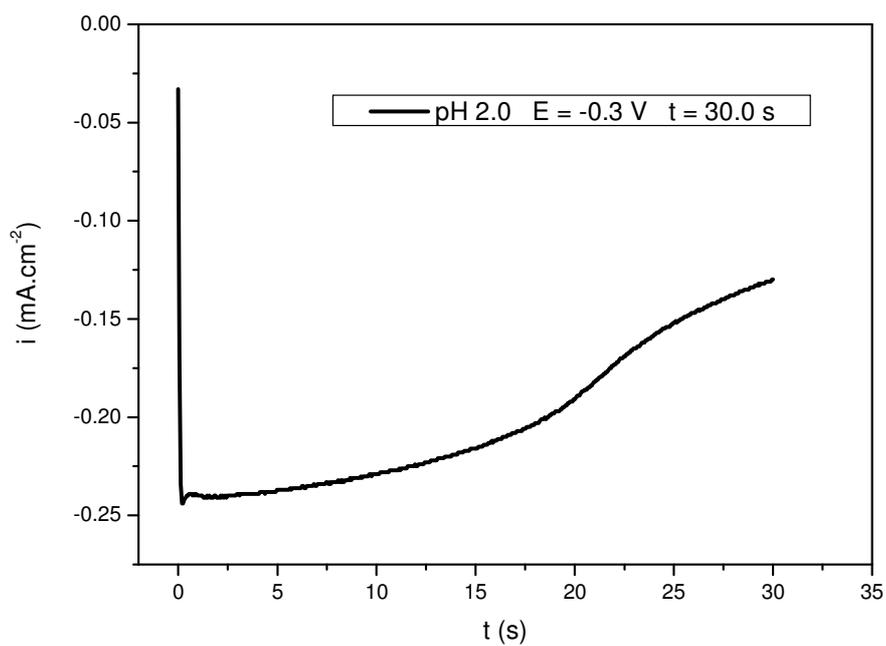


Figura 20: Cronoamperograma da eletrodeposição de cobre sobre substrato de Pt em pH = 2,0, tempo de deposição igual a 30,0 s.

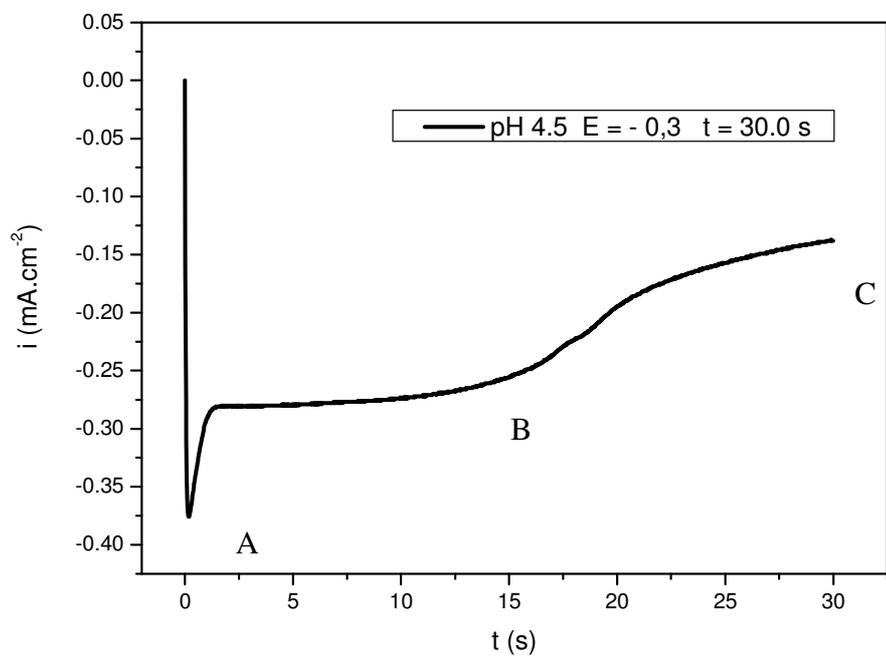


Figura 21: Cronoamperograma da eletrodeposição de cobre sobre substrato de Pt em pH = 4,5, tempo de deposição igual a 30,0 s.

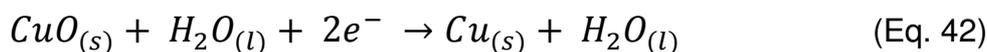
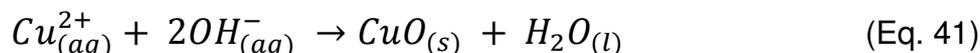
A variação de  $m/z$  em função do tempo de eletrodeposição em  $\text{pH} = 2,0$  (Figura 22) e em  $\text{pH} = 4,5$  (Figura 23) são apresentados. Neste caso, é observada a presença da espécie  $\text{Cu}^+$  ( $m/z = 63,03 \text{ g mol}^{-1}$ ) nos estágios iniciais de deposição.

O processo de eletrodeposição de cobre pode ser analisado em diferentes estágios. No início da deposição, o mecanismo de redução dos íons cobre é representado pelas Equações 38 e 39 a seguir:



Com o avanço da deposição, é observado um valor de  $m/z = 39,05 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 23) e  $m/z = 39,55 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 25), respectivamente. Isto é um indicativo da presença de  $\text{CuO}$ , próximo do valor teórico para esta espécie ( $m/z = 39,75 \text{ g mol}^{-1}$ ), conforme a Equação 41.

As Equações 26, 27 e 28 descrevem a eletrodeposição através da formação de um intermediário de óxido de cobre.



Como observado pelas Figuras 24 e 25, a eletrodeposição de cobre se processa com valores de  $m/z$  tendendo a  $36,00 \text{ g mol}^{-1}$ . Este resultado é um indicativo de que a deposição ocorre de acordo com o mecanismo de deposição direta de cobre metálico, como descrito pela Equação 20 e, com o aumento do  $\text{pH}$  da interface, ocorre redução da camada de  $\text{CuO}$  formada.

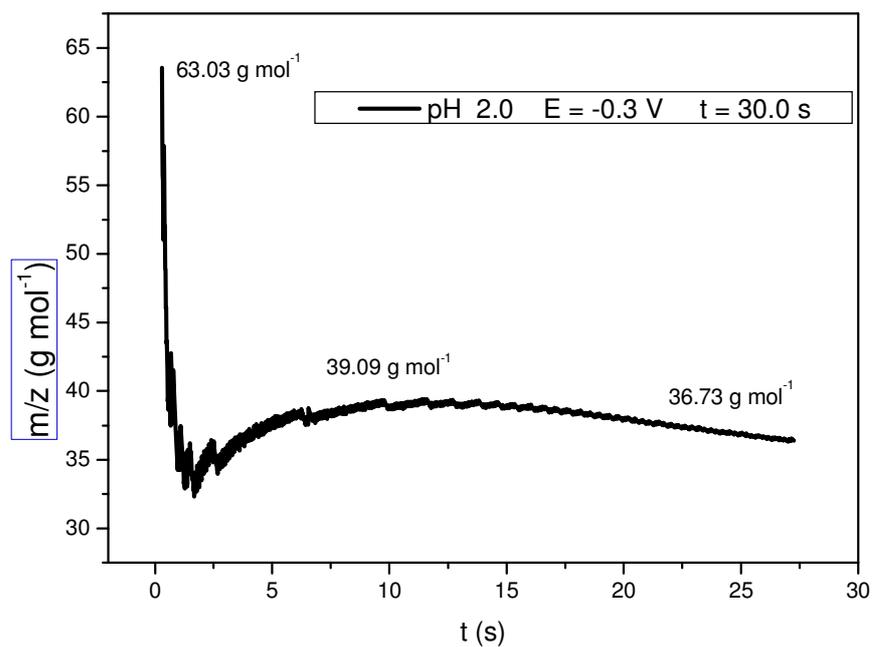


Figura 4: Variação de  $m/z$  em função do tempo para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 2,0$  sobre substrato de Pt.

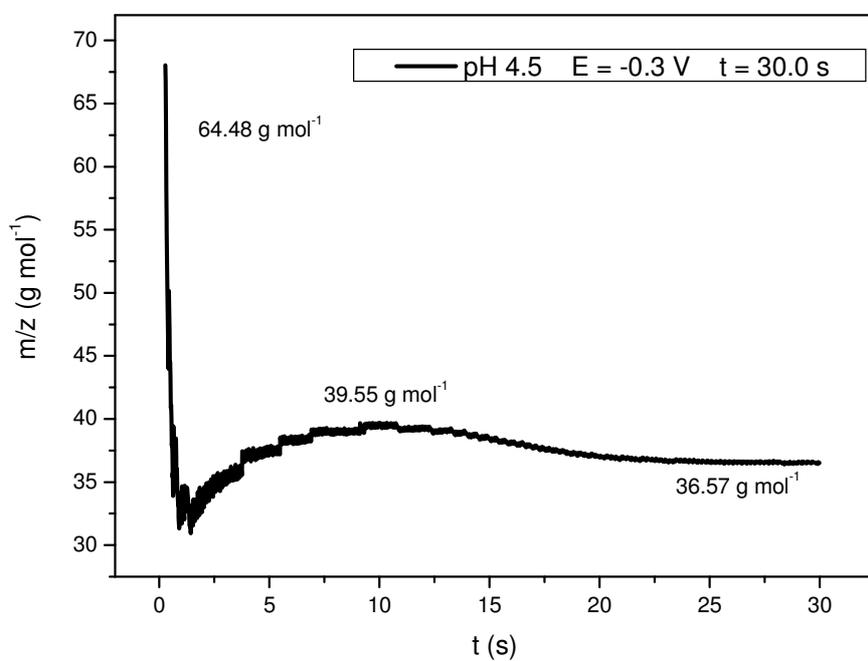


Figura 25: Variação de  $m/z$  em função do tempo para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 4,5$  sobre substrato de Pt.

A deposição direta que está relacionada com a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para Cu, representada pela Equação 20 ocorre simultaneamente com a deposição de óxido de cobre.

As Figuras 26 (pH = 2,0) e 27 (pH = 4,5) representam a variação de m/z vs. tempo de dissolução com  $E = +1,00$  V. Na Figura 26, nos estágios iniciais é encontrado um valor de  $m/z = 64,34 \text{ g mol}^{-1}$ , rapidamente diminuindo a  $m/z = 0,57 \text{ g mol}^{-1}$ . Este resultado indica que a dissolução de cobre metálico ocorre com a formação de um intermediário de  $\text{Cu}^+$ . De acordo com os resultados de m/z obtidos, pode-se constatar que a presença do intermediário  $\text{Cu}^+$  é rápida, levando à dissolução direta, conforme visto na literatura (SILVA *et al*, 2008; HARRINGTON *et al*, 2004; KÁLMAN *et al*, 2005).

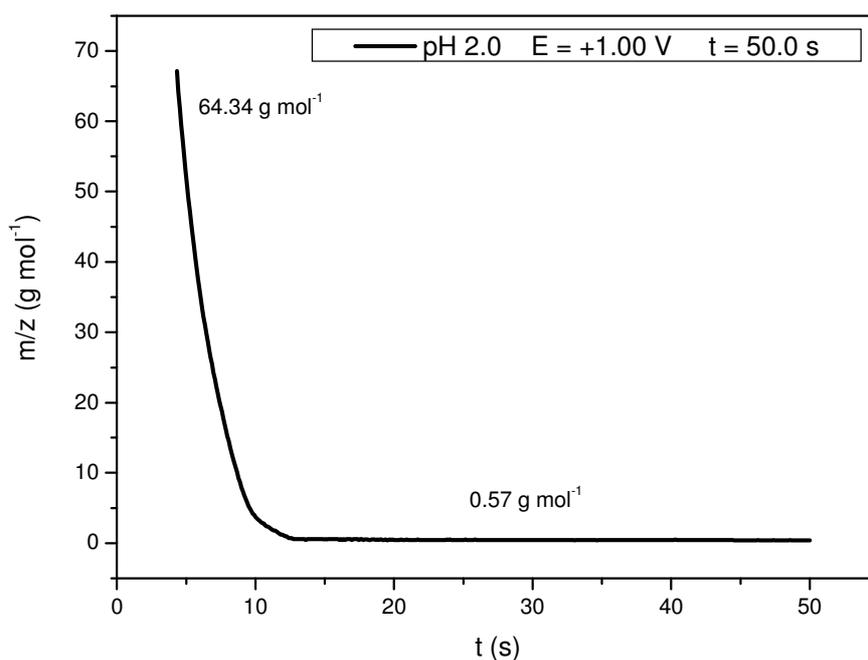


Figura 5: Variação de m/z em função do tempo para a dissolução de cobre em pH = 2,0 sobre substrato de Pt.

Na Figura 27, nos estágios iniciais é encontrado um valor de  $m/z = 61,67 \text{ g mol}^{-1}$ , decrescendo durante a eletrodissolução para  $27,25 \text{ g mol}^{-1}$  no final do processo. É observado que o depósito de cobre não é totalmente dissolvido.

Com este resultado, pode-se constatar que a camada de óxido de cobre formada em  $\text{pH} = 4,5$  apresenta um comportamento mais resistivo do que aquela formada em  $\text{pH} = 2,0$ . Os valores experimentais de  $m/z$  são menores do que os teóricos devido à presença da reação de desprendimento de oxigênio, que diminui a eficiência do processo de eletrodissolução.

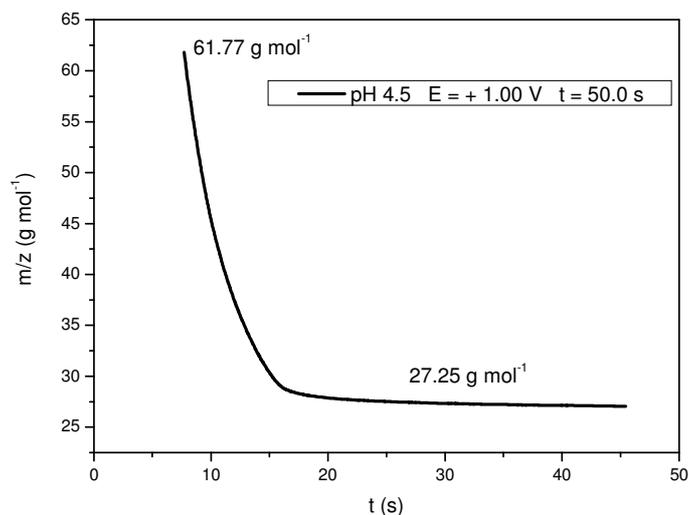


Figura 6: Variação de  $m/z$  em função do tempo para a dissolução de cobre em  $\text{pH} = 4,5$  sobre substrato de Pt.

#### 4-A.1.2 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 28 representa-se o diagrama de Nyquist para o experimento de EIE para a eletrodeposição de cobre realizada em  $\text{pH} = 2,0$  sobre substrato de Pt com área geométrica igual a  $0,07 \text{ cm}^2$ . O potencial de circuito aberto do sistema ( $E_{ca}$ ) em que o experimento foi realizado era igual a  $+0,022 \text{ V}$ . O resultado apresenta, primeiramente, um semi-círculo e uma diagonal a  $45^\circ$  que pode ser relacionada com um processo típico de Warburg.

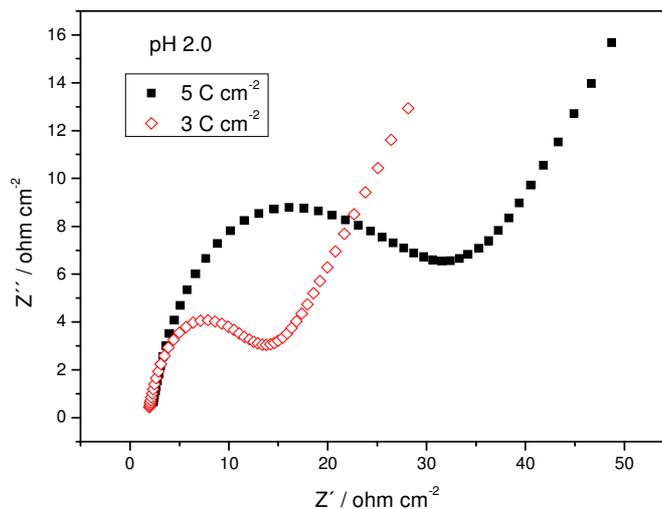


Figura 7: Diagrama de Nyquist para a eletrodeposição de cobre em  $E_{ca} = 0,022 \text{ V}$  com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de frequência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07 \text{ cm}^2$ ) em pH = 2,0.

A Figura 29 que representa o diagrama de Bode em ambas as condições de pH, onde é possível visualizar que o ângulo de fase independe da frequência (entre 1Hz e 10 Hz).

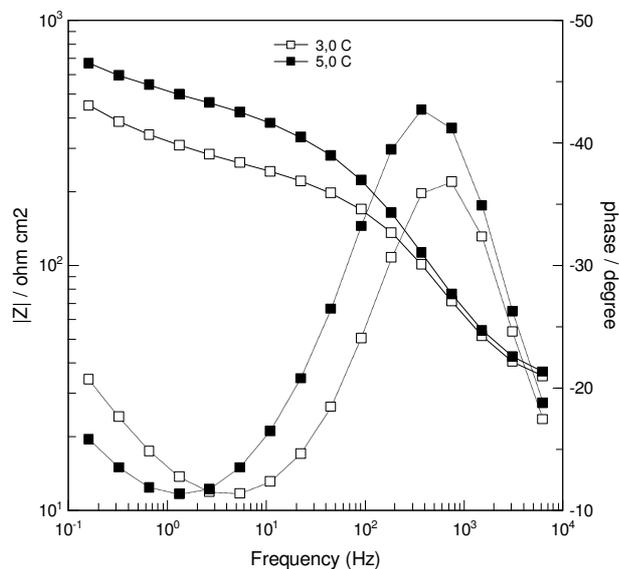


Figura 8: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de cobre em  $E_{ca} = 0,022 \text{ V}$  com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de frequência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07 \text{ cm}^2$ ) em pH = 2,0.

Neste caso, com a simulação do circuito equivalente realizada no software FRA (Figura 30), o circuito equivalente apresentou a forma  $R_s(R_pQ)W$ , onde  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à polarização da interface eletrodo/solução,  $W$  é a impedância de Warburg e  $Q$  é o elemento de fase constante. Este elemento de fase constante ocorre quando o ângulo de fase é independente da frequência (*BARD e FAULKNER, 2001*). A primeira parte ( $RQ$ ) está relacionada com a eletrodeposição irregular de cobre, onde o elemento de fase constante está presente. Este processo ocorre pela mudança na superfície do eletrodo, onde os núcleos são formados e o depósito não é homogêneo. O elemento difusional de  $W$  representa a difusão dos íons  $H^+$  do eletrólito para os poros da interface cobre metálico/óxido de cobre (*VALLÉS et al, 2002; GABÁS et al, 2007*). Com o aumento da densidade de carga, ocorre um aumento dos parâmetros de EIE.

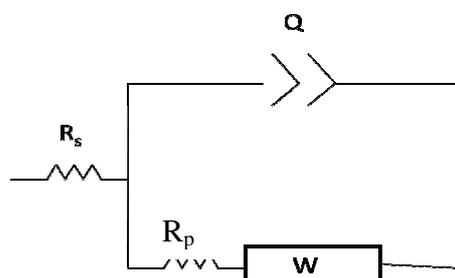


Figura 30: Circuito equivalente encontrado na simulação realizada para a eletrodeposição de cobre com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de frequência de 1,0 MHz até 0,1 MHz em substrato de Pt (0,07 cm<sup>2</sup>) em pH = 2,0 e pH = 4,5.

Na Tabela 1 abaixo estão os resultados da simulação do circuito equivalente e a porcentagem de erro associada com a eletrodeposição de cobre em pH 2,0:

**Tabela 1: Paramêtros de EIE para a eletrodeposição de cobre em pH = 2,0.**

Elemento	3.0 C cm <sup>-2</sup>		5.0 C cm <sup>-2</sup>	
	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)
R <sub>s</sub> (Ω)	1.824	6.0345	1.909	6.483
R <sub>p</sub> (Ω)	12.3	6.08549	23.89	10.512
Q (μF) <sup>n</sup>	0.0003939	11.191	0.0004506	12.109
n	0.78345	2.7739	0.75367	3.7011
W <sub>o</sub> -R	29.98	12.1439	42.15	7.1329

A Figura 31 representa o diagrama de Nyquist para a eletrodeposição de cobre em pH = 4,5. O E<sub>ca</sub> foi igual a 0,019 V. No diagrama de Nyquist também visualiza-se, um semi-círculo e uma diagonal a 45° que pode ser relacionada com um processo típico de Warburg. Neste caso, o processo de difusão dos íons H<sup>+</sup> do eletrólito para o eletrodo de cobre/CuO. Este resultado é mais um indicativo da presença de CuO e do mecanismo de deposição simultânea entre a deposição direta e a redução do óxido de cobre, conforme discutido nas medidas de MECQ.

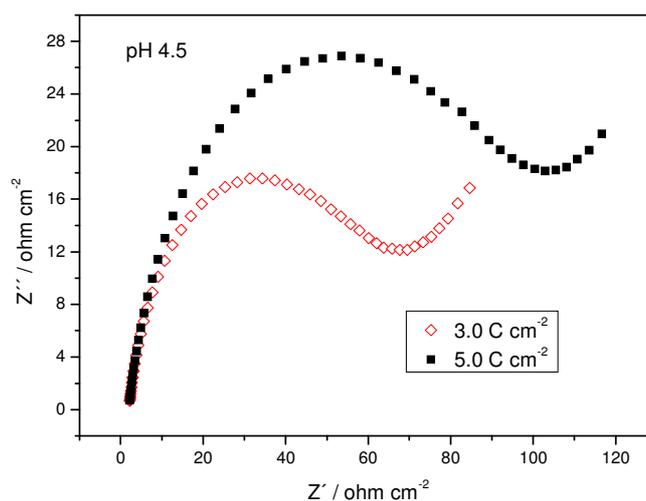


Figura 31: Gráfico de Nyquist para a eletrodeposição de cobre em E<sub>ca</sub> = 0,019 V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de freqüência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt (0,07 cm<sup>2</sup>) em pH = 4,5.

A Figura 32 representa o diagrama de Bode para a condição de pH = 4,5, onde é possível visualizar que o ângulo de fase independe da frequência e que o log Z não é constante entre 0,1 Hz e 1,0 Hz. Esse comportamento pode ser atribuído a presença de um elemento de fase constante (Q). Foi, então feita a simulação do circuito equivalente no software FRA, o circuito apresentou a forma  $R_s(R_pQ)W$  semelhante ao que foi encontrado na Figura 30.

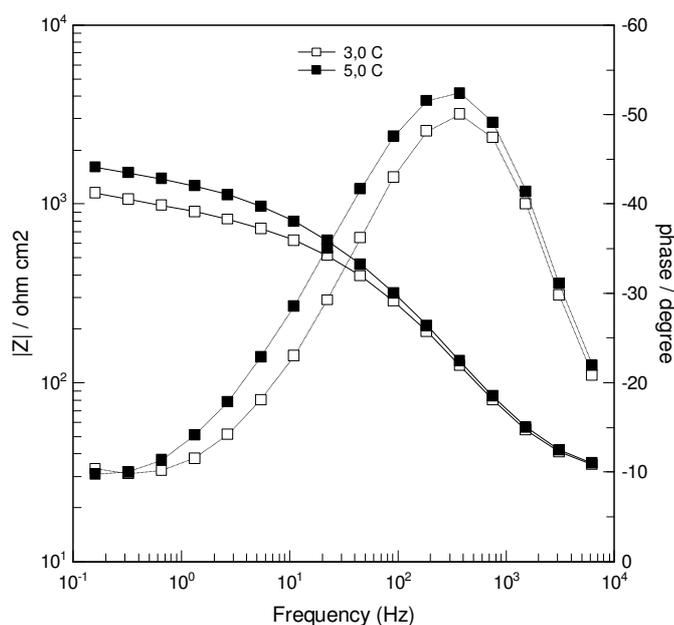


Figura 9: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de cobre em  $E_{ca} = 0,019$  V com amplitude de sinal igual a 10 mV e faixa de frequência de 1,0 MHz até 0,1 mHz em substrato de Pt ( $0,07$  cm<sup>2</sup>) em pH = 4,5.

Na Tabela 2 estão os parâmetros de impedância para o experimento realizado. Neste caso valor de  $n$  em  $3,0$  C cm<sup>-2</sup> (0,6787) e  $5,0$  C cm<sup>-2</sup> (0,65473) se aproximam do valor ideal do processo difusional ( $n = 0,5$ ) (KÁLMAN *et al*, 2005). É observado também que com o aumento da densidade de carga, ocorre a diminuição da resistência do eletrodepósito, diferentemente do que ocorre em pH = 2,0.

**Tabela 2: Parâmetros de EIE para a eletrodeposição de cobre em pH = 2,0.**

Elemento	3.0 C cm <sup>-2</sup>		5.0 C cm <sup>-2</sup>	
	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)
R <sub>s</sub> (Ω)	1.555	8.4116	1.554	8.825
R <sub>p</sub> (Ω)	104.3	3.0929	60.25	3.120
Q (μF) <sup>n</sup>	0.0006097	9.4014	0.0008372	11.278
n	0.6787	2.0332	0.65473	2.5131
W <sub>o</sub> -R	31.15	3.212	45.12	7.996

#### 4-A.2: Eletrodeposição de Cobre sobre substrato de Al.

Com o objetivo de se estudar o mecanismo de nucleação para a eletrodeposição de cobre, foram utilizados os modelos de Scharifker e Hills (*SCHARIFKER e HILLS, 1983*). As equações decorrentes dos modelos são apresentadas pela Equação 29 (nucleação instantânea) e pela Equação 30 (nucleação progressiva).

$$\frac{i^2}{i_{máx}^2} = 1,9542 \left( \frac{t_{máx}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1,2564 \frac{t}{t_{máx}} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\frac{i^2}{i_{máx}^2} = 1,2254 \left( \frac{t_{máx}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2,3367 \frac{t^2}{t_{máx}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq. 30})$$

Na Figura 33 estão representados os modelos de nucleação aplicados para ambas as condições de pH sob condição potencioestática em E = -0,30 V.

Em pH 2,0 o mecanismo de nucleação instantânea é observado. Neste caso, o crescimento dos núcleos é simultâneo ao mecanismo de nucleação,

levando à formação de grandes quantidades de pequenos núcleos. Em pH 4,5 a deposição tende a nucleação progressiva, com núcleos grandes e com crescimento tridimensional.

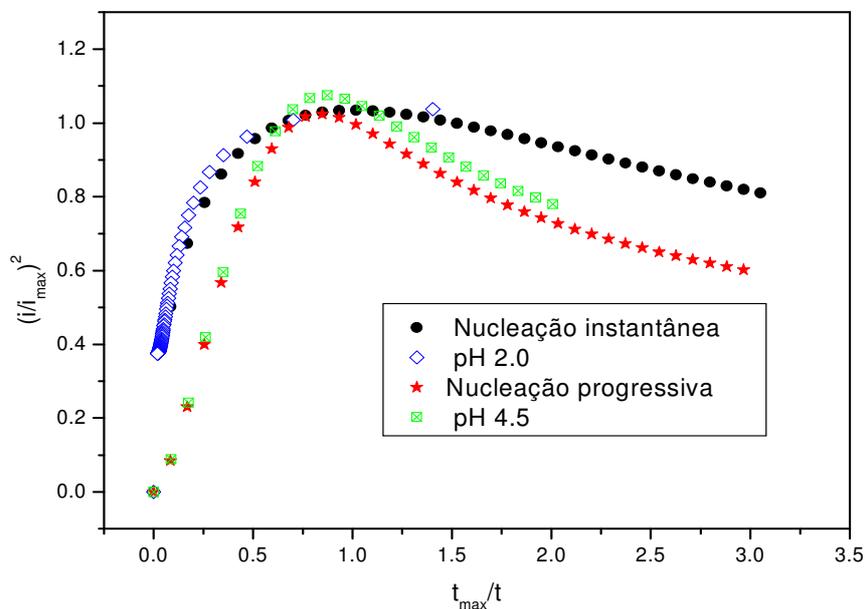


Figura 33: Modelos de nucleação aplicados a eletrodeposição de cobre.

A eficiência de carga de eletrodeposição de cobre foi estudada sobre substrato de alumínio, em uma faixa de 1,00 a 10,0 C cm<sup>-2</sup> e apresentada na Figura 34. Para valor de pH igual a 2,0, a eficiência de carga inicia com valor de 92,10% e atinge máximos de 98,27% e 98,13% para 3,0 e 5,0 C cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Com o aumento da densidade de carga, a eficiência de deposição decresce. Isto também é observado em pH 4,5, em que a eficiência apresenta máximo de 99,28% e 99,41% para 3,0 e 5,0 C cm<sup>-2</sup> respectivamente. Os valores médios de eficiência de carga é igual a 86,53% para pH 4,5 e 91,77% para pH 2,0.

A diminuição da eficiência de carga com o aumento da densidade de carga ocorre devido a perda parcial da aderência do depósito, o decréscimo da concentração de íons cobre na solução e o aumento da contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio. Os valores de  $q$  iguais a 3,0 e 5,0 C cm<sup>-2</sup> são a condição otimizada deste processo de eletrodeposição e as amostras

preparadas para as medidas de caracterização morfológica seguiram esses valores.

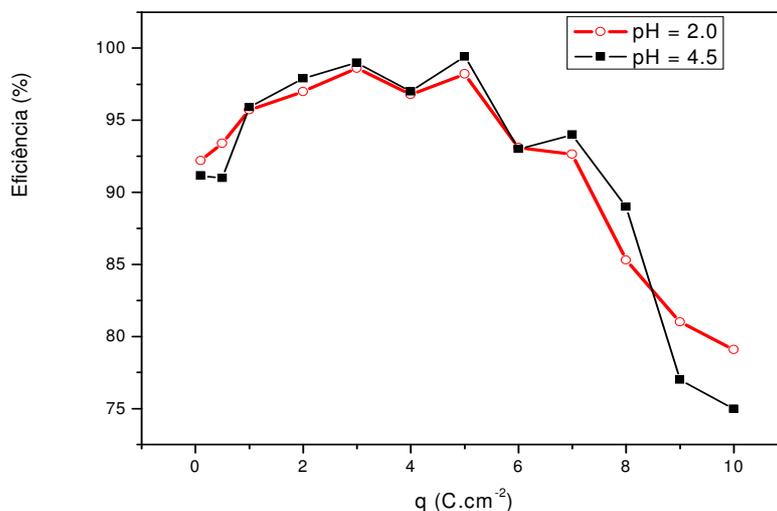


Figura 10: Eficiência de carga de deposição de cobre em função da densidade de carga aplicada.

Um dos mais importantes parâmetros eletroquímicos em um processo de eletrodeposição é o sobrepotencial de cristalização, que indica a interação do eletrodépósito com o substrato. A Figura 35 estão representados os voltamogramas típicos de 3 varreduras sucessivas com velocidade de varredura igual a  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$  na eletrodeposição de cobre em pH 2,0 sobre substrato de alumínio. É observado que na primeira varredura, o pico catódico relacionado a redução de cobre aparece em potencial igual a  $-0,298 \text{ V}$  e, num único pico, sugerindo apenas um processo de deposição, relativo à redução direta de  $\text{Cu}^{2+}$  para cobre metálico. Na segunda e terceira varreduras, o pico catódico está em  $-0,128 \text{ V}$ . Com isso, o sobrepotencial da interação Cu-Cu ( $\eta_{\text{Cu-Cu}}$ ) é menor do que o sobrepotencial da interação Cu-Al ( $\eta_{\text{Cu-Al}}$ ). Isto sugere que a energia necessária para eletrodepositar cobre no substrato de alumínio é maior que a energia necessária para eletrodepositar cobre sobre a camada de cobre já eletrodepositada.

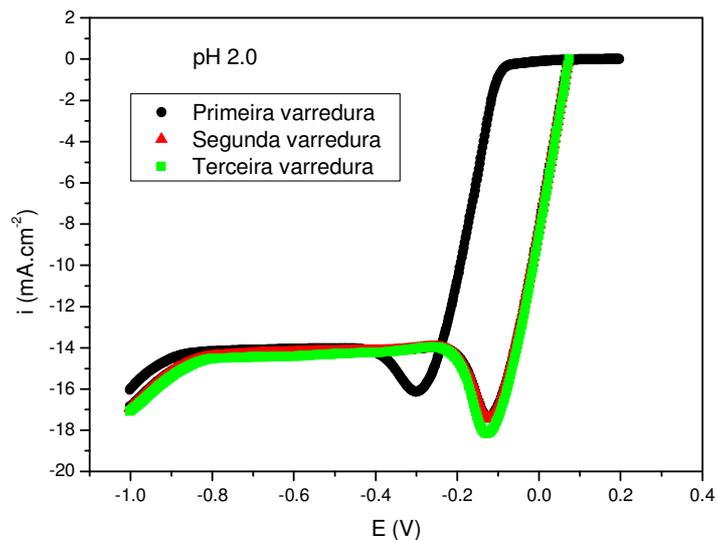


Figura 11: Varreduras sucessivas para a eletrodeposição de cobre em pH = 2,0, com  $[Cu^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$  e  $H_3BO_3$  como agente tamponante,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 36 apresenta as varreduras sucessivas em pH = 4,5. Novamente, nestas condições, é observado que o sobrepotencial da interação Cu-Cu ( $\eta_{Cu-Cu}$ ) é menor do que a interação Cu-Al ( $\eta_{Cu-Al}$ ) e as mesmas considerações podem ser realizadas. Entretanto, neste caso dois picos catódicos podem ser observados e são relacionados à rápida redução de  $Cu^{2+}$  para  $Cu^+$  (-0,071 V) e finalmente a eletrodeposição de cobre pela reação de redução de  $Cu^+$  para Cu (-0,119 V).

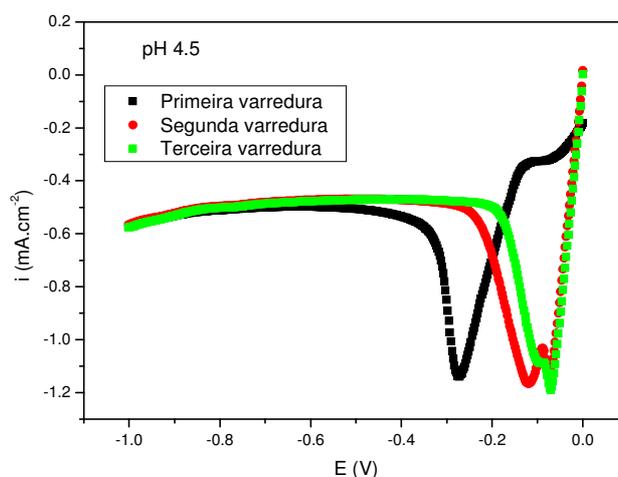
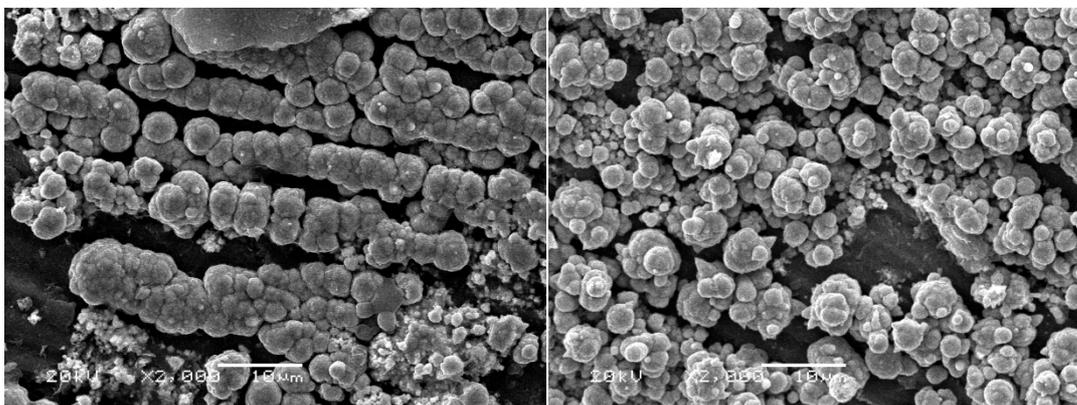


Figura 12: Varreduras sucessivas para a eletrodeposição de cobre em pH = 4,5, com  $[Cu^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$  e  $H_3BO_3$  como agente tamponante,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4-A.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os eletrodepósitos de cobre obtidos potencioestaticamente com  $E = -0,3$  V com densidade de carga igual a  $3,0$  e  $5,0$   $C\ cm^{-2}$  foram analisados por MEV e EDX. Para a condição de  $pH = 2,0$ , as Figuras 37a ( $3,0\ C\ cm^{-2}$ ) e 37b ( $5,0\ C\ cm^{-2}$ ) mostram que os núcleos de cobre são bem formados e em tamanho pequeno. Isto está de acordo com o modelo de nucleação instantânea e não ocorre evidência de camada de óxido de cobre, já que é visível apenas o eletrodepósito e o substrato, pelo contraste na imagem. Na Figura 37b, a formação e o crescimento dos núcleos tende a um processo simultâneo bi e tridimensional.



(a)

(b)

Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com  $[Cu^{2+}] = 0,001\ mol\ L^{-1}$ ,  $pH = 2,0$  e  $H_3BO_3\ 0,1\ mol\ L^{-1}$  como agente tamponante, Em (a)  $q = 3,0\ C\ cm^{-2}$  e em (b)  $q = 5,0\ C\ cm^{-2}$ .

Com auxílio das medidas de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) (Figuras 37a e 37b), observa-se que em  $pH = 2,0$  na Figura 37a, relativa a densidade de carga igual a  $3,0\ C\ cm^{-2}$ , praticamente só é detectada a presença de carbono. A quantidade relativa ao cobre é igual a  $96,73\%$  e apenas  $1,97\%$  é relacionada ao carbono (Tabela 3). Com o aumento da carga de deposição, ocorre a mudança do tipo de crescimento do eletrodepósito, passando de um crescimento bidimensional (2D) para processo simultâneo bi e tridimensional, conforme descrito na análise por MEV. Com isso, a presença do pico relativo

ao substrato (Al) é observada, onde a percentagem atômica de cobre cai para 42,66% e a presença de oxigênio sobe para aproximadamente 4,55%, além de ser possível a observação do substrato de Al (Tabela 4).

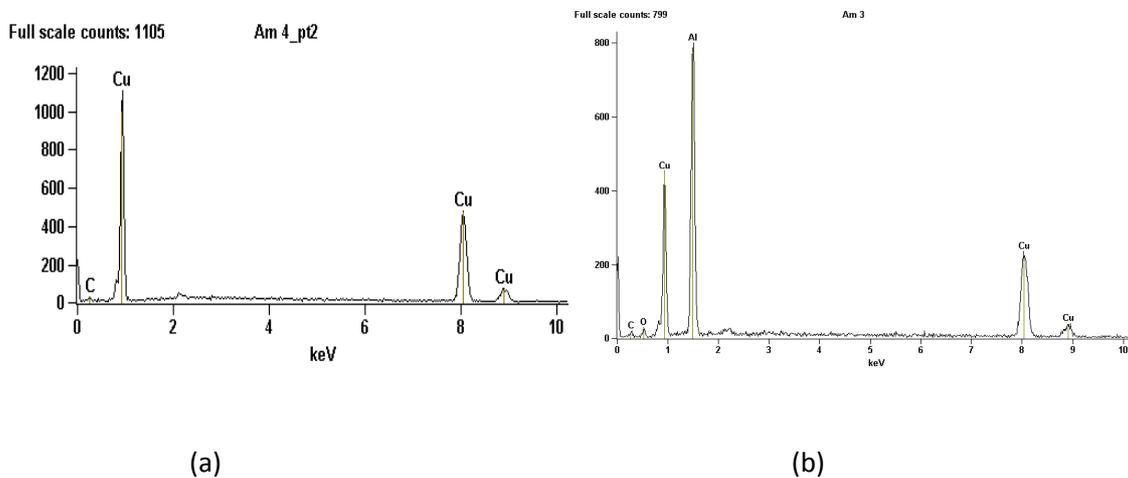


Figura 13: Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X da eletrodeposição de cobre em pH = 2,0. Em (a)  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$  e em (b)  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

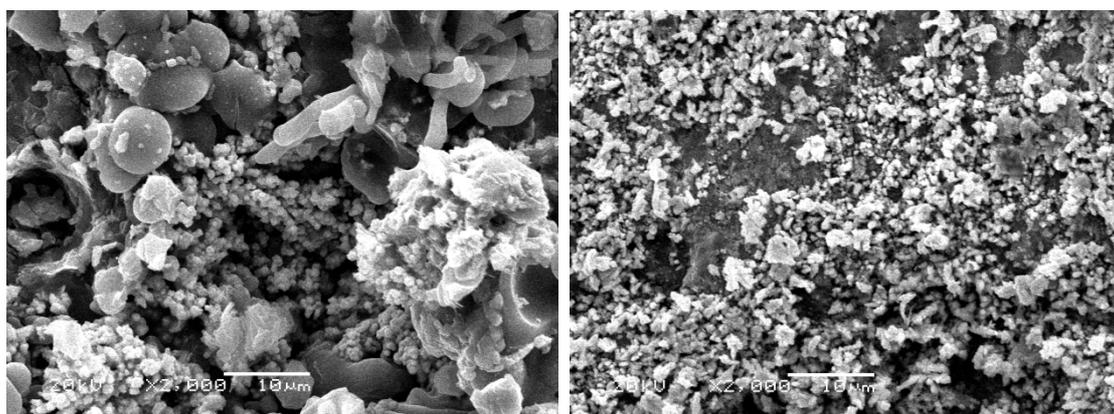
**Tabela 3: Composição percentual da superfície do eletrodepósito de cobre em pH = 2,0 com  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Cu	96,73
O	1,30
Al	-
C	1,97

**Tabela 4: Composição percentual da superfície do eletrodepósito de cobre em pH = 2,0 com  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Cu	42,66
O	4,55
Al	27,20
C	25,59

Para a condição de  $\text{pH} = 4,5$  apresentada na Figura 39 abaixo, relativa a densidade de carga igual a  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$  (Figura 39a), os eletrodepósitos apresentam núcleos grandes com regiões de micro e macroporosidade e está de acordo com o modelo de nucleação progressiva. Na Figura 39b, relativa a  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , a presença da camada de óxido de cobre é mais significativa, revelada pelo contraste na imagem, com uma completa tendência a macroporosidade.



(a)

(b)

Figura 39 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.5$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante. Em (a)  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$  e em (b)  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

Na Figura 40, é mostrado o espectro de EDX para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 4,5$  a superfície é coberta por 87,76% de cobre e 9,09% de oxigênio para a densidade de carga igual a  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$  (Tabela 5).

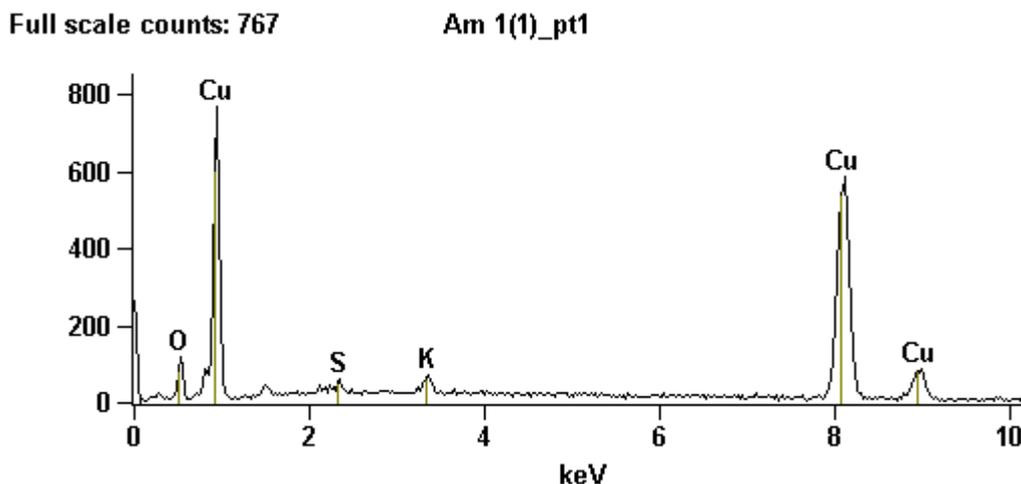


Figura 14: Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X da eletrodeposição de cobre em pH = 4,5, com  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

**Tabela 5: Composição percentual da superfície do eletrodepósito de cobre em pH = 4,5 com  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Cu	87,76
O	9,09
Al	1,17
C	1,98

#### 4-A.1.3 Difractometria de Raios-X (DRX)

O difratograma típico dos eletrodepósitos de cobre formados nos banhos de pH = 2,0 e densidade de carga igual a  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$  pode ser visualizado na Figura 41. A presença de picos correspondentes as direções [111] e [200], são características da estrutura cúbica de face centrada (CFC) para o cobre metálico, de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 5-661, JCPDS 45-0594)*. A direção [002] presente no difratograma é característica da estrutura de óxido de cobre I, a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o aumento da densidade de carga para  $5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , (Figura 42) o difratograma não apresenta

pico na direção [110, relacionada com a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Os picos das direções [111] e [200] (CFC) apresentam uma menor intensidade (250 e 400, respectivamente) da que a encontrada para  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

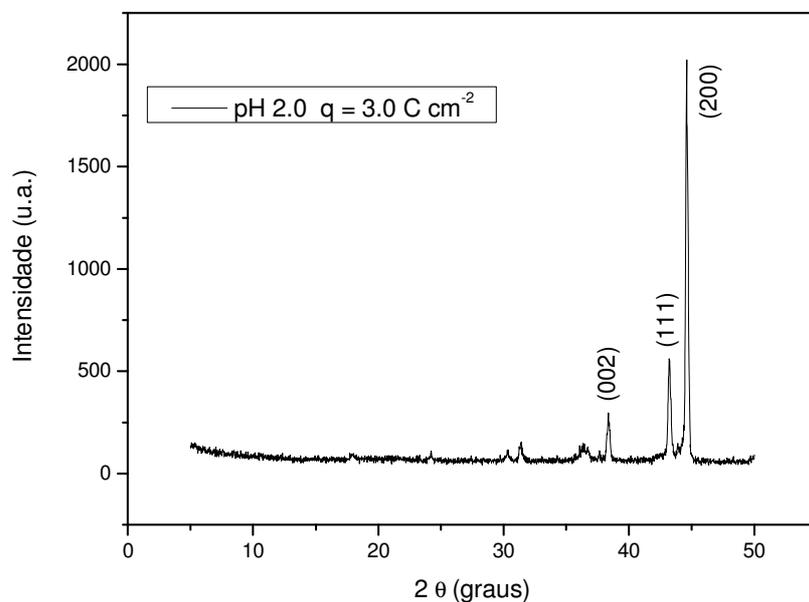


Figura 15: Difratometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $q = 3.0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante.

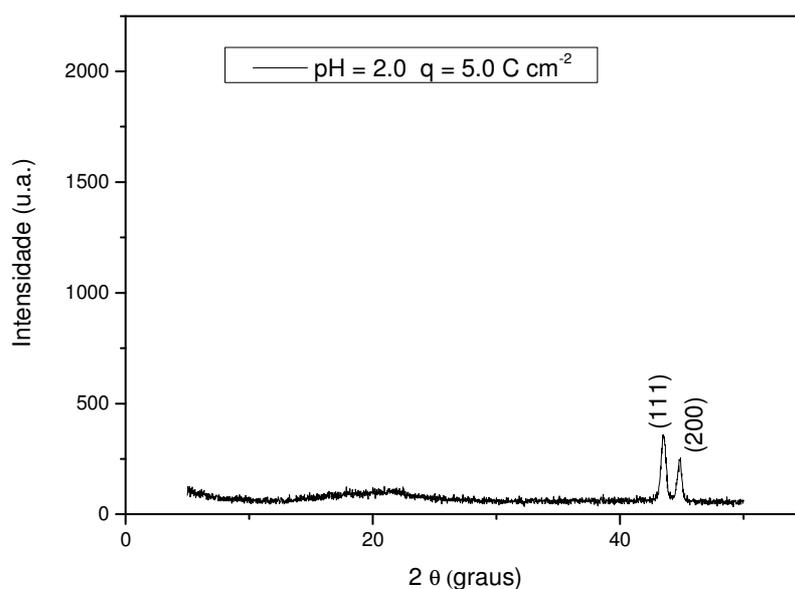


Figura 16: Difratometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $q = 5.0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante.

A Figura 43 é o difratograma típico para a eletrodeposição de cobre com  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$  em  $\text{pH} = 4,5$ . Esta se apresenta muito similar ao encontrado na Figura 42, para  $\text{pH} = 2,0$ , com a presença das estruturas CFC [111] e [200], mas com menor intensidade relativa.

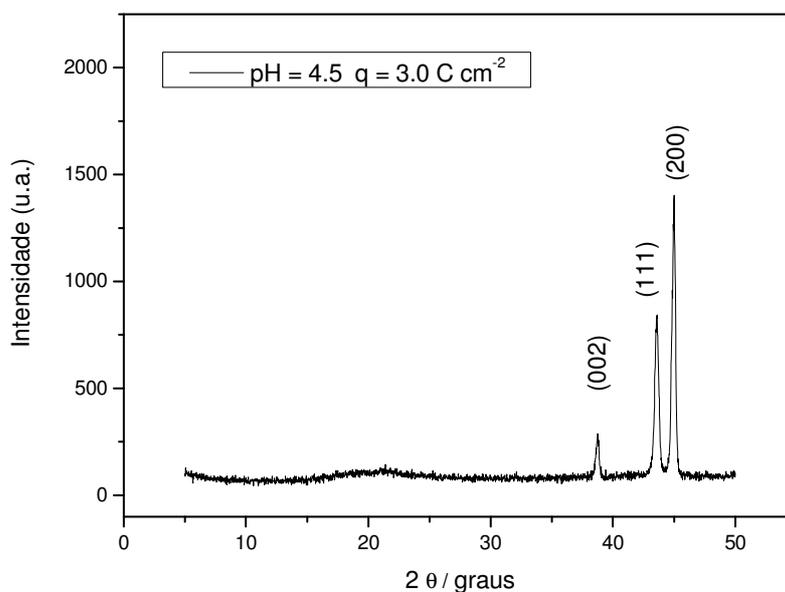


Figura 17: Difractometria de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ,  $q = 3.0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante.

Para  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$  (Figura 44), a presença dos picos [110] e [002], relativos ao  $\text{Cu}_2\text{O}$ , constatam a formação da camada de óxido. Com o aumento da densidade de carga, em ambas as condições de  $\text{pH}$ , não é observado um tipo de crescimento preferencial, devido a um crescimento simultâneo 2D e 3D, principalmente em  $\text{pH} = 4,5$ .

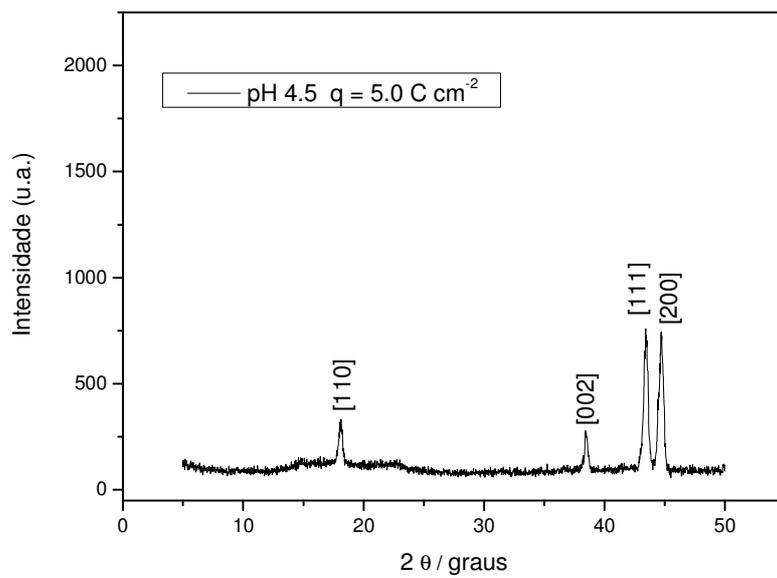
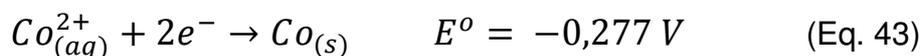


Figura 18: Difratomia de Raios-X para a eletrodeposição de cobre com  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ,  $q = 5.0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante.

#### 4-B: Síntese de eletrodepósitos Co-Cu

Nesta seção serão apresentados os resultados da deposição e dissolução dos eletrodepósitos de Co-Cu. Os mecanismos serão analisados pela técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo, a caracterização da interface bem como das propriedades elétricas do depósito, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, além da composição (Energia Dispersiva de Raios-X), morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura) da superfície e a caracterização da estrutura do eletrodepósito por Difractometria de Raios-X. Os substratos são de Pt e Al. Para a determinação do potencial de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  e do  $\text{Co}^{2+}$  foi utilizada a Equação de Nernst, corrigido o potencial para as concentrações de cobre ( $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e cobalto ( $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Os potenciais padrão das semi-reações são descritos nas Equações 43 e 44 a seguir (BARD e FAULKNER, 2001):



Como estes potenciais são calculados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) como referência, é necessária a conversão para o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub> utilizado no presente trabalho, de acordo com a Equação 45 a seguir:

$$E_{\text{corrigido}} = E_{\text{EPH}} - E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (\text{Eq. 45})$$

onde  $E_{\text{corrigido}}$  é o potencial padrão de redução de cobre ou cobalto, corrigido pela concentração e pelo potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub>,  $E_{\text{EPH}}$  é o potencial padrão corrigido pela concentração utilizando eletrodo de referência de hidrogênio e  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  é o potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub> Igual a 0,2045 V (BARD e FAULKNER, 2001).

É observado que a eletrodeposição de cobalto irá ocorrer em potenciais mais catódicos em relação ao potencial padrão, assim como a eletrodeposição de cobre.

Os potenciais de deposição foram calculados e chegaram-se aos resultados mostrados na Tabela 6 abaixo:

**Tabela 6: Potenciais de redução corrigidos pela concentração para a eletrodeposição de cobre e cobalto**

Elemento	$E^{\circ}$ (V)	$E_{\text{corrigido}}$ (V)
Co	-0,277	-0,511
Cu	+ 0,340	+ 0,047

Os potenciais escolhidos para a deposição potencioestática (-0,90; -1,00 e -1,10 V) estão relacionados à região de deposição preferencial de cobalto. Isto foi feito para garantir que ocorra a deposição de cobalto e a deposição de cobre, uma vez que em potenciais menos catódicos que -0,50 V apenas a eletrodeposição de cobre iria ocorrer.

#### **4.B-1: Eletrodeposição e eletrodissolução de Co e Cu sobre substrato de Pt em pH = 5,4.**

A Figura 45 abaixo é a voltametria cíclica da solução de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  em pH = 5,4. As condições de varredura foram: pré-tratamento do sistema com polarização no potencial de circuito aberto (0,01 V) por 10,0 segundos, seguido

de varredura na direção catódica até -1,5 V (potencial de inversão), partindo-se, então, para a varredura anódica até potencial de 1,00 V, retornando ao potencial inicial. Durante a varredura catódica, observam-se dois picos iniciais, em -0,026 V e -0,228 V, relacionados à redução de cobre, respectivamente  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}$  (PESIC e GRUJIC, 2008). A redução de cobalto irá se iniciar a partir de -0,500 V, conforme calculado pelo potencial corrigido e observado na Figura 45. Com o avanço da deposição é observado a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Na inversão da varredura, a deposição de cobalto e cobre se processa até o início do processo de dissolução do depósito. Na Figura 45 observam-se três picos: em 0,403 V relacionado com a dissolução direta de cobalto, em 0,544 V e em 0,618 V relacionado com a dissolução de cobre em duas etapas:  $\text{Cu}$  para  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$  (GABRIELLI et al, 2007).

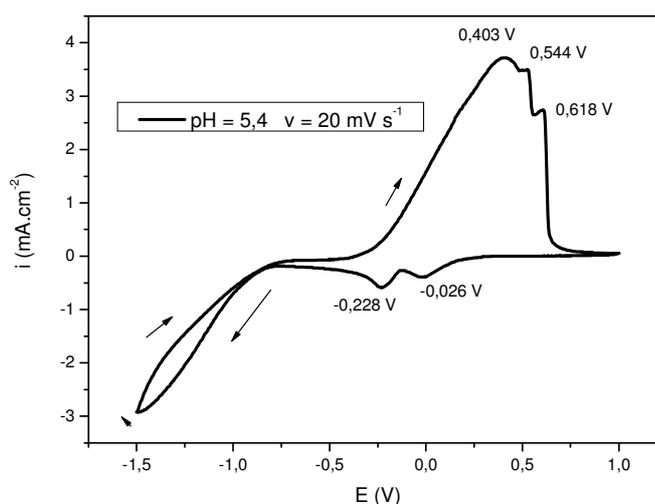
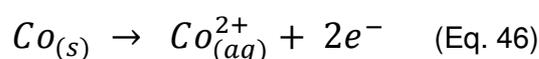


Figura 19: Voltametria cíclica para a solução de Co/Cu, pH = 5,4 com velocidade de varredura igual a 20  $\text{mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

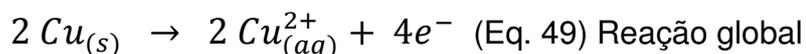
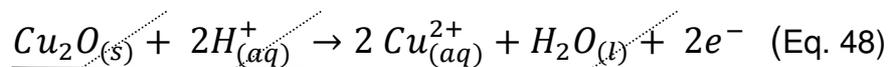
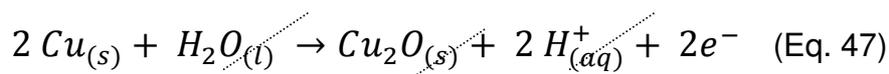
A variação da relação  $m/z$  em função do potencial aplicado é apresentada na Figura 46, onde são observadas as seguintes regiões:

- A) Durante este processo, a partir do potencial de circuito aberto, ocorre um aumento do valor de  $m/z$ , relacionado ao processo de deposição de cobre,

- B) Com o avanço da varredura catódica, a deposição de cobre se processa conjuntamente com a de cobalto, até o potencial catódico limite da varredura, sendo observados valores de  $m/z$  próximos a  $30,0 \text{ g mol}^{-1}$ , intermediário da redução direta de cobalto ( $29,75 \text{ g mol}^{-1}$ ) e cobre ( $31,81 \text{ g mol}^{-1}$ );
- C) Com a inversão da varredura (sentido catódico  $\rightarrow$  sentido anódico), a deposição de cobalto e cobre continua até o início da dissolução do depósito de cobalto, próximo a  $0,025 \text{ V}$ ;
- D) No potencial de  $0,403 \text{ V}$ , surge um pequeno aumento em  $m/z$ , igual a  $33,41 \text{ g mol}^{-1}$ , relacionado com o processo de dissolução direta de cobalto, conforme a Equação 46 a seguir.



- E) Em potencial igual a  $0,533 \text{ V}$  ocorre um súbito aumento no valor de  $m/z$ , sendo igual a  $69,05 \text{ g mol}^{-1}$ . Esta região está relacionada com a oxidação do depósito de cobre que passa por um intermediário  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como descrevem as equações 47, 48 e 49. Na Equação 48, ocorre o valor de  $m/z = 71,3 \text{ g mol}^{-1}$ , indicando a passagem por  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o avanço da varredura, observa-se que o valor de  $m/z$  tende a  $0,0$ ; indicando a completa dissolução do eletrodepósito.



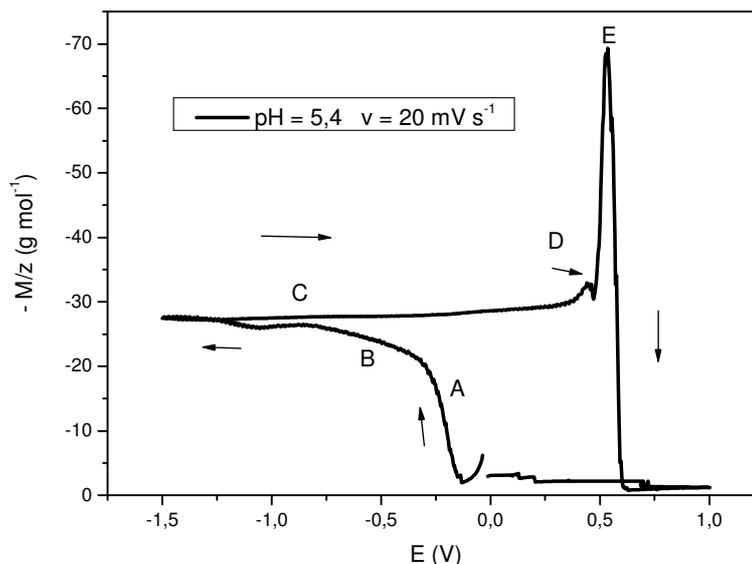


Figura 20: Variação de  $m/z$  em função do potencial aplicado para a solução de Co/Cu,  $\text{pH} = 5,4$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A variação da massa ( $\Delta m$ ) em função do potencial aplicado ( $E$ ) é apresentada na Figura 47. Observa-se o aumento da massa com o avanço da varredura catódica até o potencial de inversão ( $-1,50 \text{ V}$ ). A variação da massa continua a aumentar até se tornar constante em  $-0,25 \text{ V}$ . A partir deste potencial ocorre a diminuição do valor de  $\Delta m$ , relacionado com a dissolução de cobalto, como observado na Figura 45. Em potencial igual a  $0,5 \text{ V}$  ocorre um súbito aumento da massa, relacionado com a formação do intermediário  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que rapidamente é dissolvido, não obtendo variação de massa a partir de  $0,6 \text{ V}$ . Outra possibilidade seria a formação de  $\text{CoO}$ , mas os íons  $\text{Co}^{2+}$  são estáveis em soluções ácidas ou neutras. A ocorrência da precipitação de cobalto na forma de  $\text{CoO}$  irá ocorrer apenas a partir de valores de  $\text{pH}$  acima de  $9,0$  para potenciais mais anódicos que  $-0,5 \text{ V}$  em meio com oxigênio dissolvido. Para uma concentração igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a formação da espécie  $\text{CoO}$  irá ocorrer apenas em valores de  $\text{pH}$  acima de  $7,5$  (CASSIR *et al*, 2007; PARDAVÉ *et al*, 2005, DARKO e PESIC, 2004).

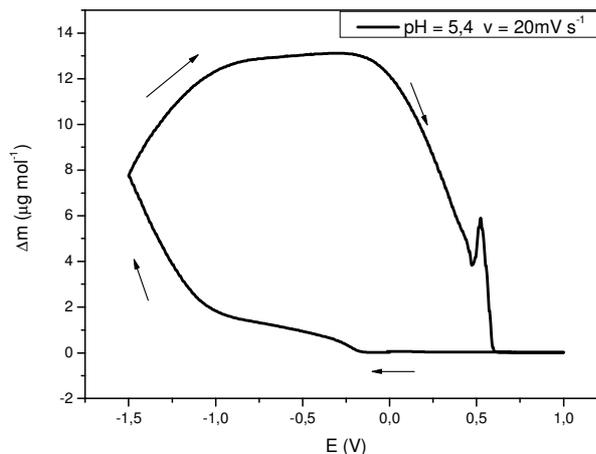


Figura 21: Variação da massa em função do potencial aplicado na solução de Co/Cu, pH = 5,4; com  $v = 20$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Para estudar a formação e as propriedades eletroquímicas dos depósitos Co-Cu, foram realizados experimentos com auxílio da técnica potenciostática. O cronoamperograma de deposição de Co-Cu para o potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) igual a -1,10 V é apresentado na Figura 48. Observa-se que nos estágios iniciais de deposição ocorre um súbito aumento na corrente (transiente de corrente), relacionado ao processo de nucleação do eletrodepósito (A). Com o avanço do tempo, onde os núcleos são formados, a corrente diminui devido ao aumento da área ativa (B e C).

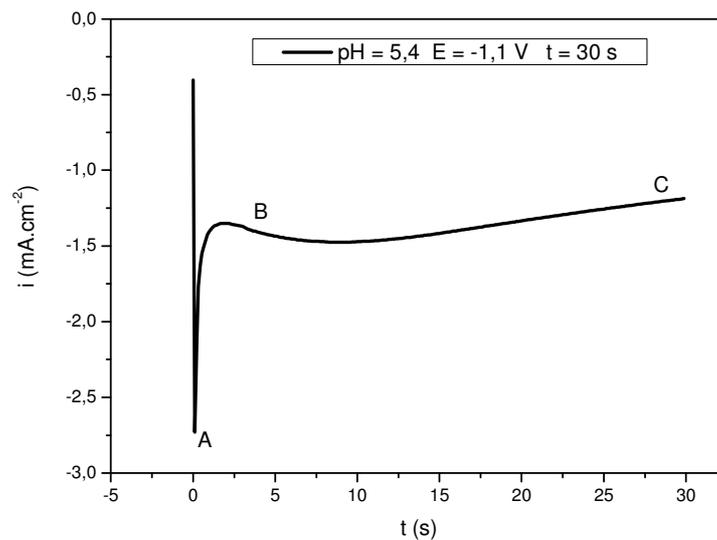


Figura 22: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{dep} = -1,1$  V.

A variação de  $m/z$  em função do tempo é apresentada na Figura 49. Os valores de  $m/z$  obtidos para este experimento são iguais a um valor inicial de  $m/z = 35,53$  g mol<sup>-1</sup> passando a 32,78 g mol<sup>-1</sup>. Isto pode ser explicado por um mecanismo misto de deposição de cobalto e cobre. O aumento no valor de  $m/z$  em relação aos valores teóricos está ligado à adsorção de hidrogênio no depósito de cobalto ou pela formação de hidróxido de cobalto que ocorre devido a alcalinização da interface metal/solução.

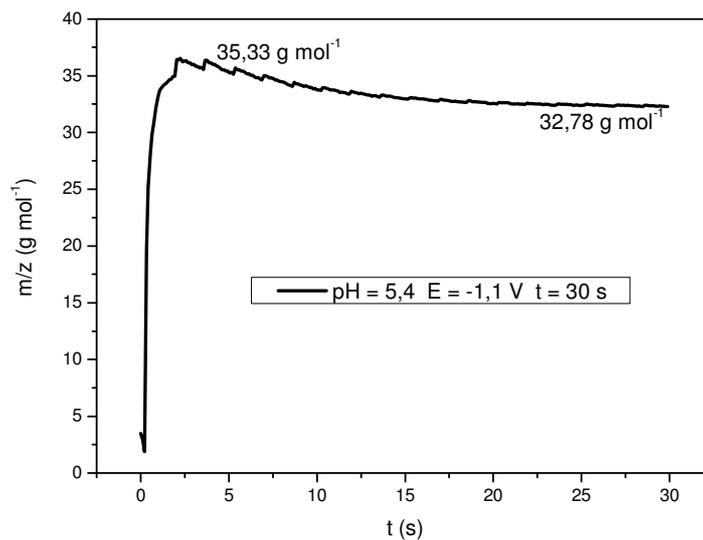


Figura 49: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu,  $\text{pH} = 5,4$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ .

A dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito é apresentada na Figura 50. Observa-se a presença de um ombro de corrente antes do pico de dissolução de cobalto em  $0,36 \text{ V}$ . Este pico pode ser explicado pela dessorção de água presente no eletrodepósito.

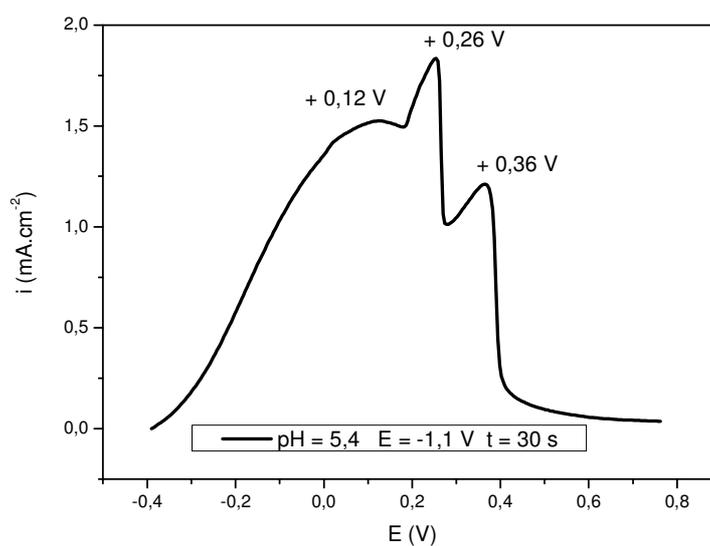


Figura 50: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu,  $\text{pH} = 5,4$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O experimento potenciostático prosseguiu com  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$  (Figura 51). São observadas as regiões do transiente de corrente, relacionado ao processo de nucleação (A), aumento da área eletroativa pelo crescimento dos núcleos com diminuição da corrente (B e C).

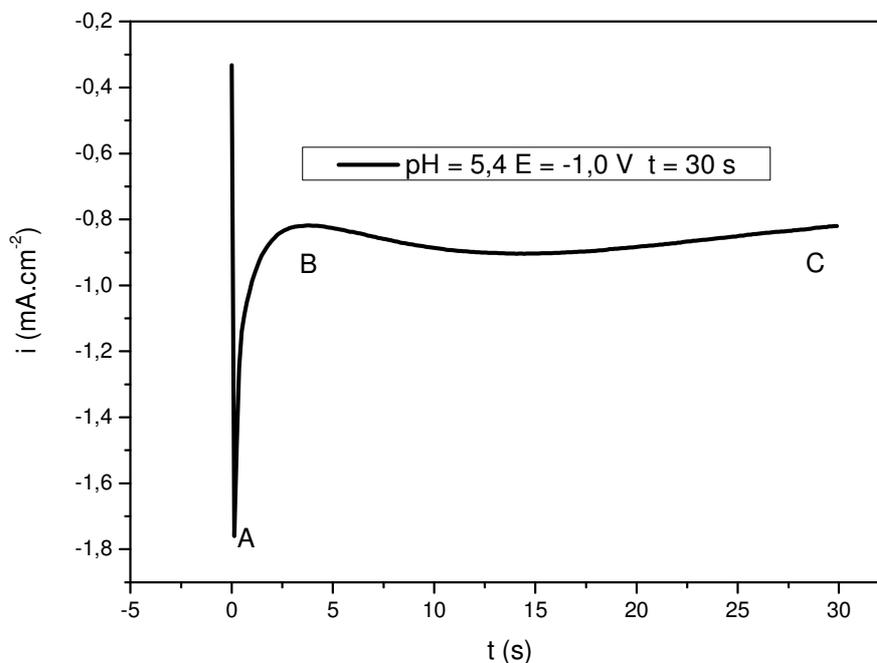


Figura 23: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .

A variação de  $m/z$  em função do potencial é apresentada na Figura 52. Até o tempo de 10 segundos, o valor de  $m/z$  é igual a  $32,46 \text{ g mol}^{-1}$ , diminuindo para  $30,47 \text{ g mol}^{-1}$ . Estes valores estão próximos da deposição direta tanto de cobalto quanto de cobre.

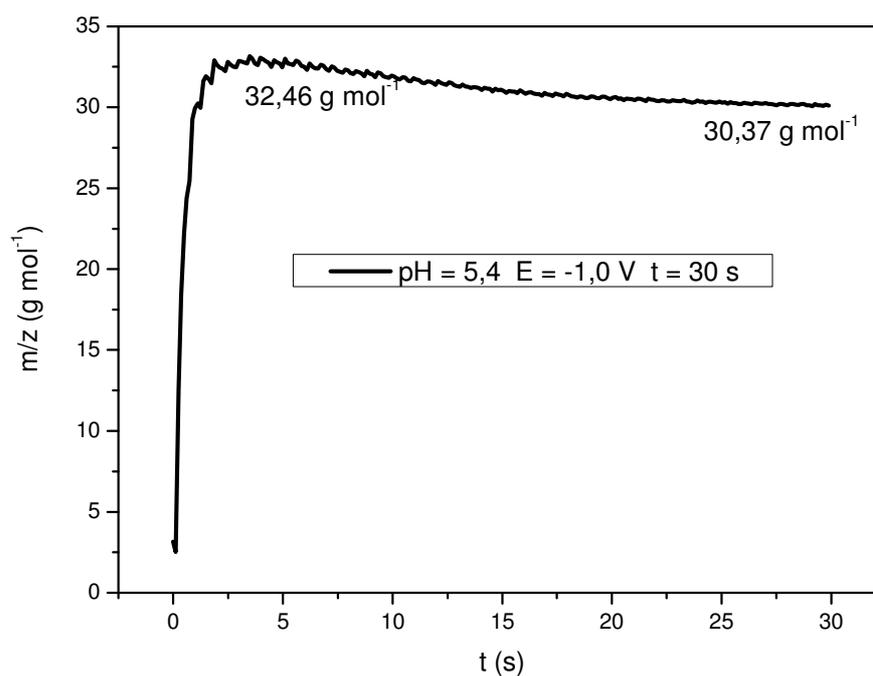


Figura 24: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{\text{dep}} = -1,00$  V.

A dissolução potenciodinâmica dos eletrodepósitos formados em condição potenciostática foi realizada. Varrendo do potencial de repouso do sistema, de -0,35 V até potencial de 1,00 V; com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . São observados, na Figura 53, um ombro de corrente e dois picos de dissolução. Tanto o ombro (-0,056 V) quanto o primeiro pico (0,068 V) estão relacionados com a dissolução de cobalto, com o ombro de corrente relacionado com a dessorção de água. O pico em 0,190 V está relacionado com a dissolução do Cu.

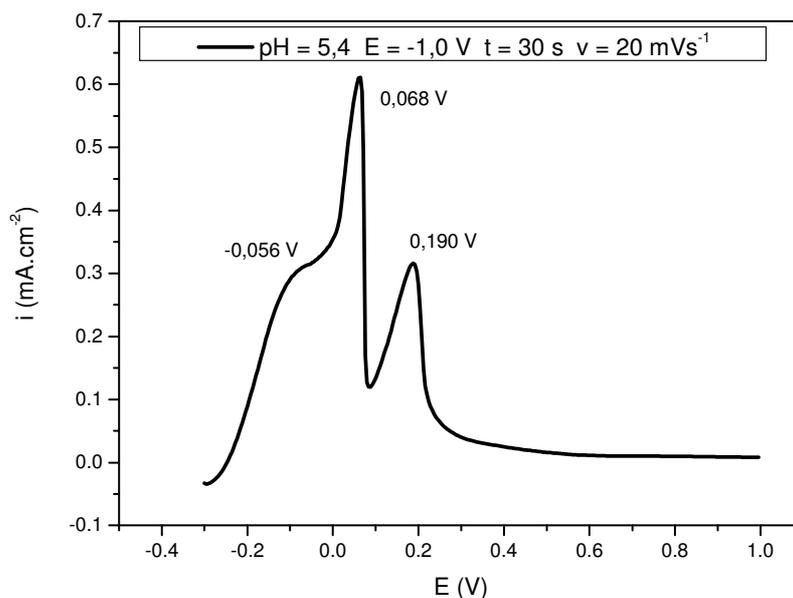


Figura 25: Dissolução potenciodinâmica do eletrodeósito Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A formação do depósito Co/Cu em pH = 5,4 foi investigado com a eletrodeposição na condição potencioestática com  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ . No croamperograma da Figura 54 são observadas as regiões do transiente de corrente, relacionado ao processo de nucleação (A), a diminuição da corrente provocada pelo crescimento dos núcleos.

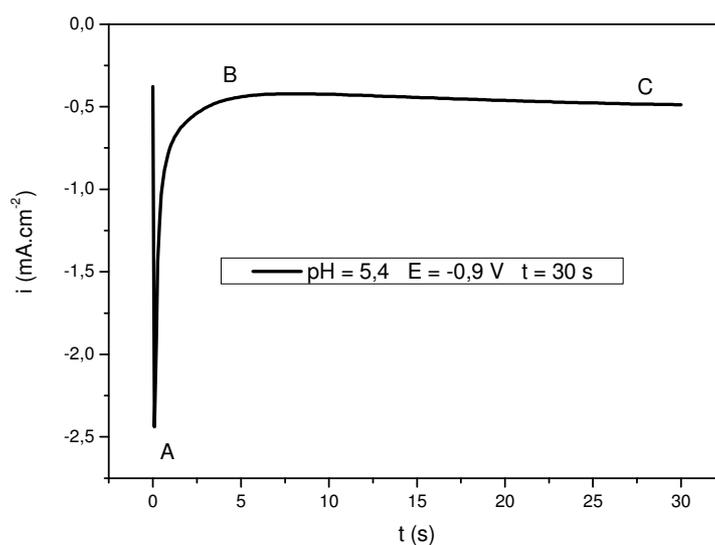


Figura 26: Cronoamperograma de deposição da liga Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ .

A variação de  $m/z$  em função do potencial (Figura 55) mostra que inicialmente o valor encontrado é igual a  $36,87 \text{ g mol}^{-1}$ , sendo relativo à deposição de cobre conforme a Equação 41. Com o avanço da varredura, a deposição apresenta valor de  $m/z$  igual a  $31,18 \text{ g mol}^{-1}$ , próximo dos valores teóricos para a deposição direta de cobre ( $31,81 \text{ g mol}^{-1}$ ) e cobalto ( $29,75 \text{ g mol}^{-1}$ ).

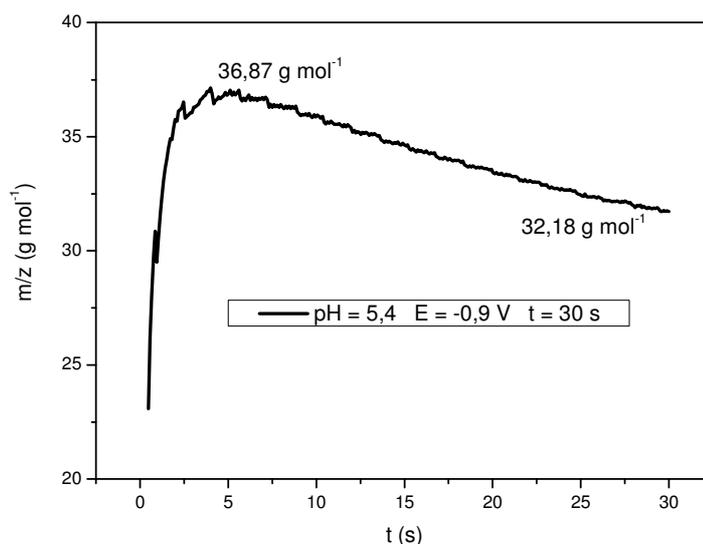


Figura 27: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu,  $\text{pH} = 5,4$ ;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ .

A dissolução potencioestática do depósito formado é apresentada na Figura 56. Diferentemente do eletrodepósito formado em  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$  ou  $-1,10 \text{ V}$ , a dissolução atribuída ao cobalto apresenta apenas um pico em  $0,15 \text{ V}$ , sem a presença do ombro no caso anterior, o que confirma que nas condições potencioestáticas com  $E_{\text{dep}}$  mais negativo, a dessorção de água está presente.

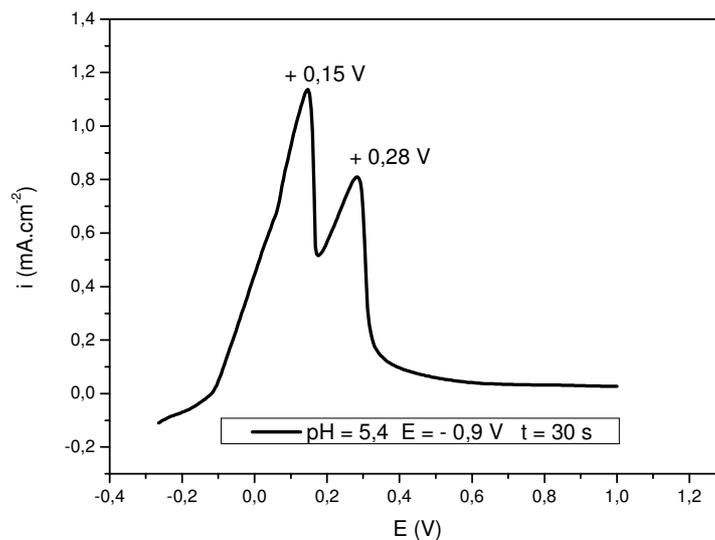


Figura 28: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 5,4;  $E_{\text{dep}} = -0,9\text{ V}$ ;  $v = 20\text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.B-2: Eletrodeposição e eletrodissolução de Co-Cu sobre substrato de Pt em pH = 2,7.

A Figura 57 a seguir representa a voltametria cíclica da solução de Co/Cu em pH = 2,7, com velocidade de varredura igual a  $20\text{ mV s}^{-1}$  e tempo de polarização no potencial de circuito aberto ( $0,02\text{ V}$ ) igual a 10,0 segundos, partindo em direção catódica até o potencial de inversão em  $-1,1\text{ V}$ . Diferentemente do caso anterior (pH = 5,4), ocorre a presença de apenas um pico de redução atribuído ao cobre no potencial igual a  $-0,171\text{ V}$ . Com o avanço da varredura ocorre a deposição de cobalto concomitantemente com a reação de desprendimento de hidrogênio. A dissolução de cobalto ocorre em  $0,142\text{ V}$  em apenas uma etapa. A dissolução de cobre ocorre em  $0,239\text{ V}$ .

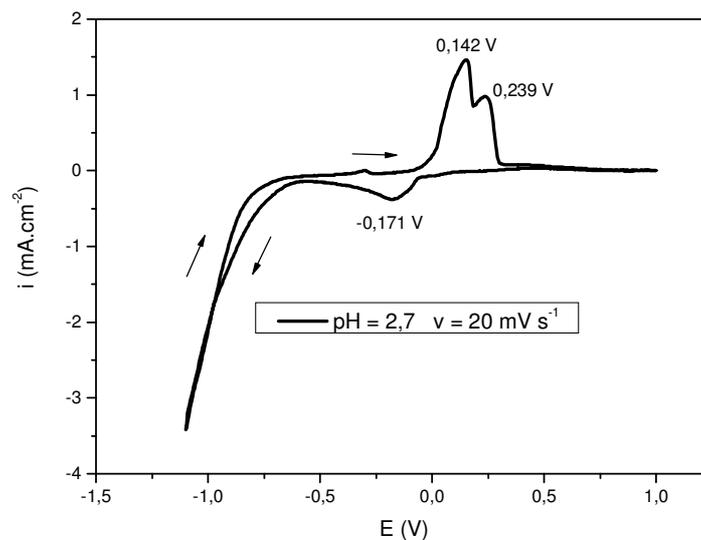


Figura 29: Voltametria cíclica para a solução de Co/Cu, pH = 2,7 com velocidade de varredura igual a 20  $\text{mV s}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

A Figura 58 representa a variação de massa com o potencial. Nos estágios iniciais da varredura ocorre o aumento da massa devido à deposição de cobre. Na dissolução do eletrodepósito que ocorre no intervalo de potenciais entre -0,1 a 0,5 V observa-se que a variação da massa é muito extensa e apresenta um pico em 0,16 V. Nesta região de potencial, a variação de massa pode estar relacionada à dissolução de cobalto e a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o avanço da varredura, o óxido ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) é dissolvido, com a variação de massa tendendo a zero.

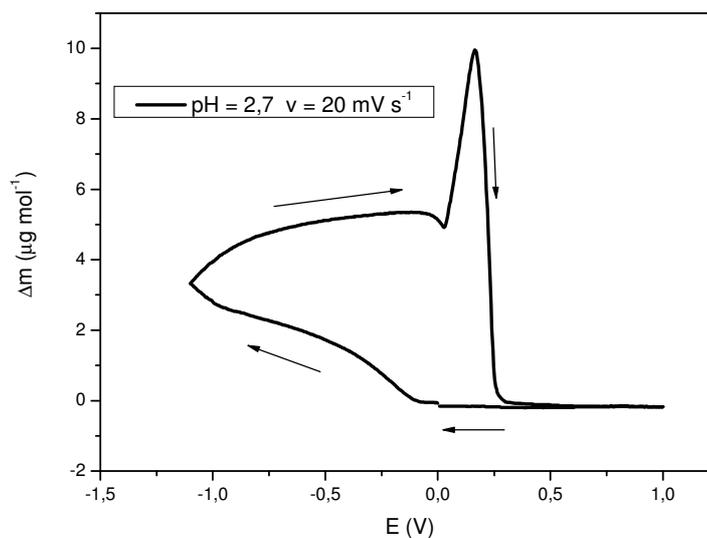


Figura 58: Variação da massa em função do potencial aplicado na solução de Co/Cu, pH = 5,4; com  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O cronoamperograma da eletrodeposição de Co/Cu com  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$  é apresentado na Figura 59 com tempo de deposição igual a 30 segundos. São observadas as regiões do transiente de corrente, relacionado ao processo de nucleação (A), aumento da área eletroativa devido a formação dos núcleos como conseqüência a diminuição da corrente (B e C).

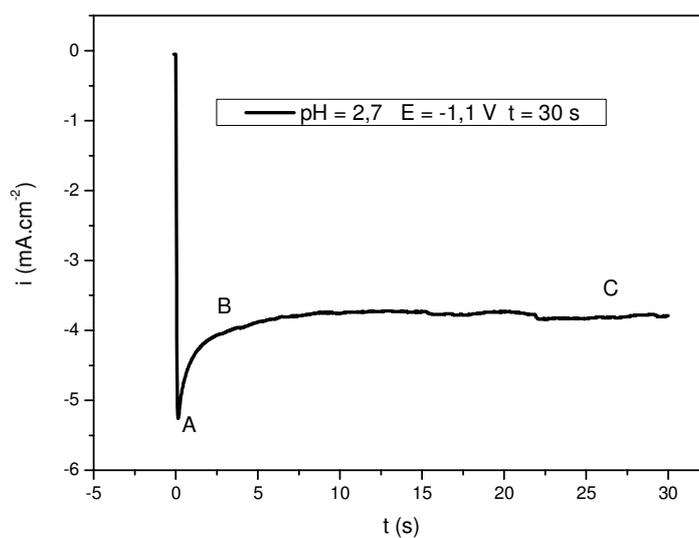


Figura 59: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ .

A Figura 60 representa o valor de  $m/z$  em função do tempo. Observa-se que nos estágios iniciais ocorre um valor de  $m/z$  igual a  $28,90 \text{ g mol}^{-1}$ , muito próximo do valor teórico para a deposição direta de cobalto. Com o avanço da deposição, ocorre um valor de  $m/z$  igual a  $30,84 \text{ g mol}^{-1}$ , indicando a deposição de cobre por meio da redução direta.

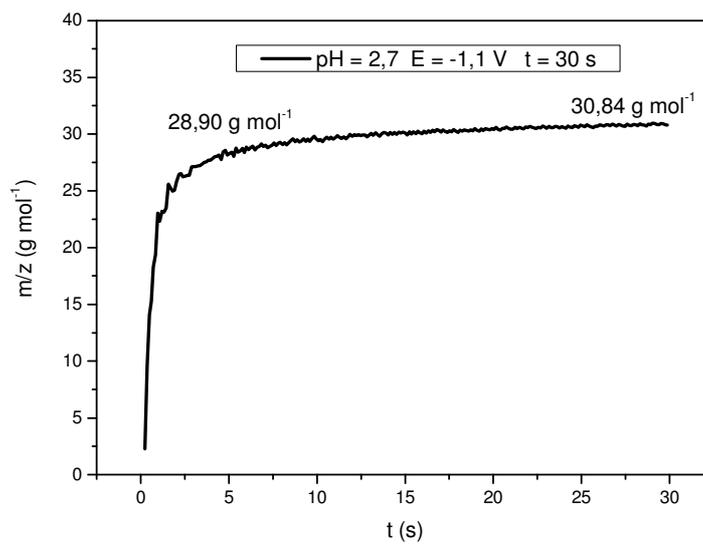


Figura 30: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu,  $\text{pH} = 2,7$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ .

A dissolução deste eletrodeposição crescido em condição potencioestática foi estudada por meio de técnica de varredura linear de potencial, a partir do potencial de repouso ( $-0,05 \text{ V}$ ) até  $1,00 \text{ V}$ , conforme mostrado na Figura 61. A dissolução de cobalto é evidenciada pelo pico em  $0,137 \text{ V}$ . Já a oxidação de cobre ocorre com pico em  $0,238 \text{ V}$ .

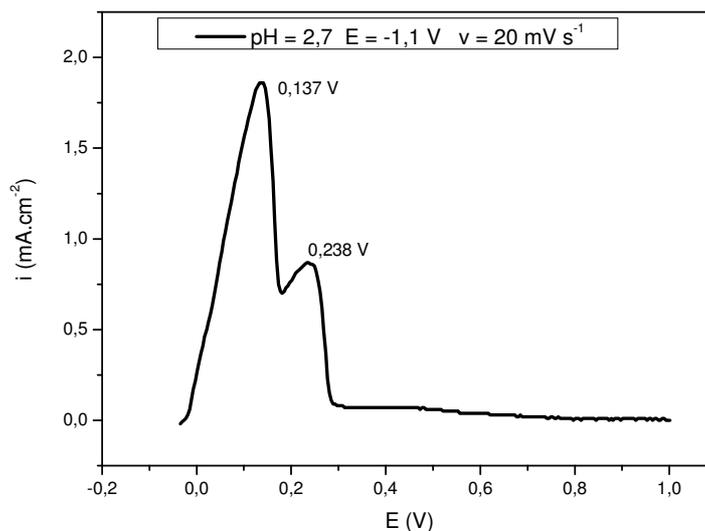


Figura 31: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A deposição de Co/Cu foi também estudada com  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ . A Figura 62 a seguir mostra o cronoamperograma de deposição deste eletrodepósito, juntamente com as regiões A, B e C discutidas na Figura 60.

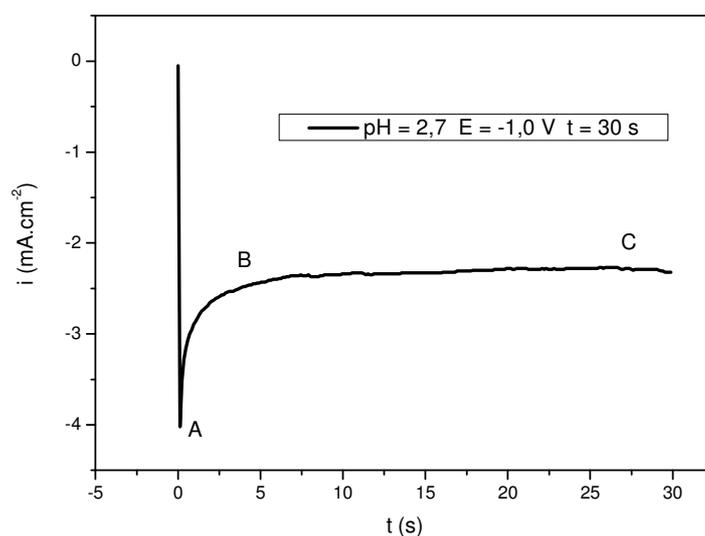


Figura 62: Cronoamperograma de deposição da liga Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .

A Figura 63 representa o valor de  $m/z$  em função do tempo de deposição, nota-se que nos estágios iniciais ocorre um valor de  $m/z = 29,35$ , referente a

deposição direta de Co e, com o avanço do tempo, um valor de  $m/z = 31,06 \text{ g mol}^{-1}$ , referente a eletrodeposição de Cu e Co por mecanismo de redução direta.

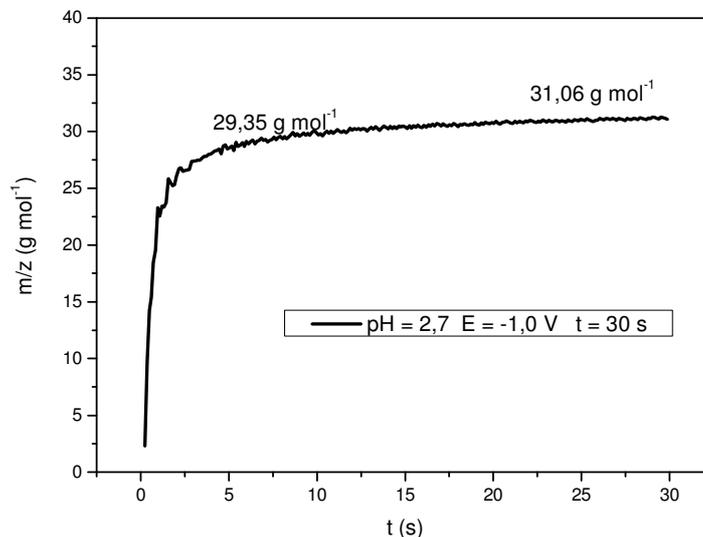


Figura 32: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu,  $\text{pH} = 2,7$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ .

A dissolução potenciodinâmica deste eletrodepósito é observada na Figura 64 Como observado na Figura 60, tanto a dissolução de cobalto quanto de cobre apresentam apenas uma etapa, evidenciada pelos picos em  $0,107 \text{ V}$  e  $0,221 \text{ V}$ , respectivamente.

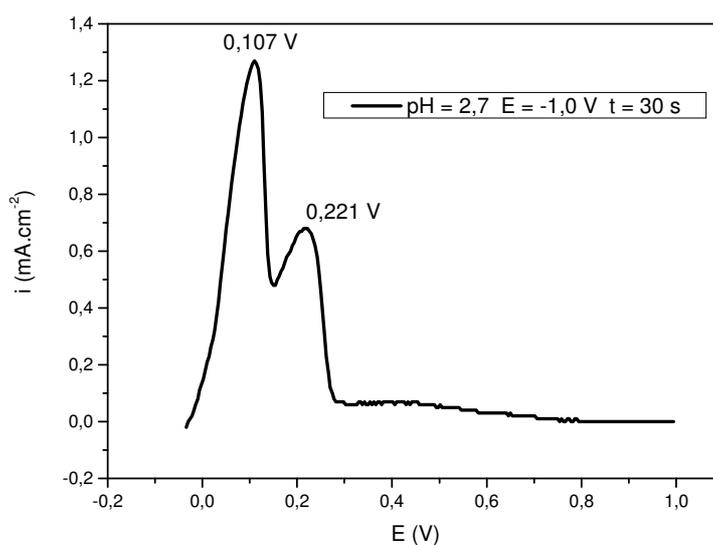


Figura 33: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu,  $\text{pH} = 2,7$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,00 \text{ V}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A deposição de Co/Cu com  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ , é apresentada na Figura 65. Pode-se observar que, com o tempo de deposição, ocorre uma pequena diminuição na corrente catódica.

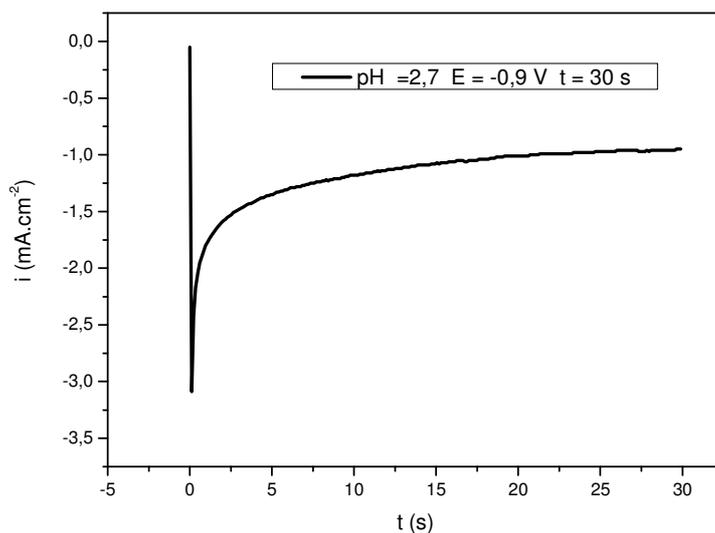


Figura 34: Cronoamperograma de deposição de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9 \text{ V}$ .

Ao se observar a relação  $m/z$  vs.  $t$ , presente na Figura 66, nota-se que os valores de  $m/z$  tendem a  $30,03 \text{ g mol}^{-1}$  nos estágios iniciais de deposição, sendo relacionada com o mecanismo de redução direta de cobalto e, com o avanço do tempo, a  $m/z = 32,51 \text{ g mol}^{-1}$ , próximo do valor teórico para a deposição direta de cobre.

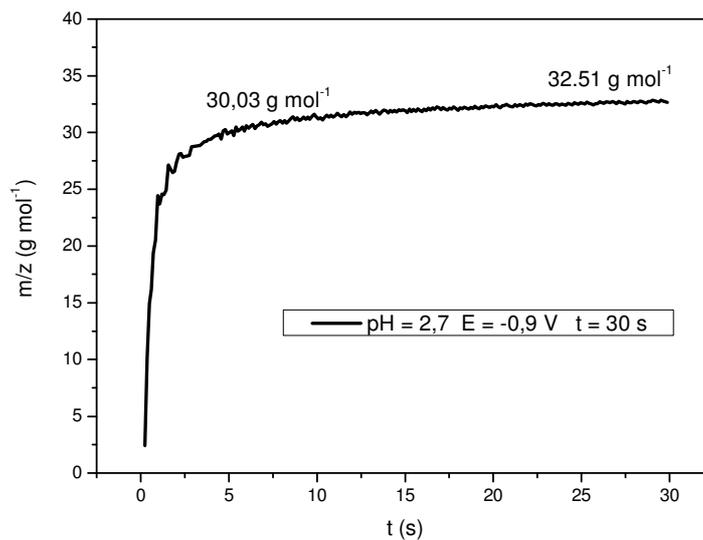


Figura 35: Variação de  $m/z$  em função do tempo de deposição da solução de Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9$  V.

O voltamograma da dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito formado com  $E_{\text{dep}} = -0,90$  V é apresentado na Figura 67. Pelo voltamograma de dissolução observam-se apenas dois processos anódicos, com o cobalto oxidado em 0,109 V e cobre em 0,224 V.

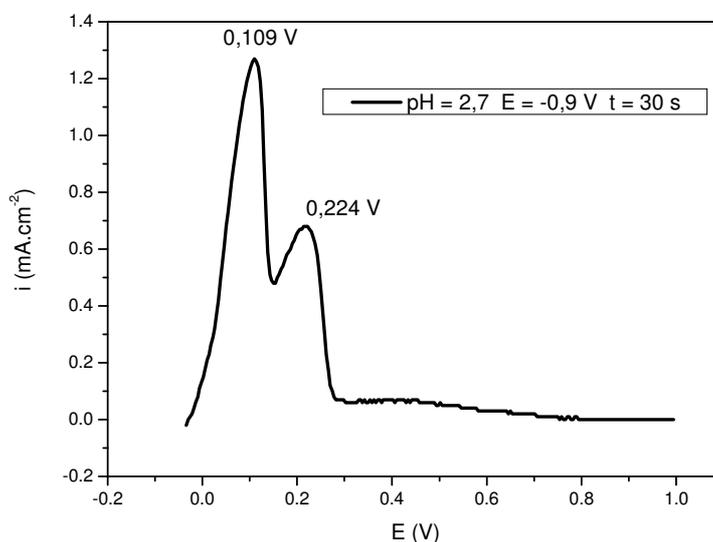


Figura 36: Dissolução potenciodinâmica do eletrodepósito Co/Cu, pH = 2,7;  $E_{\text{dep}} = -0,9$  V;  $v = 20$   $\text{mV s}^{-1}$ .

#### 4.B-3: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise por EIE foi realizada sobre substrato de Pt após o crescimento do eletrodepósito aplicando  $-1,00$  V como potencial de trabalho e tempo de deposição igual a 30 segundos, uma vez que em  $-0,90$  V a deposição de cobalto é menos favorecida e em  $-1,10$  V aumenta a contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio. O  $E_{ca}$  medido para os experimentos de EIE foi igual a  $-0,47$  V.

A Figura 68 representa o diagrama de Nyquist para os experimentos realizados, em que se observa um comportamento difusional na região de baixa frequência.

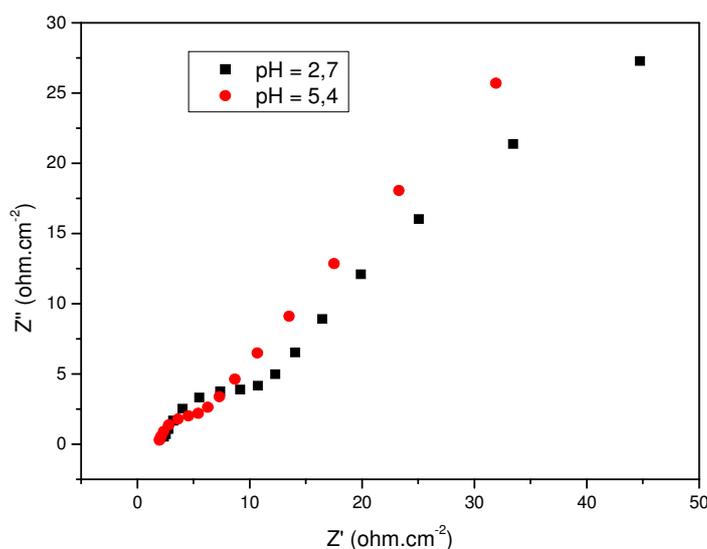


Figura 68: Diagrama de Nyquist para a eletrodeposição de Co e Cu com  $E_{dep} = -1,00$  V sobre substrato de Pt

As Figuras 69 e 70 mostram o diagrama de Bode para o sistema Co-Cu em pH = 5,4 e 2,7. Apenas na faixa entre 100 e 1000 Hz não ocorre mudança significativa no ângulo de fase.

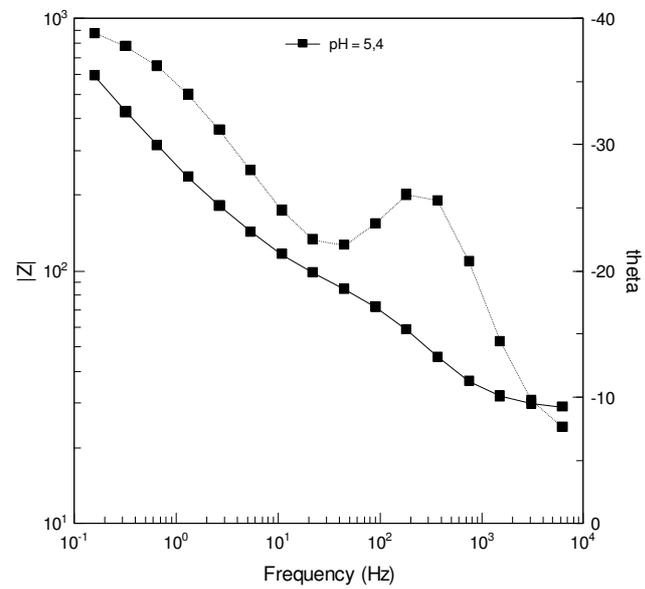


Figura 69: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de Co e Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Pt.

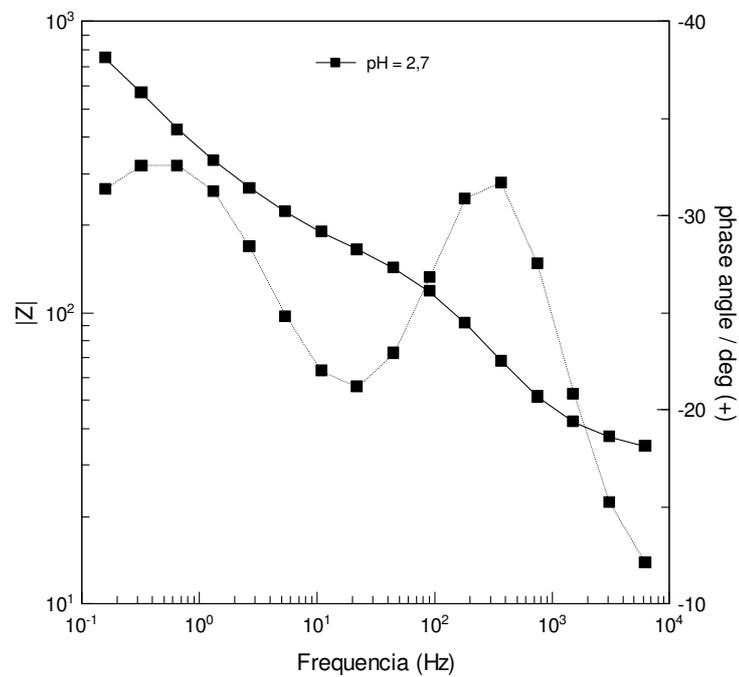


Figura 37: Diagrama de Bode para a eletrodeposição de Co e Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Pt.

O circuito que melhor se ajustou é apresentado na Figura 71. O circuito equivalente do sistema foi obtido pelo programa FRA e é composto por  $R_s(R_pQ)W$ , onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  a resistência a polarização do sistema,  $W$  está associado à impedância de Warburg e  $Q$  o elemento de fase constante (BARD e FAULKNER, 2001). A presença do elemento de fase constante está associada à formação um depósito irregular (VALLÉS *et al*, 2002), onde a presença de porosidade é observada, como as medidas de caracterização morfológica irão detectar na seção 4-B. A presença do elemento  $W$  indica um processo difusional.

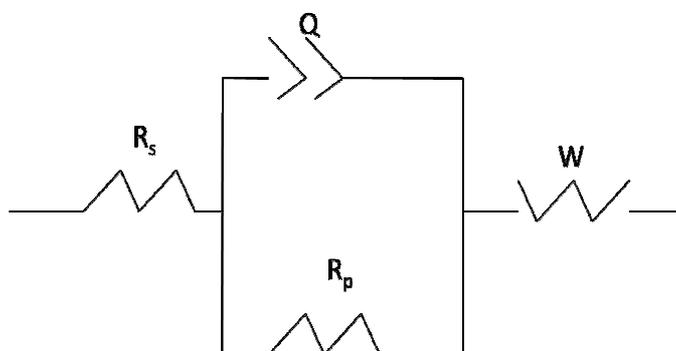


Figura 71 Circuito equivalente obtido para a eletrodeposição de Co e Cu sobre substrato de Pt

Os valores dos elementos simulados no circuito equivalente são apresentados na Tabela 7. Com os dados obtidos, observa-se que a resistência de polarização ( $R_p$ ) do sistema em  $\text{pH} = 2,7$  é cerca de 2 vezes maior do que em  $\text{pH} = 5,4$ . Esta diferença pode estar relacionada a presença de porosidade no eletrodepósito formado em  $\text{pH} = 5,4$ . A presença do elemento  $W$  (difusional), refere-se a difusão dos íons  $\text{H}^+$  da fase volume da solução de trabalho ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) para o interior dos poros do eletrodepósito. A presença do elemento  $n$  está associado à dispersão da frequência em relação ao potencial aplicado (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005). Em ambos os casos, o valor de  $n$  se aproxima de 1,00, indicando o comportamento de um capacitor ideal, onde o campo elétrico entre as placas do capacitor é uniforme. O sistema  $RQ$  representa um elemento de fase constante, que está relacionado à irregularidade do eletrodepósito. Este sistema tanto é relativo ao cobalto quanto ao cobre.

A Tabela 7 a seguir mostra os valores dos elementos de circuito obtidos:

**Tabela 7: Valores dos elementos de circuito equivalente obtidos na eletrodeposição de Co e Cu**

Elemento	pH = 2,7	Erro (%)	pH = 5,4	Erro (%)
$R_s$ ( $\Omega$ )	1,967	2,018	1,809	0,715
$R_p$ ( $\Omega$ )	4,641 $\Omega$	7,016	2,137 $\Omega$	4,606
$Q$ ( $\mu F$ ) <sup>n</sup>	0,0037	6,562	0,0051	4,916
$n$	0,91371	3,258	0,9395	2,223
$W_R$	88,17	5,632	135,3	14,23

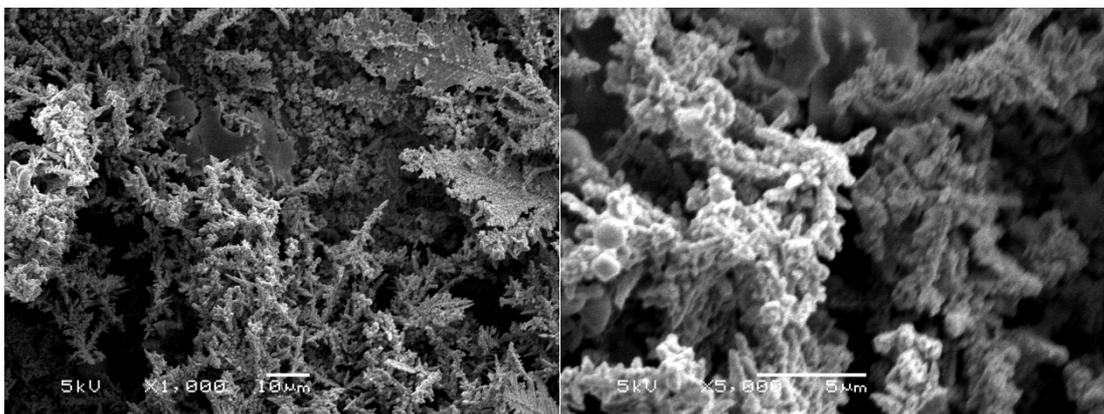
#### 4.B-4: Eletrodeposição de Co e Cu sobre substrato de Al

Para estudar a morfologia e a estrutura dos eletrodepósitos de Co-Cu crescidos potenciostaticamente foram utilizados substratos de Al. O objetivo da pesquisa é o reuso e a reciclagem dos componentes das baterias exauridas de íon-Li. Por isso, foram realizados estudos eletroquímicos e caracterização de eletrodepósitos formado sobre Al, já que o Al é o coletor de corrente do eletrodo positivo.

O potencial de deposição igual a -1,00 V foi escolhido por ser um intermediário entre o potencial de -1,10 V (onde a reação de desprendimento de hidrogênio é pronunciada) e -0,90 V (onde a deposição de cobalto se processa com menor eficiência).

#### 4.B-4.1: Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia de Dispersão de Raios-X

A Figura 72a a seguir é a micrografia do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 com ampliação de 1000 x. Neste caso, são observadas regiões de macroporosidade, bem como a presença de microporosidade em algumas regiões. É observado também um maior recobrimento do substrato de Al. A Figura 72b apresenta a microfotografia do mesmo eletrodepósito com aumento de 5000 x.



(a)

(b)

Figura 38: Micrografia do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Al. Em (a) ampliação de 1000 x e em (b) ampliação de 5000x.

O EDX do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 é observado na Figura 73. É observada a presença de Co, Cu, Al, O e C. A Tabela 8 apresenta a composição da superfície do depósito.

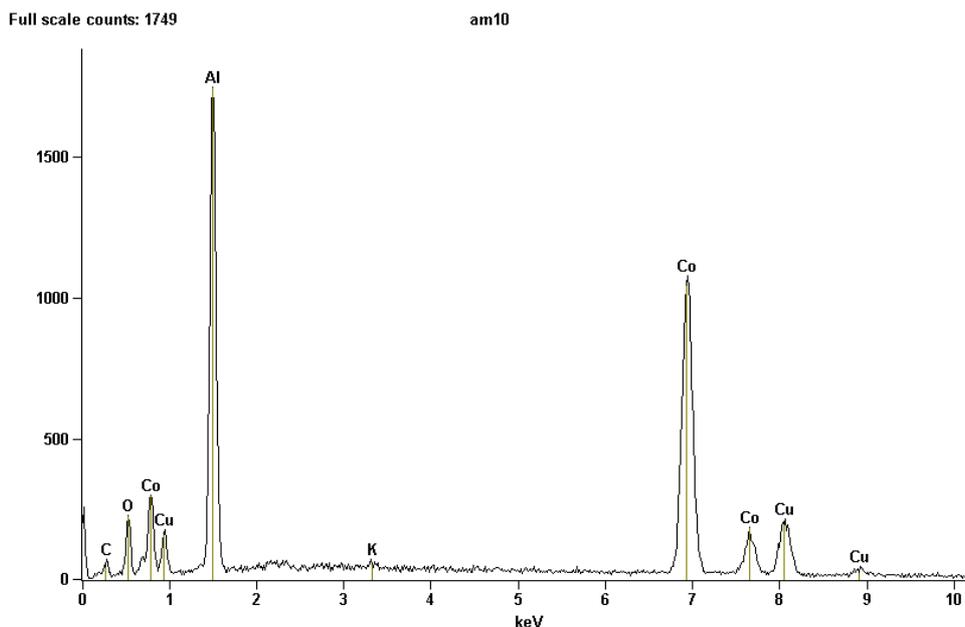


Figura 39: EDX do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7 sobre substrato de Al.

**Tabela 8: Composição da superfície (por EDX) do eletrodepósito Co-Cu em pH = 2,7.**

Elemento	Quantidade (%)
Co	40,67
Cu	11,57
O	10,79
Al	19,38
C	17,38

A Figura 74a representa a micrografia com ampliação de 1000 x para a eletrodeposição em pH = 5,4. São observadas regiões de microporosidade bem como regiões onde o crescimento do eletrodepósito é perpendicular ao substrato. O substrato de Al pode ser visualizado, indicando uma menor deposição de Co e Cu. A Figura 74b é a micrografia do mesmo eletrodepósito

com ampliação de 5000 x, onde o substrato é melhor visualizado bem como o tipo de crescimento do eletrodepósito.

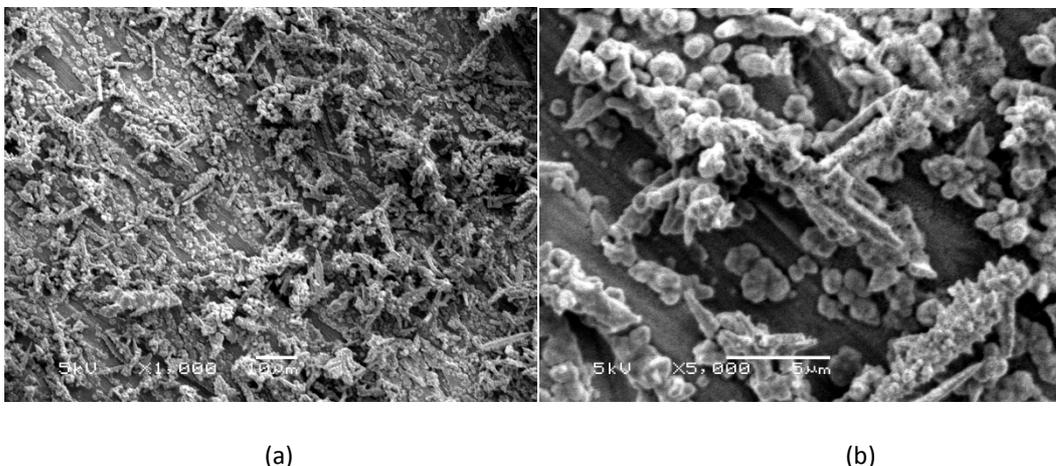


Figura 40: Micrografia do eletrodepósito Co-Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Al. Em (a) ampliação de 1000 x e em (b) ampliação de 5000x.

A análise por EDX (Figura 75) apresenta um pico referente ao substrato de Al. Neste caso, a composição percentual de cobalto e cobre na superfície apresenta um valor praticamente 2 vezes menor do que o eletrodepósito em pH = 2,7, assim como um aumento na contribuição percentual do Al, referente ao substrato. Isto indica que a eletrodeposição em pH = 2,7 apresenta um recobrimento mais homogêneo da superfície e em pH = 5,4 ocorre um crescimento simultâneo bi e tridimensional relativo à superfície.

Na Tabela 9 visualiza-se a composição quantitativa da superfície, onde é observado um grande percentual na composição da superfície relativo ao alumínio, indicando à porosidade do eletrodepósito.

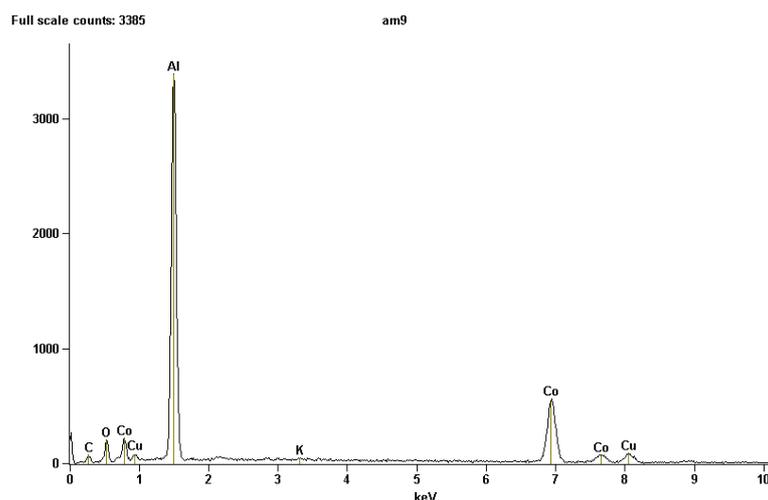


Figura 41: EDX do eletrodeposição Co-Cu em pH = 5,4 sobre substrato de Al

**Tabela 9: Composição da superfície (por EDX) do eletrodeposição Co-Cu em pH = 5,4.**

Elemento	Quantidade (%)
Co	23,72
Cu	5,56
O	13,60
Al	32,52
C	24,60

É observada uma maior quantidade de Co e Cu na superfície do eletrodo, indicando uma maior eficiência na deposição. É observado que neste caso, a intensidade total, relativa as camadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$  do cobalto em pH = 2,7 era próxima de 1000 unidades, enquanto que em pH = 5,4 é da ordem de 800. Para cobre o estudo é análogo, tendo cerca de 500 unidades de intensidade (pH = 2,7) e 100 unidades de intensidade (pH = 5,4). Esta grande diminuição na intensidade de cobre está relacionada a uma maior formação de óxido na superfície, como observado pelos medidas de MECQ. Além disso, é observado na análise por EDX a maior intensidade do pico relativo ao Al em pH

= 5,4 (cerca de 3500 unidades) do que em pH = 2,7 (cerca de 2000 unidades). O resultado obtido por EDX está em pleno acordo com as medidas de MEV.

#### 4.B-4.2: Difratomia de Raios-X

Para caracterizar a fase volume dos eletrodepósitos de cobalto, foram realizadas medidas de difratometria de raios-X, na faixa de  $2\theta$  entre  $5,0^\circ$  e  $50,0^\circ$ , para evitar o aparecimento de picos característicos do substrato de alumínio. A Figura 76 é o difratograma de raios-X para o eletrodepósito de Co-Cu em pH = 5,4. Neste caso, observam-se três picos difratados, a serem discutidos:

- a)  $2\theta = 27,58$ : atribuído a uma fase amorfa do CuO (*JCPDS 44-0706*);
- b)  $2\theta = 31,63$ : atribuído a camada de  $Al_2O_3$  do substrato (*JCPDS 54-019*);
- c)  $2\theta = 38,79$ : atribuído a direção [100] do óxido de cobre II, o CuO (*JCPDS 44-0706*).
- d)  $2\theta = 45,13$ : atribuído a superposição dos picos das direções Co [111] e Cu [111], ambas na estrutura cúbica de face centrada. Segundo a literatura (*LANDOLT e BRADLEY, 1999, SENNA et al, 2008, TAKENO et al 2005, FREITAS, MARSALHA e CELANTE, 2008*), a estrutura hexagonal compacta é a preferencial para a deposição de cobalto. Entretanto, devido a presença de cobre, este tende a direcionar o cobalto a ser estabilizado na estrutura cúbica de face centrada durante a eletrodeposição destes dois elementos (*LANDOLT et al 1999*).

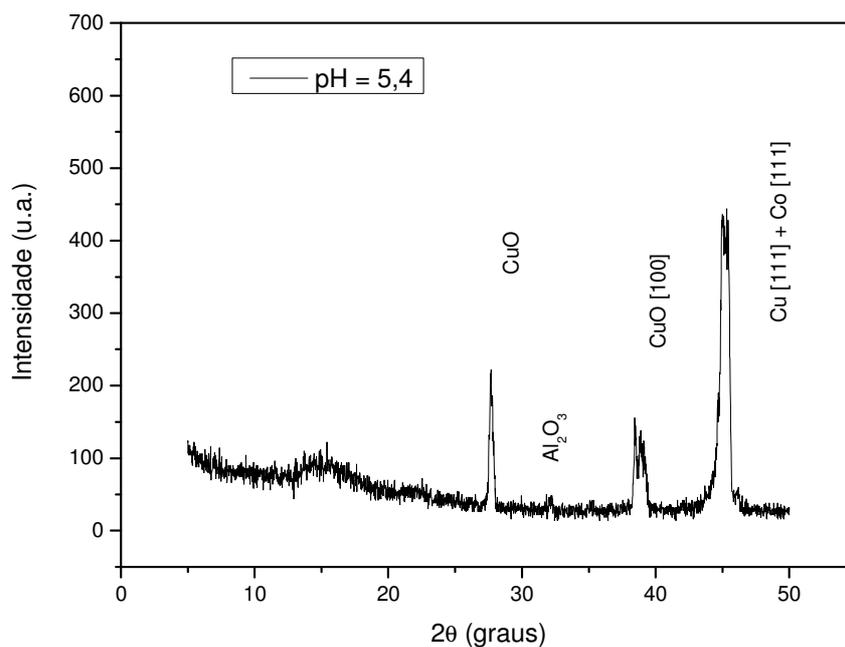


Figura 76: Difratoograma de raios-X para o eletrodepósito de Co-Cu em pH = 5,4 sob substrato de Al.

A presença dos picos nas direções [111] é um indício de crescimento 3D do depósito, e pelo aparecimento da porosidade como já encontrado nas medidas de MEV e EIE.

A Figura 77 apresenta o difratograma obtido para o eletrodepósito em pH = 2,7. São observados os seguintes picos:

- a)  $2\theta = 31,63$ : atribuído a camada de  $Al_2O_3$  do substrato (*JCPDS 54-019*);
- b)  $2\theta = 38,31$ : atribuído a direção [100] do óxido de cobre II, o  $CuO$  (*JCPDS 44-0706*).
- c)  $2\theta = 44,65$ : atribuído a superposição dos picos da direção [111] de cobre e [111] de cobalto, ambas em estrutura CFC.

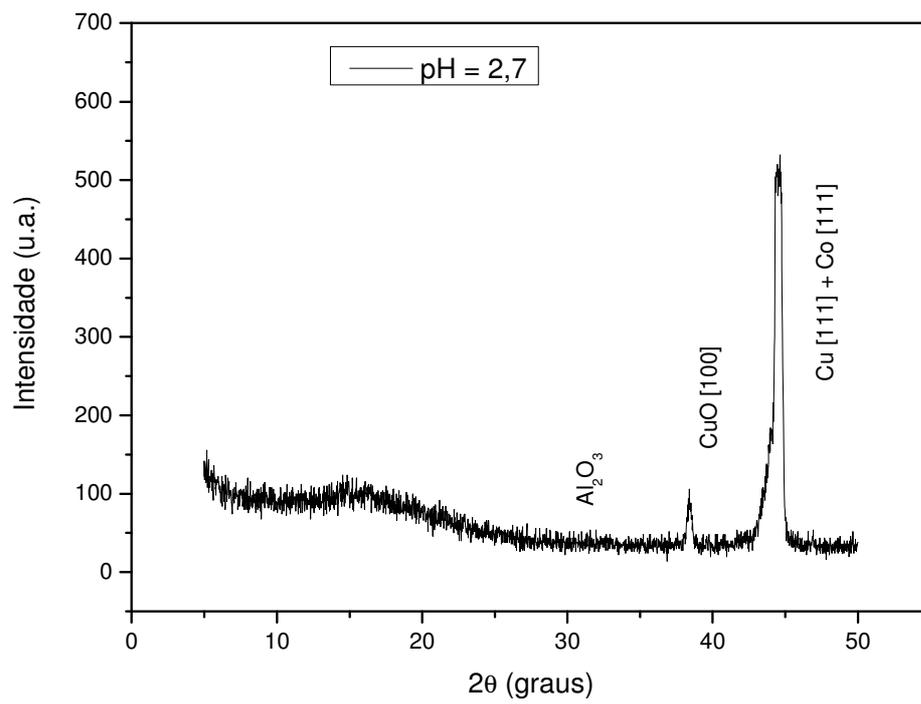


Figura 77: Difratoograma de raios-X para o eletrodepósito de Co-Cu em  $pH = 2,7$  sob substrato de Al.

## 4-C: Eletrodeposição de multicamadas Co-Cu

Nesta seção serão estudados os comportamentos eletroquímicos e realizada a caracterização estrutural, morfológica e química da superfície dos eletrodepósitos multicamadas cobalto-cobre. Utilizando como substratos eletrodos de alumínio, carbono vítreo e platina serão analisados os processos de nucleação e crescimento, por meio de técnicas potenciostáticas e potenciodinâmicas. A caracterização eletroquímica da interface será analisada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Para a caracterização morfológica, foi utilizado substrato de Al, já que este está presente como coletor de corrente do eletrodo positivo.

### 4-C.1: Experimentos potenciodinâmicos

As medidas potenciodinâmicas foram realizadas com o objetivo de determinar os potenciais utilizados para a formação de eletrodepósitos multicamadas Co-Cu sobre substrato de Al e Pt. As medidas potenciodinâmicas foram realizadas partindo do potencial de circuito aberto (-0,30 V) com potencial final igual a -1,50 V e velocidade de varredura igual a  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ . Diferentemente da seção anterior, onde a solução de trabalho era isenta de oxigênio, para a eletrodeposição de multicamadas Co-Cu não foi realizada a purga com nitrogênio. A Figura 78 é o voltamograma típico desta varredura linear. A Figura foi dividida em três regiões, que serão descritas a seguir:

- A) Região de redução do cobre: a redução de cobre ocorre em circuito aberto sobre substrato de Al. Por experimentos realizados pela medição do potencial de circuito aberto, foi observado que a deposição de cobre ocorre em -0,30 V;
- B) Região de redução do cobalto: com o avanço da varredura, a deposição de cobalto ocorre com pico em -1,00 V;

C) Região de desprendimento de hidrogênio: após o potencial de  $-1,00$  V, a reação de desprendimento de hidrogênio é pronunciada, sendo evidenciada pelo súbito aumento da densidade de corrente.

A densidade de corrente relativa ao experimento em  $\text{pH} = 4,5$  é menor que nas outras condições. Isto é um indício de formação de um filme que bloqueia o aumento da corrente conforme a varredura de potencial é realizada no sentido dos potenciais mais catódicos. No  $\text{pH}$  de  $5,4$  observa-se que o bloqueio da corrente ocorre até  $-1,20$  V. Esse comportamento também está associado a formação de filmes de cobalto e cobre. Para potenciais mais catódicos que  $-1,2$  V ocorre a redução dos filmes juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio.

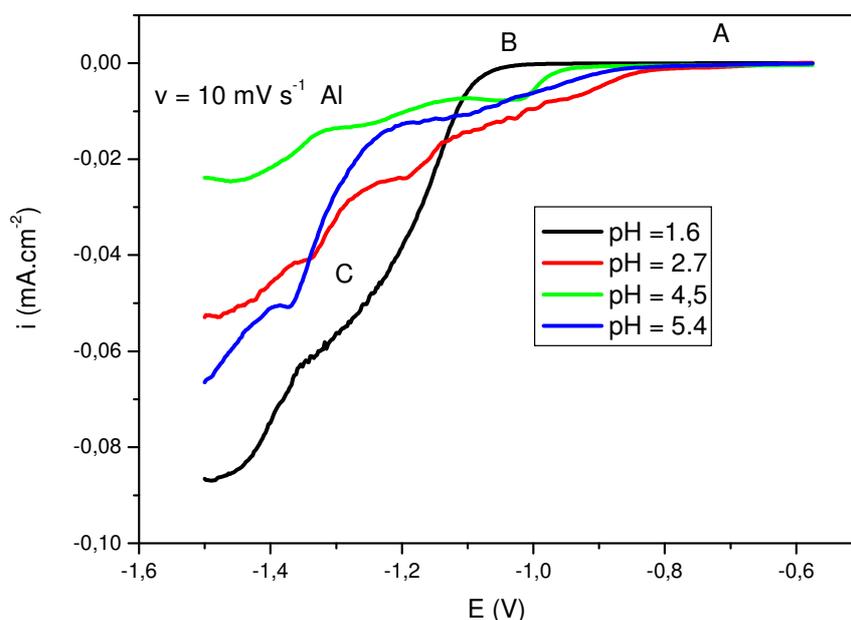


Figura 78: Variação do pH para a eletrodeposição de Co e Cu, sob substrato de Al,  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante,  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 79 representa a voltametria cíclica da solução de cobalto e cobre em  $\text{pH} = 5,4$  sobre substrato de Al, onde é observado que, na varredura da região catódica (B), o comportamento é semelhante ao apresentado na Figura

78. Este comportamento também é observado na solução com  $\text{pH} = 2,7$ . Na varredura anódica, ocorre a oxidação do substrato e do eletrólito (A), com o aumento da corrente, não sendo possível a observação de picos referentes a oxidação dos eletrodepósitos de cobalto e cobre na velocidade de varredura utilizada.

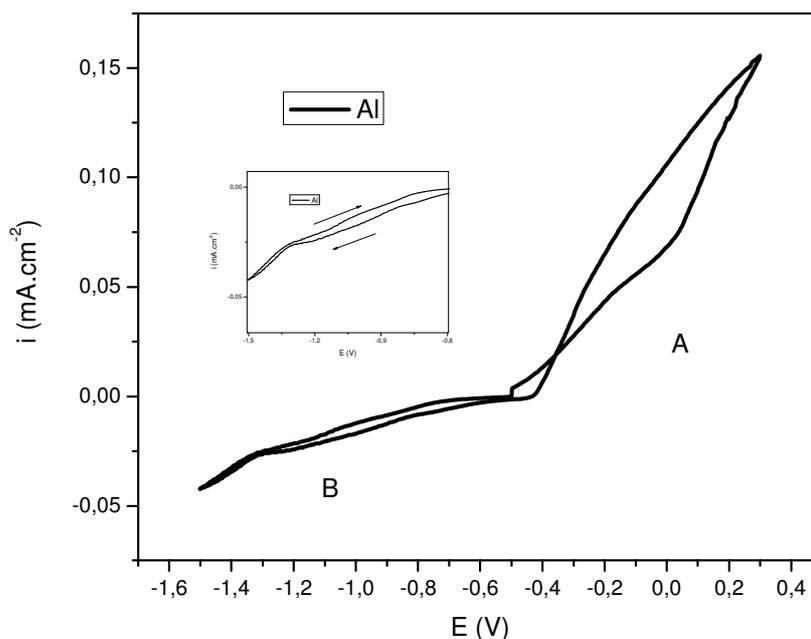


Figura 79: Voltametria cíclica para a eletrodeposição de multicamadas Co-Cu em  $\text{pH} = 5,4$  sob substrato de Al.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

A Figura 80 apresenta a voltametria cíclica do sistema Co-Cu em  $\text{pH} = 2,7$  sob substrato de Pt. O potencial de deposição de cobalto ocorre em  $-1,01 \text{ V}$  (A). Com a inversão do potencial, a eletrodeposição ocorre, até a região próxima a  $-0,10 \text{ V}$ , onde se verifica um aumento da corrente de dissolução do depósito. O primeiro pico, com  $E = -0,164 \text{ V}$  (C) está relacionado ao processo de dissolução de cobalto. Com o avanço da varredura, inicia-se o processo de oxidação do depósito de cobre. Este processo apresenta dois picos de dissolução: o primeiro, em  $0,093 \text{ V}$  (D) relacionado à oxidação do cobre metálico para  $\text{Cu}^+$  e o segundo, em  $0,291 \text{ V}$  (E) com o processo de oxidação de  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$  (KÁLMAN *et al*, 2005).

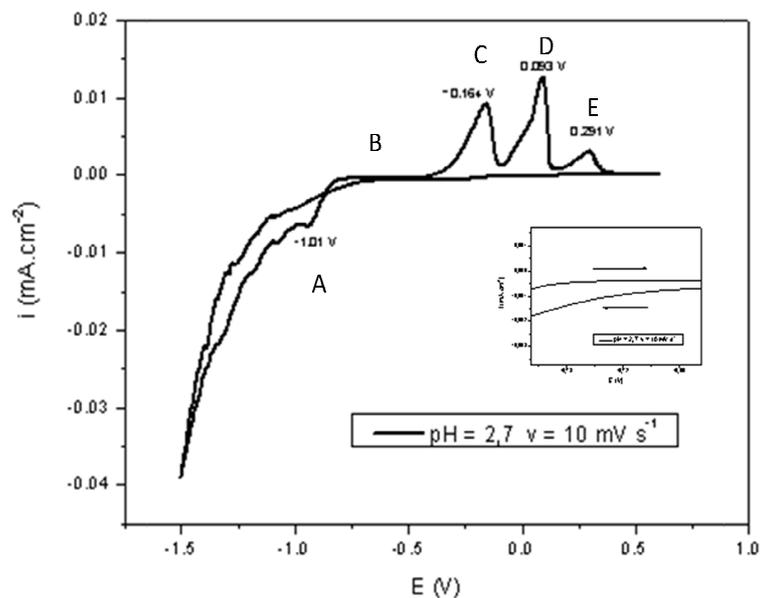


Figura 80: Voltametria cíclica do sistema Co-Cu em pH = 2,7 com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Pt, com  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

A voltametria cíclica sobre substrato de Pt da solução Co-Cu em pH = 5,4 é apresentada na Figura 81. Na região de -1,00 V (A) observa-se um ombro de corrente, com a deposição de cobalto ocorrendo concomitantemente com a reação de evolução de hidrogênio. A partir do potencial de inversão, a deposição se processa (B) até potencial igual a - 0,116 V, onde ocorre a dissolução do depósito de cobalto (C) em apenas uma etapa. Com o avanço da varredura, a dissolução do depósito de cobre novamente se processa em duas etapas, onde a primeira em 0,097 V (D) referente à oxidação do cobre metálico a  $\text{Cu}^+$ , e, em potencial igual a 0,256 V (E) ocorre a oxidação do  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$ .

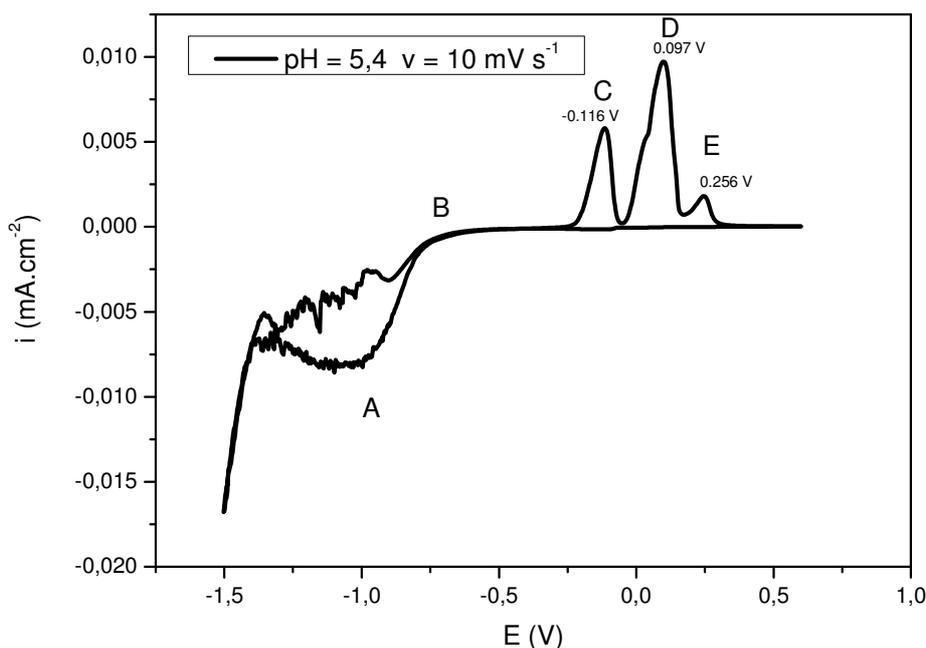


Figura 81: Voltametria cíclica do sistema Co-Cu em pH = 5,4 com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Pt, com  $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4-C.2: Saltos potencioestáticos

Com o objetivo de formar eletrodepósitos multicamadas Co-Cu foram realizados saltos potencioestáticos, que consistia em aplicar um potencial de deposição de cobalto por um determinado tempo e, posteriormente, saltar diretamente ao potencial de deposição de cobre. Com estas condições, foram realizados saltos potencioestáticos no sistema Co-Cu nos seguintes potenciais:

i) **E = -1,00 V para Co:**

Nesta condição, de acordo com as medidas de microbalança e potenciodinâmicas, apresentadas na seção **4.B-1**, foi observado que a deposição de cobalto apresenta maior densidade de corrente e, de acordo com a literatura, nesta região a eficiência de carga é da ordem de 98% (*FREITAS e MARSALHA, 2007*).

**ii) E = -0,3 V para Cu:**

Conforme visto na Figura 81, para potenciais menos catódicos que -0,8 V a corrente do sistema não varia, sendo possível a deposição de cobre em potenciais menores que -0,8 V. Entretanto, como dito anteriormente, a eletrodeposição de cobre ocorre em potencial de circuito aberto, sendo então escolhido o potencial de -0,3 V.

Esta condição de potencial garante, além da deposição preferencial de cada elemento, que o depósito de cobalto não seja oxidado durante a deposição de cobre.

As Figuras 82 e 83 são os cronoamperogramas do sistema Co-Cu em pH = 2,7 e 5,4 durante 100 segundos de deposição para cada elemento sob substrato de Al, Pt e CV. Os eletrodos de Al por terem um filme de óxido na superfície apresentam menores correntes de deposição de cobalto comparado com Pt e CV. A corrente relacionada ao depósito de cobalto em pH = 2,7 é maior do que em pH = 5,4 durante todo o processo de eletrodeposição. Isto está relacionado à eletrodeposição de cobalto simultaneamente com a reação de desprendimento de hidrogênio. Observa-se também que durante a eletrodeposição de cobalto, a corrente apresenta oscilações durante o processo. As oscilações de corrente podem estar relacionadas a deposição de cobalto com adsorção de hidrogênio. Já em pH = 5,4, a corrente mantém-se constante. Observa-se também que os picos de nucleação dos depósitos de Cobre são bem definidos

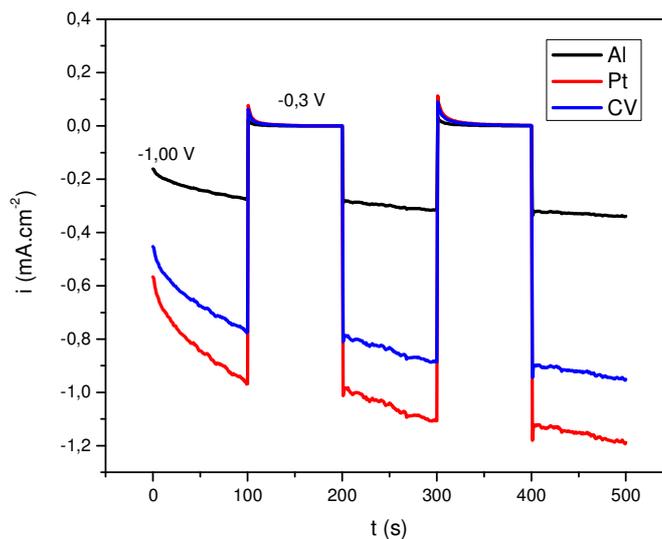


Figura 42: Salto potenciostático do sistema Co-Cu em pH = 2,7 sob substrato de Al, Pt e CV.

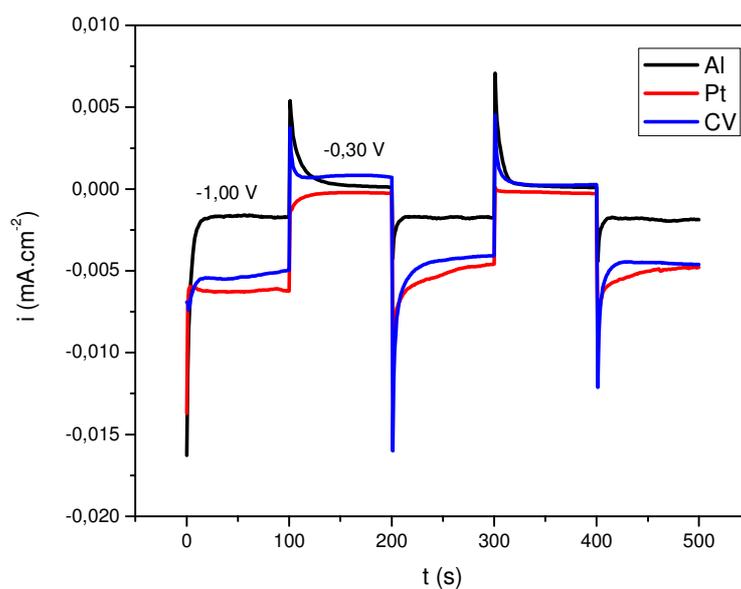


Figura 43: Salto potenciostático do sistema Co-Cu em pH = 5,4 sob substrato de Al, Pt e CV.

Nas Figuras 84, 85 e 86 os modelos de nucleação e crescimento de eletrodepósitos de cobalto sobre substrato de Al, Pt e CV, respectivamente são representados. É observado que em pH = 2,7, o modelo tende a um crescimento instantâneo, onde os núcleos são formados rapidamente e por todo o substrato. Este tipo de nucleação está relacionado com o crescimento bidimensional (2D), sendo a morfologia do eletrodepósito mais homogênea. Já

para  $\text{pH} = 5,4$  o crescimento tende a ser progressivo, onde a taxa de nucleação é lenta com grande número de sítios ativos, relativo a um crescimento tridimensional (3D). Observa-se uma melhor concordância entre os resultados experimentais e teóricos para os substratos de Pt e Carbono vítreo. A pequena variação apresentada no substrato de Al é devida a camada de óxido presente.

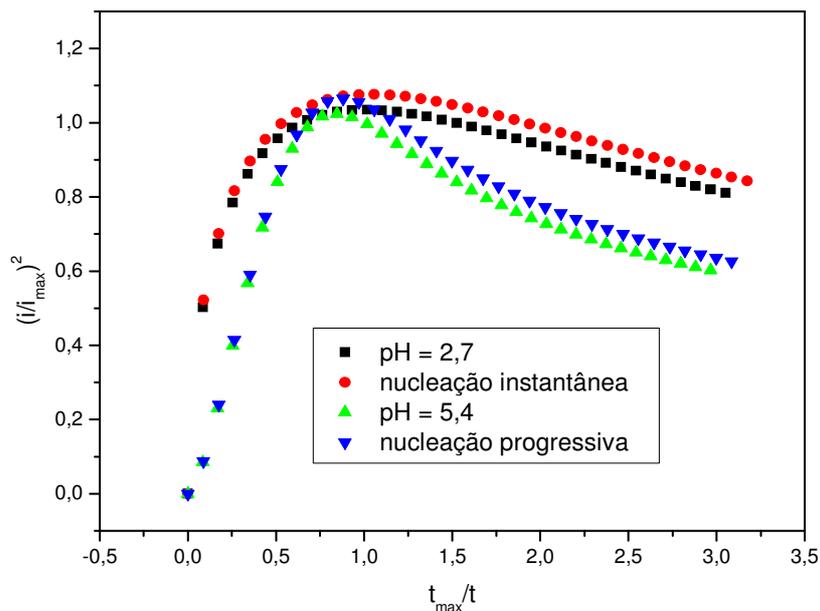


Figura 44: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de Al.

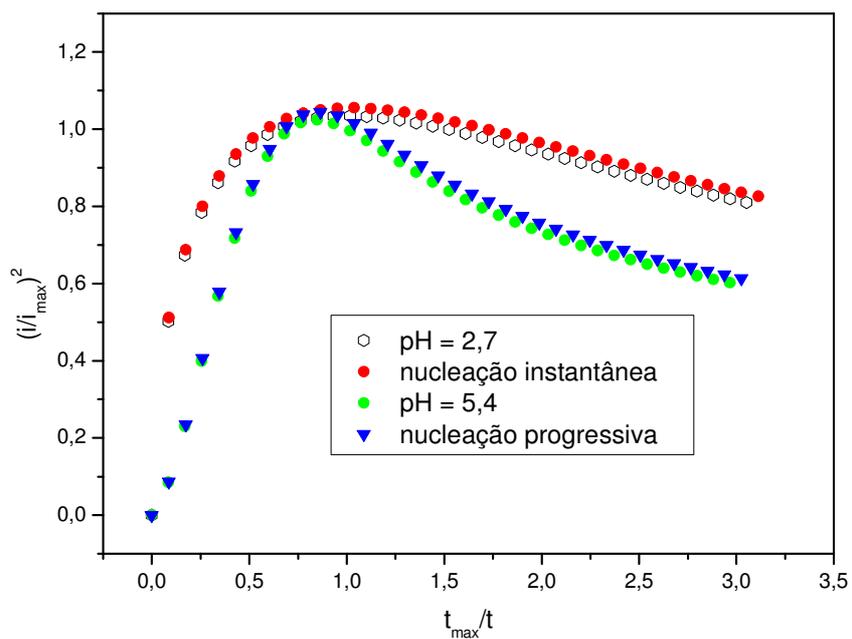


Figura 45: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de Pt.

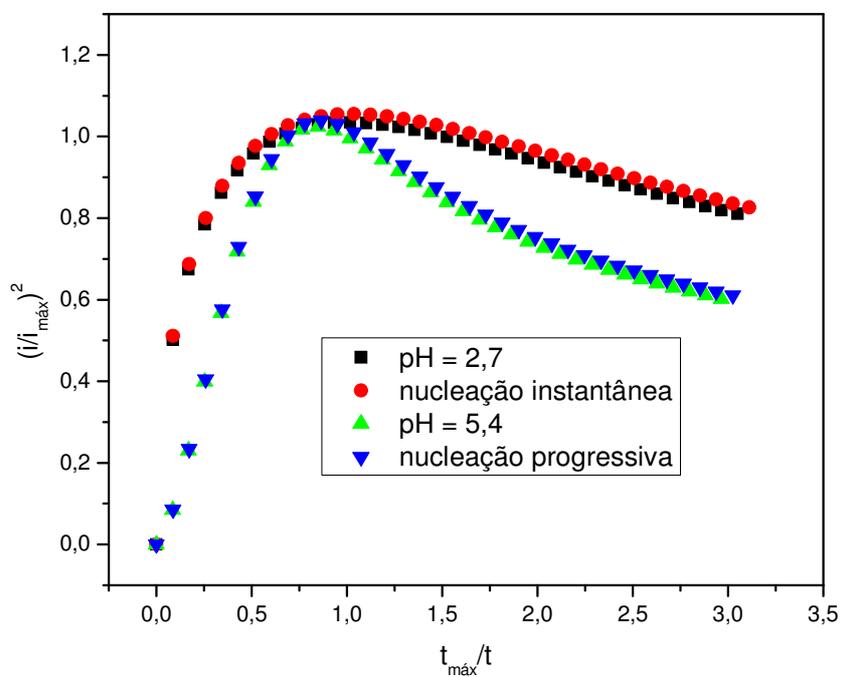


Figura 86: Modelos de nucleação para os eletrodepósitos de cobalto nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de CV.

Os modelos de nucleação dos eletrodépósitos multicamadas Co-Cu foram aplicados para o cobre (Figura 87). Em  $\text{pH} = 2,7$  o resultado experimental se aproxima do teórico para nucleação instantânea e, em  $\text{pH} = 5,4$  tende ao modelo de nucleação progressiva. Entretanto, ocorre um desvio entre os resultados experimentais e teóricos. Isto pode indicar a ocorrência de ambos os tipos de nucleação. Isto difere do encontrado na seção **4-A**, provavelmente pelo fato de que a deposição de cobre esteja ocorrendo sobre uma camada porosa previamente existente de cobalto.

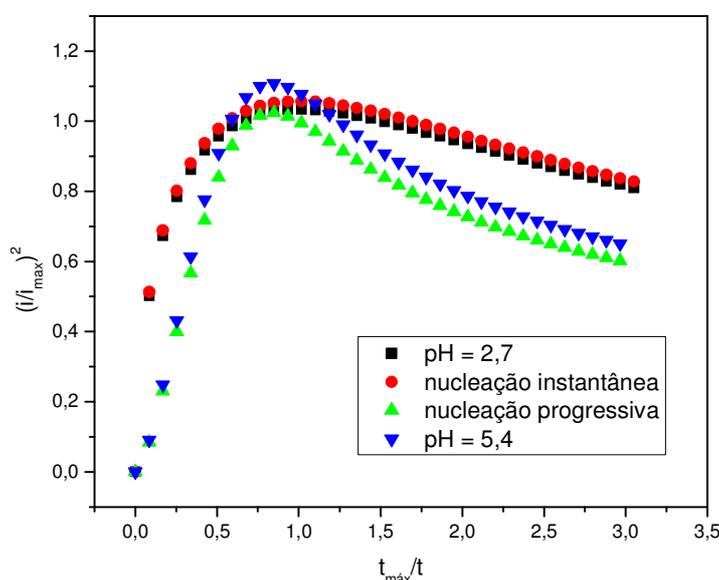


Figura 87: Modelos de nucleação para os eletrodépósitos de cobre nos depósitos multicamadas Co-Cu em substrato de Co.

#### 4-C.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para complementar os dados dos experimentos potenciostáticos, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A Figura 88 representa o diagrama de Nyquist do eletrodépósito multicamada Co-Cu crescido em ambos os valores de pH para a densidade de carga igual a  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$  sobre substrato de alumínio. O  $E_{\text{ca}}$  medido para os experimentos de EIE foi igual a  $-0,42 \text{ V}$ .

O digrama de Bode do eletrodepósito pode ser visualizado nas Figuras 89 e 90. O comportamento indutivo pode ser visualizado nos diagramas de Nyquist e Bode apresentados. Durante a variação do ângulo de fase, ocorre uma variação positiva do ângulo.

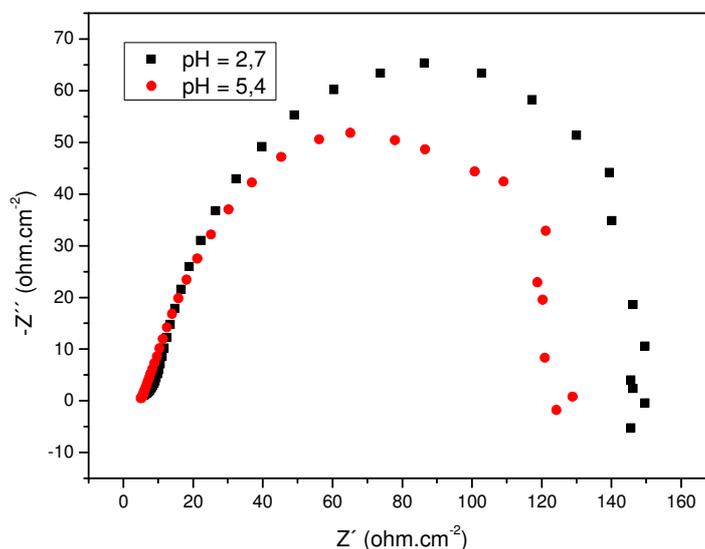


Figura 88: Diagrama de Nyquist para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em ambos os valores de pH, com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

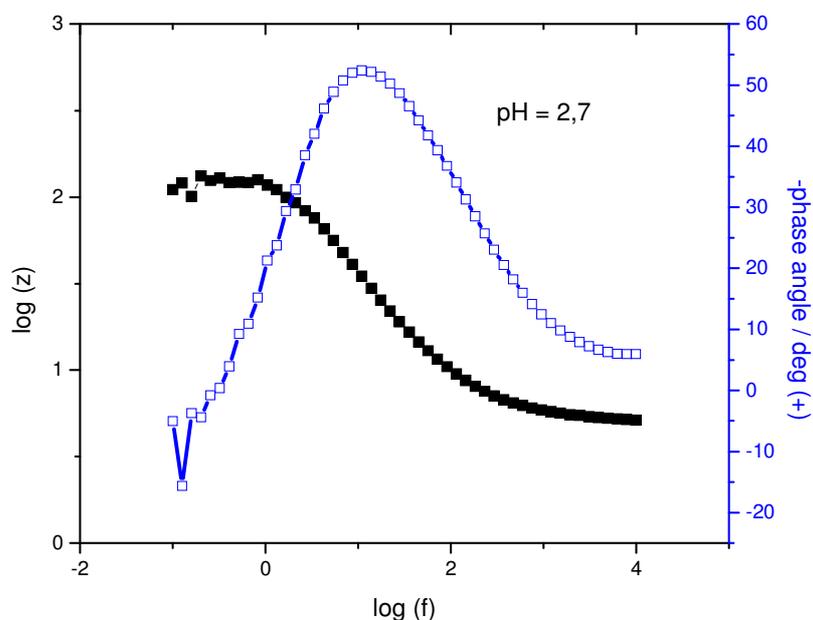


Figura 46: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em pH = 2,7, com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

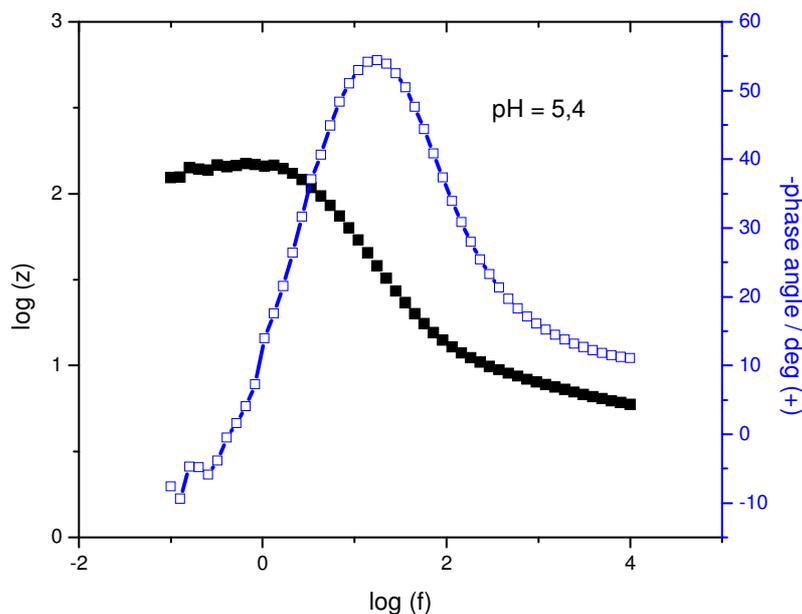


Figura 47: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em  $\text{pH} = 5,4$ , com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

O circuito equivalente (Figura 91) de ambos os sistemas, foi obtido com tratamento de dados pelo software FRA. Obteve-se na forma de um circuito  $R_s(R_pQL)$ , onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência de polarização, Q o elemento de fase constante e L um indutor. A presença do elemento n é um indicativo da dispersão da constante de tempo, com o desvio de um capacitor ideal (BARD e FAULKNER, 2001), sendo a irregularidade do eletrodepósito formado a responsável pelo seu aparecimento. O valor teórico de n para um capacitor ideal é igual a 1,00. As placas do capacitor ideal estão perfeitamente paralelas e o campo elétrico entre elas é uniforme. Com a diminuição do valor de n, ocorre perda da uniformidade do campo elétrico. O valor encontrado de n para o circuito equivalente do depósito multicamada formado em  $\text{pH} = 2,7$  (0,8434) é mais próximo do valor ideal do que o encontrado em  $\text{pH} = 5,4$  (0,807). Isto indica que o eletrodepósito crescido em  $\text{pH} = 2,7$  é mais homogêneo do que o crescido em  $\text{pH} = 5,4$ . O valor de n mais próximo do ideal pode ser correlacionado a um tipo de crescimento bidimensional ou instantâneo. O valor de n para o eletrodepósito crescido em

pH = 5,4, pode ser correlacionado a um crescimento tridimensional ou progressivo, conforme mostraram as análises dos modelos de nucleação.

A presença do elemento indutivo L está associada ao processo de dissolução do filme de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  formado durante a eletrodeposição, como as medidas de MECQ da seção **4.B**, relativa ao eletrodepósito Co-Cu.

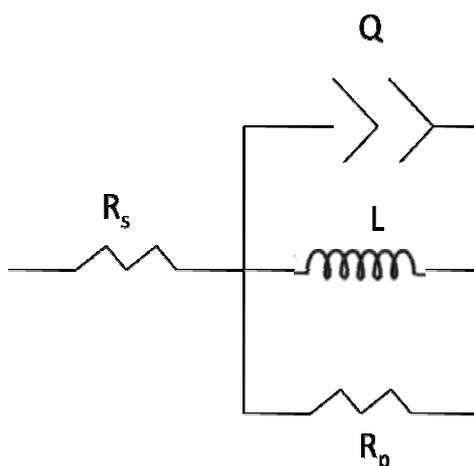


Figura 48: Circuito equivalente atribuído aos depósitos multicamadas Co-Cu em ambas as condições de pH e densidades de carga.

Na Tabela 10 estão os resultados da simulação do circuito equivalente do sistema:

**Tabela 10: Parâmetros do circuito equivalente para o sistema multicamada Co-Cu em ambos os valores de pH com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	pH = 2,7		pH = 5,4	
	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)
$R_s$ ( $\Omega$ )	4,436	1,133	4,651	1,132
$R_p$ ( $\Omega$ )	97,1	2,053	63,3	2,053
$Q$ ( $\mu\text{F}$ ) <sup>n</sup>	0,001453	7,700	0,001713	9,804
n	0,8434	1,512	0,807	1,923
L (H)	107,1	17,044	88,66	14,265

O sistema multicamada Co-Cu foi investigado aplicando densidade de carga igual a  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . O  $E_{ca}$  medido para os experimentos de EIE foi igual a  $-0,49 \text{ V}$ .

A Figura 92 é o diagrama de Nyquist do sistema sob substrato de alumínio. Os diagramas de Bode para a eletrodeposição de multicamadas Co-Cu com densidade de carga  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$  são apresentados nas Figuras 93 e 94. Novamente, é encontrado um circuito equivalente na forma  $R_s(R_pQ)L$ , semelhante ao circuito representado na Figura 91. A Tabela 11 mostra os parâmetros encontrados. Verifica-se comparando as Tabelas 10 e 11 que a resistência de polarização para os eletrodepósitos formados com densidade de carga igual a  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$  é menor do que os formados com densidade de carga de  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ . A variação da  $R_p$  pode estar associada a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) da reação.

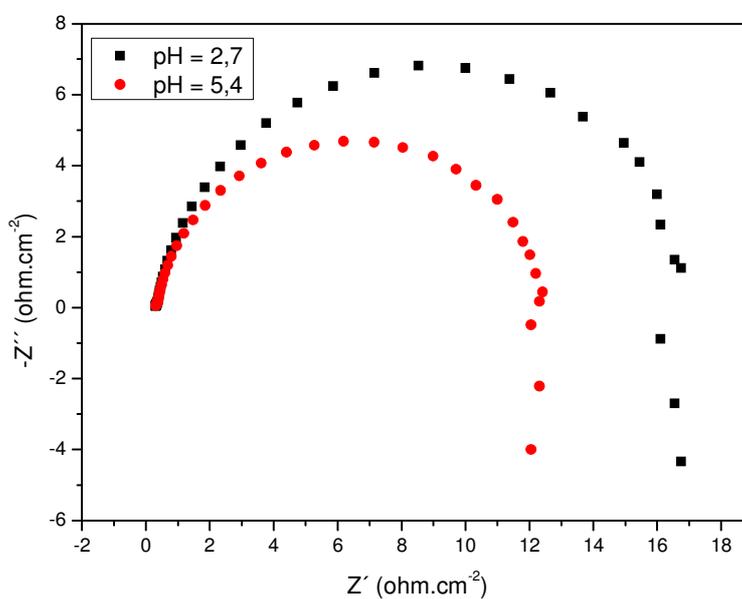


Figura 49: Diagrama de Nyquist para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sob substrato de Al, em ambos os valores de pH, com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

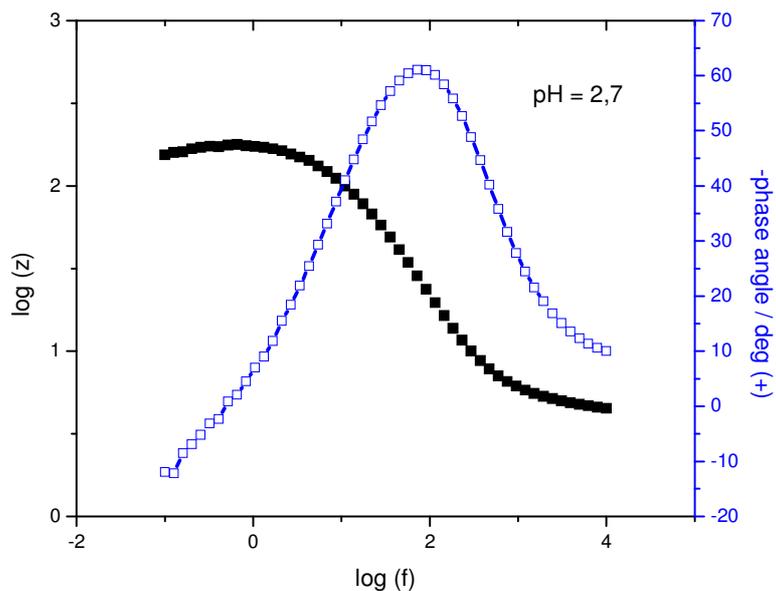


Figura 50: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Pt, em pH = 2,7, com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

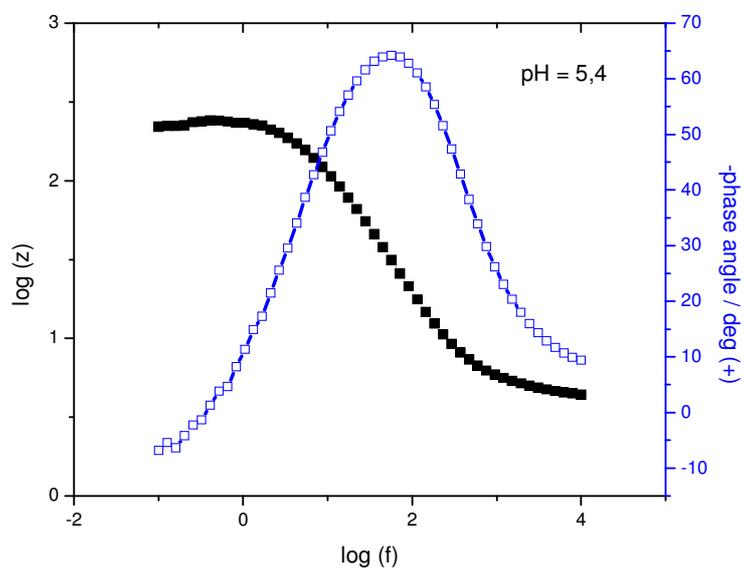


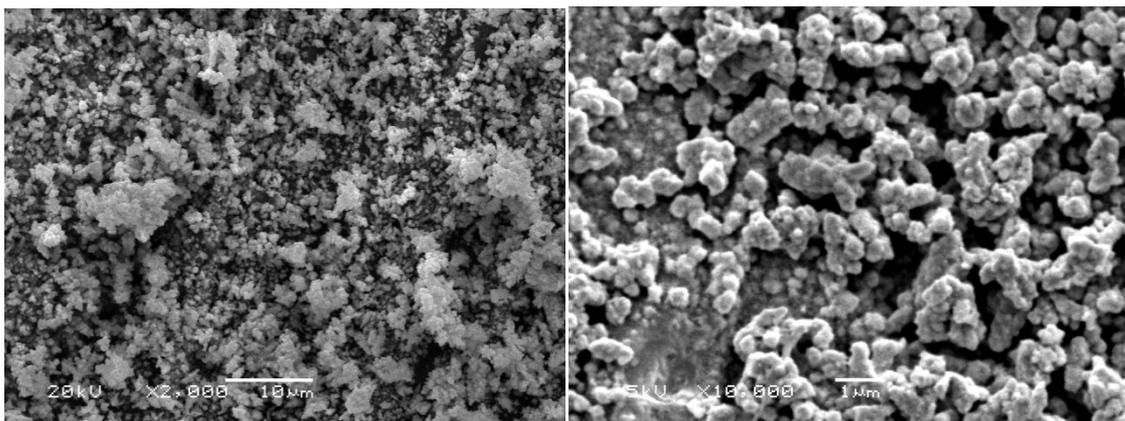
Figura 51: Diagrama de Bode para os eletrodepósitos multicamadas Co-Cu, com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Pt, em pH = 5,4, com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

**Tabela 11: Parâmetros do circuito equivalente para o sistema multicamada Co-Cu em ambos os valores de pH com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	pH = 2,7		pH = 5,4	
	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)
$R_s (\Omega)$	2,331	2,647	2,874	3,017
$R_p (\Omega)$	16,64	5,214	12,41	6,961
$Q (\mu\text{F})^n$	0,02844	3,408	0,02736	4,048
n	0,8681	0,643	0,8573	0,745
L (H)	2,653	12,415	1,997	9,5705

#### 4-C.5: Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X

A análise morfológica dos eletrodepósitos multicamadas Co-Cu foi estudada por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) sob substrato de Al. A Figura 95a é a microfotografia do eletrodepósito multicamada crescido sobre substrato de Al, com densidade de carga igual a  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$  e pH = 2,7 com ampliação de 2000x. É possível observar duas regiões distintas: uma com pequenos núcleos formados e a outra região, com maior porosidade. Com uma ampliação de 10000x (Figura 95b), a presença destas duas regiões é mais evidenciada. É observado que a região com microporosidade apresenta um recobrimento homogêneo do substrato. Já a outra região, é observada uma região de macroporosidade. Outra explicação para a formação de microporosidade poderia ser o processo de *electroless*, onde ocorre a formação de uma reação espontânea do depósito de cobre e dissolução de cobalto. Para diminuir o efeito da dissolução espontânea do depósito de cobalto os eletrodos eram retirados imediatamente das soluções contendo Co-Cu após o término da polarização.



(a)

(b)

Figura 95: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 2,7$ . Em (a) ampliação de 2000x e em (b) ampliação de 10000x.

A Energia Dispersiva de Raios-X do eletrodepósito é apresentada na Figura 96. A detecção de Cu presente no diagrama deve-se a porosidade do eletrodepósito. A Tabela 12 representa a composição percentual da superfície do eletrodepósito:

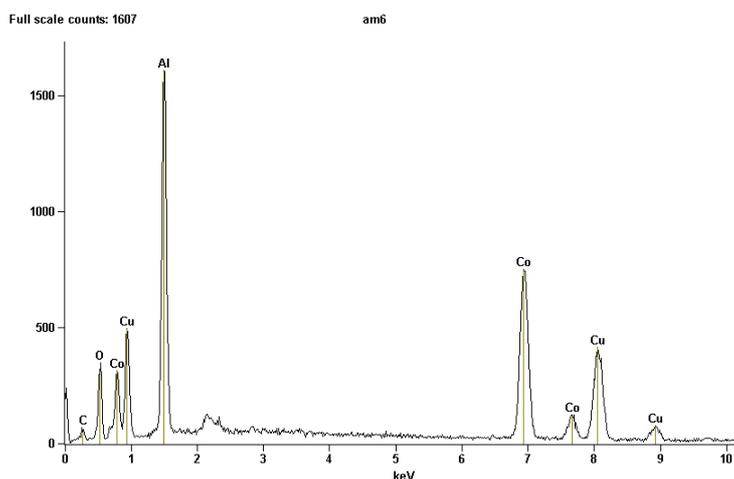


Figura 96: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

**Tabela 12: Composição percentual da superfície do eletrodepósito multicamada Co-Cu em pH = 2,7 com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Co	26,49
Cu	23,76
O	16,55
Al	17,26
C	15,93

A Figura 97a a seguir é a microfotografia do eletrodepósito multicamada crescido sobre substrato de Al, com densidade de carga igual a  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$  e pH = 2,7 com ampliação de 2000x. É possível observar que o eletrodepósito apresenta duas regiões distintas: uma com microporosidade, e outra, de maior porosidade (macroporosidade). Com a ampliação para 10000x (Figura 99b), é possível observar que o eletrodepósito apresenta um crescimento tridimensional, relacionado com o modelo de nucleação progressivo e com isso, o aumento da microporosidade do eletrodepósito.

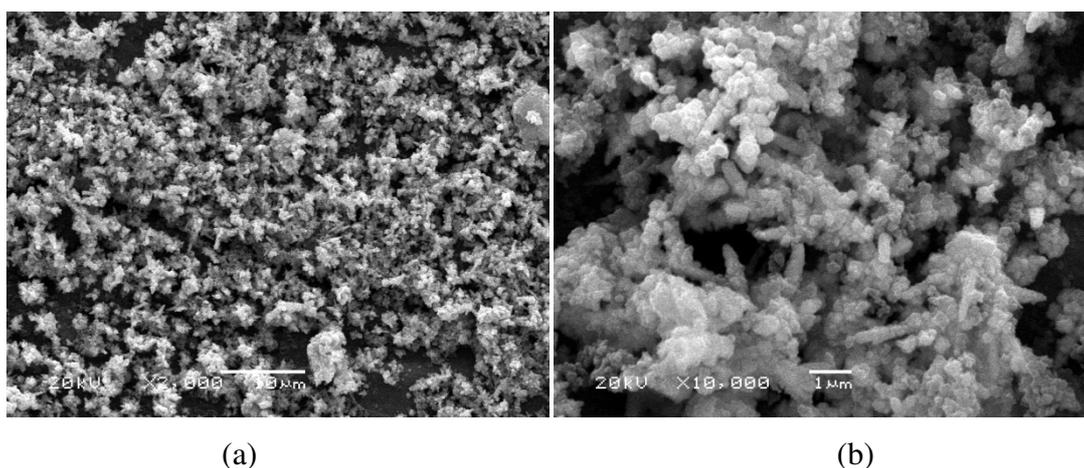


Figura 97: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ . pH = 2,7. Em (a) ampliação de 2000x e em (b) ampliação de 10000x.

A Figura 98 apresenta o EDX do eletrodepósito. A presença de ouro no sistema se deve à metalização da amostra. É observado que na superfície, a presença dos elementos Co, Cu e O é apresentada na Tabela 13:

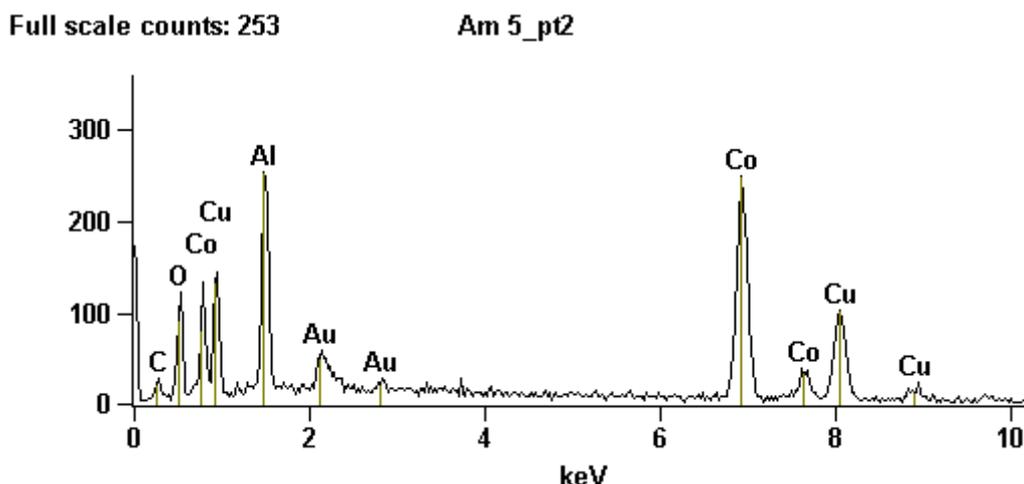


Figura 52: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

**Tabela 13: Composição percentual da superfície do eletrodepósito multicamada Co-Cu em  $\text{pH} = 2,7$  com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Co	30,10
Cu	18,89
O	16,17
Al	8,73
C	19,83

A Figura 99a é a microfotografia dos eletrodepósitos formados aplicando densidade de carga igual a  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $\text{pH} = 5,4$ . São observadas duas regiões distintas: pequenos núcleos e outra, com maior porosidade, conforme visto pelos modelos de nucleação estudados anteriormente. Com o aumento da

densidade de carga para  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$  (Figura 99b), ocorre um crescimento na região de macroporosidade. Isto está de acordo com as medidas de EIE, uma vez que para esta densidade de carga aplicada, os valores de  $R_p$  e  $n$  são menores do que na condição de  $\text{pH} = 2,7$ , evidenciando uma maior porosidade e, conseqüentemente, uma maior exposição do substrato de Al.

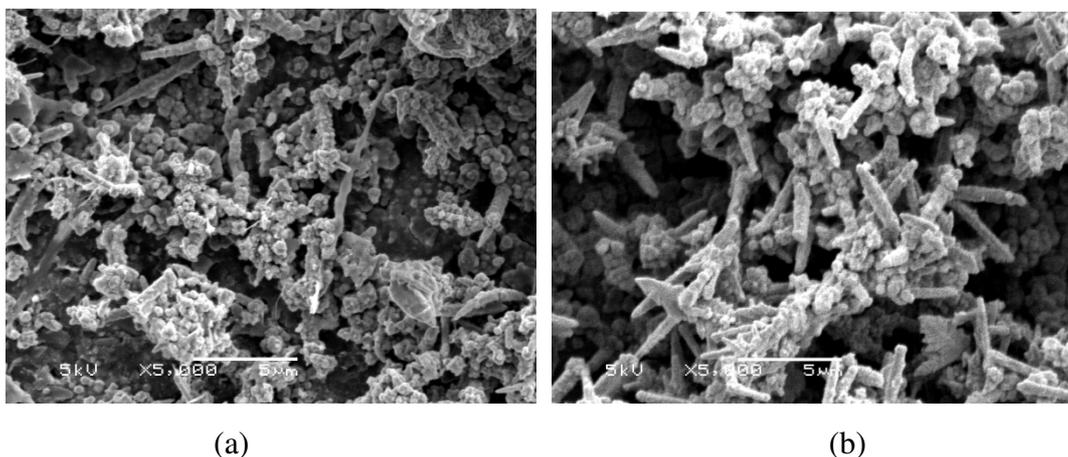


Figura 99: Microscopia eletrônica de varredura para o eletrodeposição multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al.  $\text{pH} = 5,4$ , ampliação de  $5000\times$ . Em (a)  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$  e em (b)  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .

O gráfico de EDX para  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$  é apresentado na Figura 100. Neste caso, observa-se um aumento da intensidade relativa ao pico do alumínio em relação aos eletrodeposições multicamadas Co-Cu em  $\text{pH} = 2,7$ . Isto é um indício de que em  $\text{pH} = 5,4$  ocorre uma maior exposição do substrato, levando a uma maior porosidade do eletrodeposição. Na Tabela 14 está descrita a composição percentual da superfície:

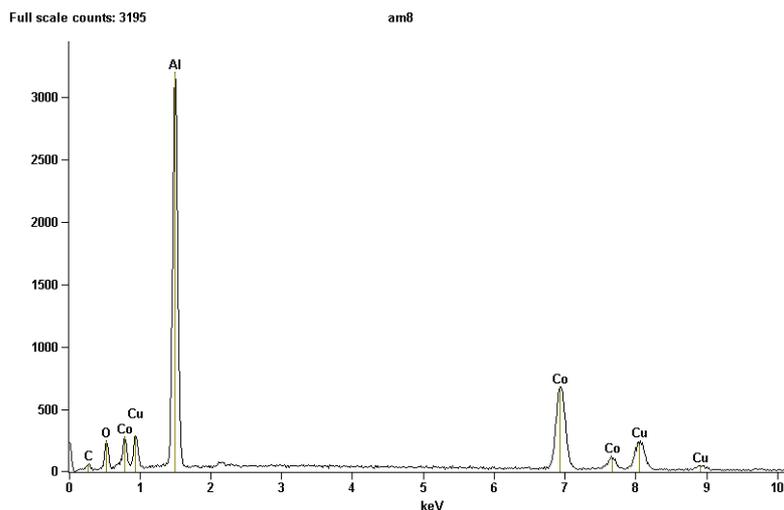


Figura 53: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodeposição multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 5,4$ .

**Tabela 14: Composição percentual da superfície do eletrodeposição multicamada Co-Cu em  $\text{pH} = 5,4$  com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Co	26,12
Cu	13,49
O	12,16
Al	30,11
C	18,13

O gráfico de EDX para  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$  é apresentado na Figura 101. A Tabela 15 mostra a composição da superfície:

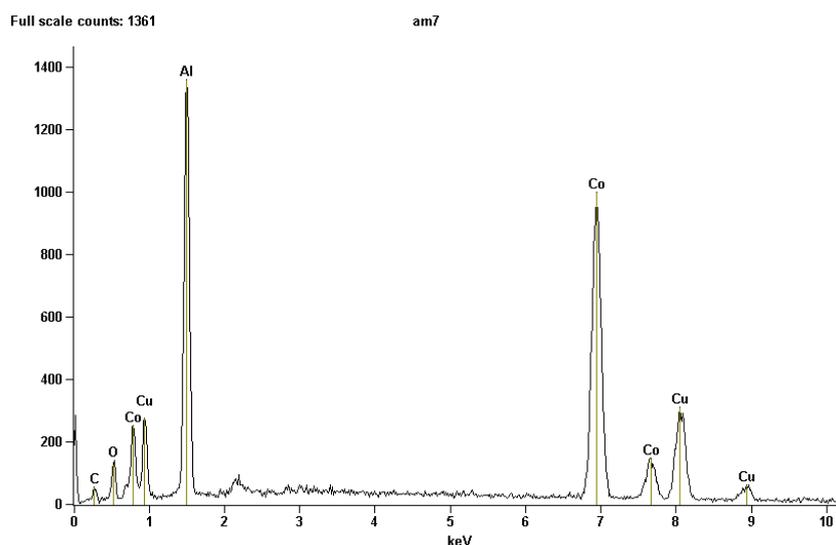


Figura 54: Energia dispersiva de raios-X para o eletrodeposição multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $pH = 5,4$ .

**Tabela 15: Composição percentual da superfície do eletrodeposição multicamada Co-Cu em  $pH = 5,4$  com  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ .**

Elemento	Quantidade (%)
Co	39,84
Cu	19,17
O	7,16
Al	17,65
C	16,18

Foi observado pelas análises de EDX que o substrato em ambas as condições de densidade de carga em  $pH = 2,7$  apresenta menor porcentagem de composição da superfície do que nos eletrodeposições crescidas em  $pH = 5,4$ . Isto vai de acordo com a proposta do modelo de crescimento bidimensional para  $pH = 2,7$ , onde os núcleos apresentam crescimento instantâneo. Em  $pH = 5,4$ , por apresentar uma maior quantidade de regiões de macroporosidade, em que a porcentagem de Al detectado na superfície é maior do que em  $pH = 2,7$ , indica um crescimento tridimensional ao substrato, onde os núcleos apresentam crescimento progressivo.

#### 4.C-6 Difractometria de Raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica de análise da fase volume de eletrodepósitos. Diferentemente da técnica de EDX, que analisa a superfície do depósito.

A Figura 102 é um difratograma típico dos eletrodepósitos multicamadas Co-Cu formados aplicando densidade de carga igual  $2,0 \text{ C cm}^{-2}$  em soluções com  $\text{pH} = 2,7$ . Os seguintes picos foram difratados:

- $2\theta = 31,64$ : referente à presença da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no substrato de alumínio (*JPCDS 54-019*);
- $2\theta = 38,67$ : referente a direção [100] de um óxido de cobre II, o  $\text{CuO}$  (*JCPDS 44-0706*).
- $2\theta = 44,95$ : refere-se a existência das direções cúbica de face centrada (CFC)  $\text{Cu}$  [111] (*JCPDS 04-0836*) e  $\text{Co}$  [111] (*JCPDS 15-0806*).

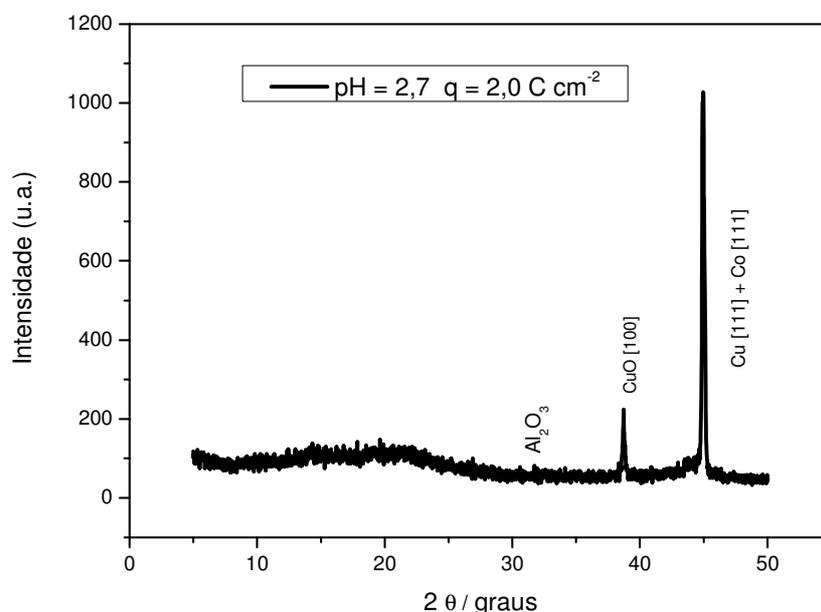


Figura 55: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 2,7$

Com o aumento da densidade de carga para  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , na Figura 103 são observados os seguintes picos:

- d)  $2\theta = 18,15$ : referente a direção [110] de um óxido de cobre, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 34-1354).  $2\theta = 36,74$ : refere-se a direção [111] do  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 34-1354);
- e)  $2\theta = 31,64$ : referente à presença da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no substrato de alumínio (JPCDS 54-019);
- f)  $2\theta = 38,44$ : referente a direção [100] do óxido de cobre II, o  $\text{CuO}$  (JCPDS 44-0706).
- g)  $2\theta = 41,33$ : referente a estrutura hexagonal compacta do cobalto, na direção [100], referente a um crescimento bidimensional, pois ocorre paralelamente ao substrato no eixo X (JCPDS 05-0727).
- h)  $2\theta = 43,15$ : refere-se a estrutura cúbica de face centrada do cobre na direção [111];
- i)  $2\theta = 44,95$ : referente a estrutura cúbica de face centrada do cobalto na direção [111].

Neste caso, os picos referentes às estruturas cúbicas de face centrada de Co e Cu não se superpõem em um único pico. Apesar de estar em uma condição de  $\text{pH} = 2,7$ , a formação de óxidos de cobre I ocorre devido a alcalinização da interface eletrodo/solução.

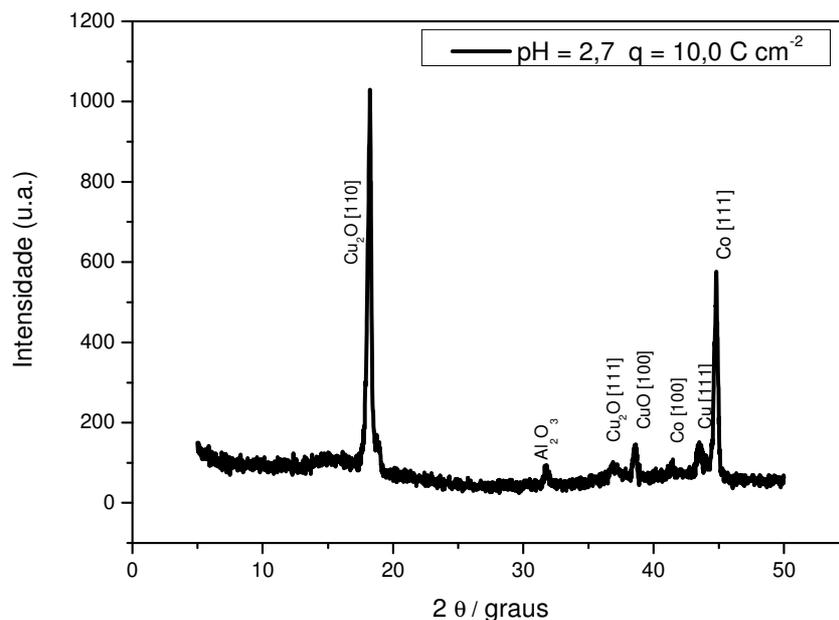


Figura 56: Difractometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[Co^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[Cu^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $H_3BO_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $pH = 2,7$ .

As Figuras 104 e 105 são difratogramas típicos dos eletrodepósitos multicamada Co-Cu em  $pH = 5,4$  com  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$  e  $10,0 \text{ C cm}^{-2}$ , respectivamente. São observados os seguintes picos:

- a)  $2\theta = 18,15$ : refere-se a direção [110] de um óxido de cobre, o  $Cu_2O$  (JCPDS 34-1354).
- b)  $2\theta = 31,87$ : referente à presença da camada de  $Al_2O_3$  no substrato de alumínio (JPCDS 54-019);
- c)  $2\theta = 36,95$ : referente a direção [111] do óxido de cobre I, o  $Cu_2O$  (JCPDS 34-1354).
- d)  $2\theta = 38,66$  referente a direção [100] de um óxido de cobre II, o  $CuO$  (JCPDS 44-0706).
- e)  $2\theta = 44,95$ : refere-se a existência das direções cúbica de face centrada (CFC) Cu [111] (JCPDS 04-0836) e Co [111] (JCPDS 15-0806).

Devido a presença de cobre, este tende a direcionar o cobalto a ser estabilizado na estrutura cúbica de face centrada durante a eletrodeposição destes dois elementos por salto potencioestático (LANDOLT *et al* 1999).

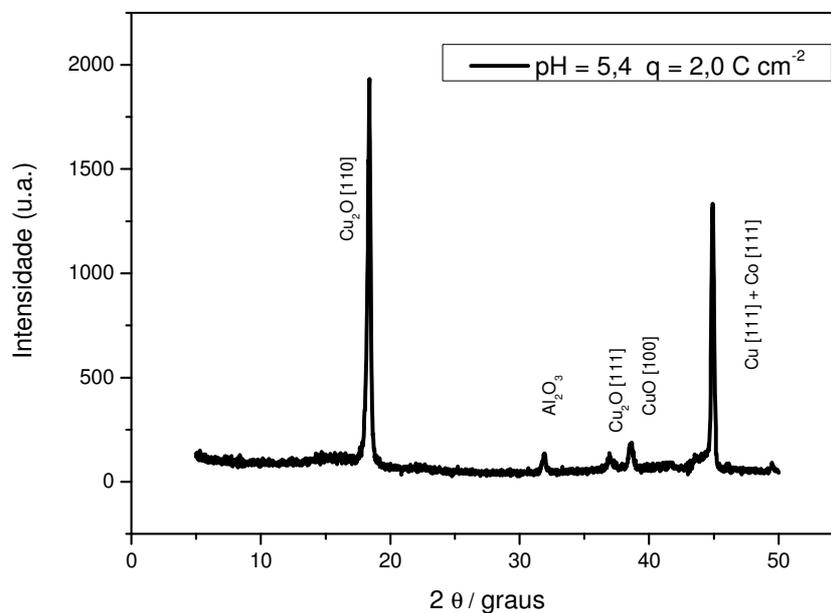


Figura 57: Difratometria de Raios-X para o eletrodepósito multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 2,0 \text{ C cm}^{-2}$ , pH = 5,4

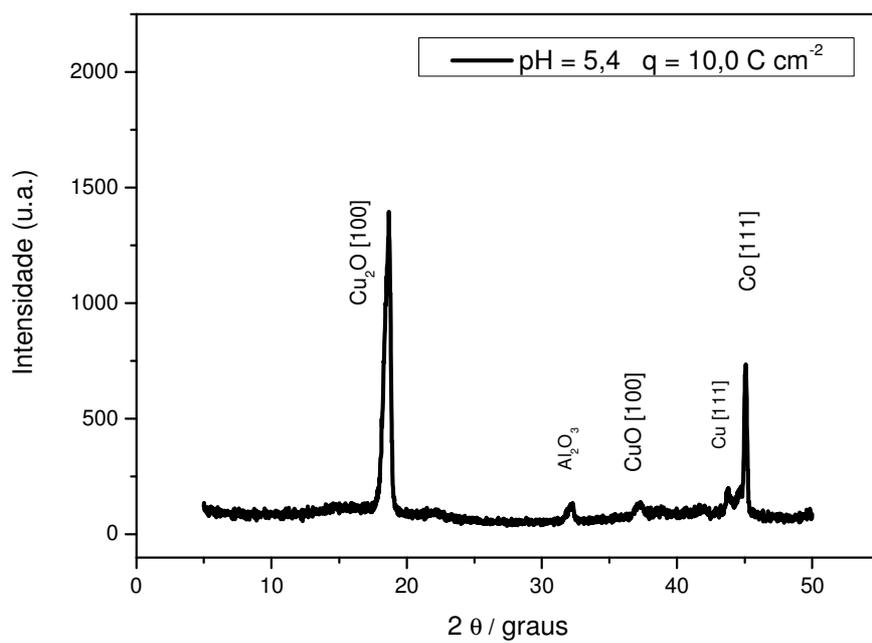


Figura 105: Difractometria de Raios-X para o eletrodeposição multicamada Co-Cu com  $[\text{Co}^{2+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como agente tamponante, sobre substrato de Al,  $q = 10,0 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 5,4$

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

### 5.1 Eletrodeposição de cobre

A eletrodeposição de cobre ocorre por mecanismo simultâneo entre a deposição direta e a redução a partir de  $\text{Cu}^+$ , conforme observado pelas medidas de MECQ. Em  $\text{pH} = 4,5$  a presença do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é mais pronunciada, devido a alcalinização da interface eletrodo/solução. A dissolução potenciodinâmica mostrou que em  $\text{pH} = 2,0$ , praticamente 100% do eletrodepósito foi dissolvido e que em  $\text{pH} = 4,5$  ainda estava presente a camada resistiva de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que não era dissolvido. A eficiência de carga resulta em valores acima de 90% para a eletrodeposição de cobre em  $\text{pH} = 2,0$  e  $4,5$ .

As medidas de EIE resultaram em um circuito equivalente na forma  $R_s(R_pQ)W$ , onde  $W$  é o elemento difusional de Warburg relativo à difusão dos íons  $\text{H}^+$  da solução para os poros do eletrodepósito,  $RQ$  o elemento de fase constante associado a não homogeneidade do depósito,  $R_s$  e  $R_p$  as resistências da solução e de polarização, respectivamente.

As medidas de MEV mostraram que em  $\text{pH} = 2,0$  ocorre a formação de eletrodepósitos com núcleos de cobre bem formados. Este resultado está de acordo com o modelo de nucleação instantâneo proposto. As medidas de EDX para esta condição de  $\text{pH}$  resultaram em cerca de 96,73% de cobre presente na superfície para  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$ . Com o aumento da densidade de carga para  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ , a porcentagem de cobre presente na superfície diminui para 42,66%, com aparecimento do pico relativo ao substrato de Al. Isto é um indicativo de crescimento predominantemente bidimensional para  $q = 3,0 \text{ C cm}^{-2}$  e de crescimento simultâneo bi e tridimensional para  $q = 5,0 \text{ C cm}^{-2}$ . Em  $\text{pH} = 4,5$  os eletrodepósitos apresentam regiões de micro e macroporosidade e estão de acordo com o modelo de nucleação progressiva.

Com as medidas de EDX, constata-se uma diminuição da porcentagem de cobre, para 87%, com presença do pico de Al na condição de carga de  $3,0 \text{ C cm}^{-2}$ . A análise por DRX em  $\text{pH} = 2,0$  resultou nas direções [111] e [200], características da estrutura cúbica de face centrada de cobre metálico, com a

presença da direção [002] relativa a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o aumento da densidade de carga, ocorre uma diminuição da intensidade relativa aos picos de cobre metálico e o aparecimento da direção [110], também relativa a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Para pH = 4,5, os resultados foram muito similares aos encontrados para pH = 2,0.

## 5.2 Eletrodeposição de Co-Cu

As medidas de MECQ indicam que a eletrodeposição se processa a partir da redução de cobalto com a formação de um filme de  $\text{Co(OH)}_2$ , além de cobalto metálico. Para cobre, a redução se processa em duas etapas:  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^+$  para cobre metálico. A eletrodissolução ocorre via mecanismo de oxidação de  $\text{Co(OH)}_2$  e, posteriormente, do cobalto metálico. A dissolução de cobre ocorre com o intermediário  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Os experimentos de EIE resultaram em um circuito equivalente  $R_s(R_pQ)W$ . O sistema RQ representa um elemento de fase constante, que está relacionado à irregularidade do eletrodepósito. Este sistema tanto é relativo ao cobalto quanto ao cobre. A presença do elemento difusional W é relativo à difusão dos íons  $\text{H}^+$  da solução para os poros do eletrodepósito,  $R_s$  e  $R_p$  as resistências da solução e de polarização, respectivamente.

A análise por MEV para pH = 2,7 resultou em regiões de microporosidade, com maior recobrimento do substrato. Para pH = 5,4, são observadas regiões de microporosidade bem como regiões onde o crescimento do eletrodepósito é perpendicular ao substrato. O substrato de Al pode ser visualizado, indicando uma menor deposição de Co e Cu. A análise por EDX mostrou que em pH = 2,7 a composição percentual de cobalto e cobre na superfície apresenta um valor praticamente 2 vezes maior do que o eletrodepósito em pH = 5,4.

As direções cristalográficas encontradas pela técnica de DRX, sobretudo a Co [111] e Cu [111] são relativas à estrutura cristalina cúbica de face centrada, com crescimento tridimensional. A presença do cobre no eletrodepósito faz com que o cobalto mude sua estrutura de hexagonal compacta para a cúbica de face centrada.

### 5.3 Eletrodepósitos multicamadas Co-Cu

A aplicação dos modelos de nucleação de Scharifker e Hills mostraram que em  $\text{pH} = 2,7$ , o cobalto tende a um crescimento instantâneo, relativo a um crescimento bidimensional. Já para  $\text{pH} = 5,4$  o crescimento tende a ser progressivo, relativo a um crescimento tridimensional. A nucleação de cobre sobre cobalto segue o modelo instantâneo para  $\text{pH} = 2,7$  e modelo progressivo para  $\text{pH} = 5,4$ .

As medidas de EIE apresentaram um circuito equivalente  $R_s(R_pQ)L$ , o indutor  $L$  está relacionado com a dissolução do cobalto,  $Q$  devido à irregularidade do eletrodepósito,  $R_s$  e  $R_p$  as resistências da solução e de polarização, respectivamente. Com o aumento da densidade de carga, ocorre a diminuição na resistência de polarização do eletrodepósito.

Medidas de MEV mostraram em  $\text{pH} = 2,7$  duas regiões distintas: uma com pequenos núcleos formados e a outra região, com maior porosidade. É observado que a região com microporosidade apresenta um recobrimento homogêneo do substrato. Já a outra região, é observada uma região de macroporosidade. Para  $\text{pH} = 5,4$ , novamente ocorre a presença das regiões de micro e macroporosidade. Com o aumento da densidade de carga, ocorre um crescimento na região de macroporosidade. Isto está de acordo com as medidas de EIE, uma vez que para esta densidade de carga aplicada, os valores de  $R_p$  e  $n$  são menores do que na condição de  $\text{pH} = 2,7$ , evidenciando uma maior porosidade e, conseqüentemente, uma maior exposição do substrato de Al.

A análise por EDX mostrou que a detecção de Cu presente no diagrama deve-se a porosidade do eletrodepósito para os valores de  $\text{pH}$  estudados (2,7 e 5,4). Com o aumento da densidade de carga, ocorre um aumento nas porcentagens relativas a Co e Cu, relativo ao aumento da porosidade dos eletrodepósitos.

Pelas medidas de DRX, ocorre a detecção da direção  $[100]$  referente ao  $\text{CuO}$ , bem como estruturas relativas a  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $[111]$  e  $[110]$ ). A formação de óxidos de cobre I ocorre devido a alcalinização da interface eletrodo/solução. Tanto o cobre quanto o cobalto são eletrodepositados preferencialmente na estrutura cúbica de face centrada.

#### **5.4 Processo de Reciclagem de baterias de íon-Li**

De acordo com os resultados obtidos, os materiais reciclados a partir de baterias exauridas de íon-Li mostram-se promissores para a sua aplicação em uma vasta gama de áreas de conhecimento, sobretudo devido ao seu alto rendimento de deposição, capacidade de controle da morfologia e estrutura de acordo com a variação do pH e da composição da solução. Com isso, é possível a aplicação destes materiais em diversas áreas, tais como:

- a) Eletroanalítica: como sensores e catalisadores, devido ao seu alto teor de poros (grande área superficial);
- b) Proteção contra a corrosão: devido ao caráter protetor do Co e Cu, reciclados a partir de baterias exauridas;
- c) Materiais de partida para a síntese de eletrodos de baterias de íon-Li.

## CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAI, N., TANAKA, T., OHTA, K. **Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan** *J. Power Sources*, 97/98 (2001), 2-6.
2. AURBACH, D. et al, **The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into  $\text{Li}_x\text{MO}_y$  Host Materials (M = Ni, Mn)** *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1322.
3. AURBACH, D., **A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries** *J. Power Sources*, 146 (2005), 71-78.
4. BAIBICH, M. N., et al, **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices**, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), 2472.
5. BARD, A.J., FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**, New York, J. Wiley & Sons, 2001. cap. 1,3,4,6 e 12.
6. BERKOWITZ, A. E., et al, **Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys**, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992), 3745.
7. BROUSSELY, M. et al.  **$\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , a promising cathode for rechargeable lithium batteries**, *J. Power Sources*, 54 (1995), 109.
8. CASSIR, et al, **New insight in the behaviour of Co–H<sub>2</sub>O system at 25–150° C, based on revised Pourbaix diagrams**, *Corr. Sci.*, 50 (2008) 62–69
9. CASTILLO, S. et al, **Advances in the recovering of spent lithium battery compounds** *J. Power Sources*, 112 (2002), 247-254
10. CHONVIN, J. et al., **Lithium intercalation in tin oxide** *J. Power Sources*, 81/82 (1999) 277.

11. Conselho Nacional de Meio-Ambiente (Conama), **Resolução no. 401**, de 4 de novembro de 2008.
12. CONTESTABILE, M.; PANERO, S., SCROSATI, B. **A Laboratory-Scale Lithium-Ion Battery Recycling Process**, *J. Power Sources*, 83 (1999), 75-78.
13. DARKO, G.; PESIC B. **Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions**. *Electrochimica Acta*, (49): 4719, 2004.
14. DELMAS, C., SAADOUNE, I.; **Electrochemical and physical properties of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  phases**, *Solid State Ionics*, 53 (1992), 370.
15. DO, J-S., WENG, C-H., **Electrochemical and charge/discharge properties of the synthesized cobalt oxide as anode material in Li-ion batteries** *J. Power Sources*, 159 (2006), 323-327.
16. EXNAR, I et al, **Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nanocrystalline titanium dioxide**, *J. Power Sources*, 68 (1997) 720.
17. FREITAS, M. B. J. G, MARSALHA, E. M. **Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries** *J. Power Sources*, 171 (2007), 953.
18. FREITAS, M. B. J. G., MARSALHA, E. M., CELANTE, V.G., **Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries**, *J Appl Electrochem*, 67 (2009) 559-567.
19. FRICOTEAUX, P., DOUGLADE, J., **A study of electroless displacement of cobalt by copper during the electrochemical preparation of Cu–Co alloy multilayers by pulse polarization**, *Surface and Coatings Technology*, 184

20. GABÁS, M. et al, **Nanostructured Cu<sub>2</sub>O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries**, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5505–5511.
21. GABE, D.R.; **The role of hydrogen in metal electrodeposition processes**, *Journal of Applied Electrochemical*, (27): 908, 1997.
22. GABRIELLI, C. et al, **Growth of electrolytic copper dendrites II: Copper oxalic medium**, *J. Electroanal. Chem*, 606 (2007) 95-102.
23. GAO, X.P. et al, **Synthesis of CoOOH Nanorods and Application as Coating Materials of Nickel Hydroxide for High Temperature Ni–MH Cells**, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 5392-5394.
24. GILLI, B. C., SHACKLE, D. R., ANDERSEN, T. N., **A Vanadium-Based Cathode for Lithium-Ion Batteries**, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000), 3575.
25. GNANARAJ, J.S. et al, **The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions** *J. Power Sources*, 119–121 (2003), 794.
26. GU, M., **Initial stages of the electrocrystallization of Co–Cu alloys on GCE from the Co rich electrolytes**, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 4443-4448.
27. HARRINGTON D. A., JEFFREY C. A, STORR W. M, **Electrochemical quartz-crystal microbalance study of silver and copper electrodeposition on bare and iodine-covered platinum electrodes**, *J. Anal. Chem.* 569 (2004) 61-70.
28. HUGHES, M., HAMPSON, A., KARUNATHILAKA, G. R. **A review of cells based on lithium negative electrodes (anodes)**, *J. Power Sources*, 12 (1984), 83-144.

29. JEFFREY, M.I.; CHOO, W.L.; BREUER, P.L. **The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process**, *Minerals Engineering*, (13): 1231, 2000.
30. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.44-0706***, JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
31. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.5-661***, JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
32. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.54-019***, JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
33. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.15-0806***, JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
34. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.34-1354*** JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
35. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ***Diffraction Data File, No.05-0727***, JCPDS International Center for Diffraction Data, Peensylvania, 1991.
36. KÁLMAN E., et al, **Electrochemical behavior of and inhibitor film formed on copper surface**, *Corr. Sc.* 47 (2005) 893-908.
37. KANAMURA, K., HOSHIKAWA, W., UMEGAKI, T., **Electrochemical Characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathodes with Ti or Al Current Collectors** *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 339.

38. KANG, Y-M. et al, **Electrochemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4$  mixture and Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite as anode materials for Li ion secondary batteries** *J. Power Sources*, 133 (2004), 252-259.
39. KUBOTA, L. T., DAMOS, F. S., MENDES, R. K., **Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores**, *Química Nova*, vol. 27, N. 6, 970-974, 2004.
40. LANDOLT, D., BRADLEY, P. E., **Pulse-plating of copper-cobalt alloys**, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 1077-1087
41. LEE, C. K., RHEE, K-I., **Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes**, *Hydrometallurgy*, 68 (2003), 5-10.
42. LEE, W-J., PYUN, S-I. **Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution**, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4041
43. LUPI, C., PASQUALI, M., DELL'ERA, A. **Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes**, *Waste Management*, 25 (2005), 215-220.
44. MACDONALD, J. R., BARSOUKOV, E. (Ed), **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, New York, *J. Wiley & Sons*, 2005. cap. 1 e 2.
45. MAHALIGAN, T. et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88 (2005) 209-216.
46. MATSUSHINA, H et at. **Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films**. *Journal of Solid State Electrochemical*, (11): 737, 2007

47. MEGAHED S.; SCROSATI, B.; **Lithium-ion rechargeable batteries**, *J. Power Sources*, 51 (1999), 79.
48. MONTORO, L. A.; ABBATE, M.; ROSOLEN, J. M.; **Changes in the Electronic Structure of Chemically Deintercalated LiCoO<sub>2</sub>**, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000), 410.
49. NAKAJIMA, T. et al, **Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries** *J. Fluorine Chem.*, 111 (2001) 167.
50. PARDAVÉ, M. P et al, **Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition.** *Electrochimica Acta*, (50): 4736, 2005.
51. PEREIRA, E.C, MATSUSHIMA, T.; STRIXINO, F.T.; **Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance.** *Electrochimica Acta*, (51): 1960, 2006
52. PESIC, B., GRUJICIC, D., **Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms**, *Electrochimica Acta*, 47, vol. 18 (2002) 2901-2912.
53. POPOV, B. N., NING, G., WHITE, R. E., **A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 2012-2022.
54. RIDGWAY, M. *NEC Moli Energy, Maple Ridge*, 1999, Nov.
55. SCHARIFKER B.R.; HILLS G.J. **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, *Electrochimica Acta*, (28): 879, 1983.
56. SCHIMDT, M et al, **Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries** *J. Power Sources*, 97/98 (2001), 557-560.

57. SEARSON, P. C. et al, **The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition**, *Surface Science*, 600 (2006) 1817–1826.
58. SENNA, L. F., et al, **Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Co alloys in citrate medium**, *J Appl Electrochem* (2008) 38:1763–1769
59. SHIN, S. M. et al, **Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes**, *Hydrometallurgy*, 79 (2005), 172-181.
60. SILVA, M. L. P. da, et al, **Nanostructured copper thin films used for catalysis**, *Sens. and Act. B* (2008) 141-149.
61. SLOOP, E., et al, **Chemical Reactivity of PF<sub>5</sub> and LiPF<sub>6</sub> in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions** *Electrochem, Solid State Lett.* 4 (2001) 42.
62. SURYANARAYANAN, V., NOEL, M. **Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes**, *J. Power Sources*, 111 (2002), 193-209.
63. TAKENO K., et al, **Influence of the cycle capacity deterioration and storage deterioration of Li-ion batteries using mobile phones**, *J. Power Sources* 142 (2005) 298-305.
64. TARASCON, J. M., ARMAND, M. **Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries**, *Nature*, 414 (2001), 359-367.

65. TENÓRIO, J.A.S., BERNARDES, A.M., ESPINOSA, D.C.R., **Recycling of batteries: a review of current processes and technologies** *J. Power Sources*, 130 (2004), 291-298.
66. TORRESI, R. M., et al. **Materiais para Cátodos de Baterias Secundárias de Lítio**, *Química Nova*, 25, n. 2 (2002) 287-299
67. TRIFONOVA, A., WINTER, M., BESENHARD, J.O. **Structural and electrochemical characterization of tin-containing graphite compounds used as anodes for Li-ion batteries** *J. Power Sources*, 174 (2007), 800-804.
68. VALLÉS, E., et al, **Characterisation of cobalt/copper multilayers obtained by electrodeposition**, *Surface and Coatings Technology*, 153 (2002), 261-266.
69. VICENZO A.; CAVALLOTTI P.L.; **Growth modes of electrodeposited cobalt** *Electrochimica Acta*, (49): 4079, 2004.
70. WANG, X.M., YASUKAWA, E., KASUYA, S. **Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: II. The Use of an Amorphous Carbon Anode** *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 1066
71. WRODNIGG, G. H. et al, **Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries** *Electrochem. Communications*, 1 (1999), 148-150.
72. XU, J. et al, **A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries**, *J. Power Sources*, 177 (2008), 512-527
73. YAHALOM, J., ZADAK, O., **Electrochemical parameters for electrodeposition of compositionally modulated alloys of iron-copper** *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 49.

74. YANG, J. et al, **New phases and phase transitions observed in over-charged states of LiCoO<sub>2</sub>-based cathode materials** *J. Power Sources*, 97/98 (2001), 274-276.
75. ZHANG, P. et al, **Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries**, *Hydrometallurgy*, 47 (1998), 259-271.
76. ZHANG, S. S. **Ni<sub>x</sub>Cu<sub>6-x</sub>Sn<sub>5</sub> alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries**, *J. Power Sources*, 167 (2007), 171-173.
77. ZHOU, Y.C., SWITZER, J.A. **Galvanostatic electrodeposition and microstructure of copper (I) oxide film**, *Mat Res Innovat*, (1998) 2:22–27.
78. ZHU, H. Y., et al, **Microstructure and Electrochemical Properties of Al-Substituted Nickel Hydroxides Modified with CoOOH Nanoparticles** *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 17082-17087.