

UFMG/ ICEx/DQ. 930
T. 416^a

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS - UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÉRIC MARSALHA GARCIA

**AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO DE PILHAS
DE CELULAR: USO COMO INTERCONECTOR PARA
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito
à obtenção do grau de doutor
em Ciências -Química.

Belo Horizonte

2012

R216a Garcia, Eric Marsalha

2012 Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido. Eric Marsalha Garcis. 2012.

xiii, 123 p. : il.

Orientador: Tulio Matencio

Co-Orientador: Rosana Zacarias Domingues

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.

Bibliografia

1.Físico-Química - Teses 2.Eletroquímica-
Teses 3.Eletrodeposição - Teses I.
Matencio, Tulio, Orientador II. Domingues, Rosana
Zacarias, Co-Orientadora II. Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Aço AISI 430 Recoberto com Cobalto de Pilhas de Celular: Uso como Interconector para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido"

Eric Marsalha Garcia

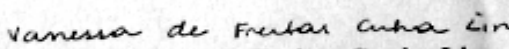
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

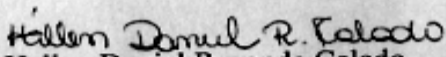

Prof. Julio Matencio - Orientador
UFMG


Prof. Rosana Zacarias Domingues - Co-Orientadora
UFMG


Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda
UFRJ


Prof. Honória de Fátima Gorgulho
UFSJ


Prof. Vanessa de Freitas Cunha Lins
UFMG


Prof. Hallen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 11 de dezembro de 2012.

LISTA DE FIGURAS POR CAPÍTULOS

CAPÍTULO 1

FIGURA 1. 1-Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica (FLORIO et al., 2007).	3
FIGURA 1. 2-Esquema de funcionamento de uma célula unitária de uma PaCOS.	4
FIGURA 1. 3-Foto dos interconectores metálicos usados no empilhamento das PaCOS no LaMPaC.	5
FIGURA 1. 4- Gráfico da REA para o aço AISI 430 em atmosfera de ar em função do tempo. (adaptado de XIAOHUA et al. 2006)	12
FIGURA 1. 5-Esquema da reciclagem das pilhas de celular gerando um banho de deposição de cobalto usado no recobrimento do aço AISI 430.	14
FIGURA 1. 6-Catodo exaurido das pilhas de íon-Li de telefone celular. Em detalhe é apresentado o esquema do funcionamento de carga.....	16
FIGURA 1. 7-Cronoamperograma típico para uma eletrodeposição potencioestática. .	18
FIGURA 1. 8-Cronopotenciograma típico para uma eletrodeposição galvanostática. .	19
FIGURA 1. 9- Voltamograma típico correspondente à uma eletrodeposição potenciodinâmica cíclica de um íon metálico em solução.	20
FIGURA 1. 10- Representação esquemática do nível de energia dos elétrons em um eletrodo metálico.	22
FIGURA 1. 11- Esquema dos processos que ocorrem em uma reação de transferência de carga. (Adaptado de BARD e FAULKNER, 2001).	23
FIGURA 1. 12-Esquema da interface eletroquímica para um processo de transferência de carga. (Adaptado de BARD e FAULKNER, 2001).	25
FIGURA 1. 13-Representação gráfica da curva densidade de corrente (i) Vs. sobrepotencial (η) para uma reação eletroquímica controlada por ativação.....	26
FIGURA 1. 14-(a) Perfil de concentração proxima ao eletrodo em um processo controlado por difusão. (b) representação gráfica da Eq. 1.42.....	30
FIGURA 1. 15-Energia livre de formação dos núcleos em função do numero de atomos por nucleos. Dados : $\epsilon = 2 \times 10^{-11} \text{ J cm}^{-1}$, $s = 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	32

<i>FIGURA 1. 16- Esquema da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com Pt em ambos os lados.</i>	<i>34</i>
<i>FIGURA 1. 18- Rresultado gráfico da Eq. 1.59 com $E_0/R = 0.001A$ e $RC = 1s$.....</i>	<i>36</i>
<i>FIGURA 1. 19- Procedimento para a obtenção da impedância total a partir das impedâncias individuais em um circuito $Z_1(Z_2Z_3)$.....</i>	<i>38</i>

CAPÍTULO 2

<i>FIGURA 2. 1-Fotografias das principais etapas de desmantelamento das pilhas de íon-Li. (a) Bateria. (b) Bateria sem o primeiro invólucro plástico (c)Bateria sem invólucros.(d) Catodo constituído de um coletor de corrente de Al e sobre ele o $LiCoO_2$.</i>	<i>46</i>
<i>FIGURA 2. 2- Fluxograma representando a obtenção da solução de $CoSO_4$ e Li_2SO_4.47</i>	<i>47</i>
<i>FIGURA 2. 3-Esquema de uma cela eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas de eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430.</i>	<i>48</i>
<i>FIGURA 2. 4- Fotografia do eletrodo de trabalho de aço AISI 430 preparado para a eletrodeposição de cobalto.....</i>	<i>48</i>
<i>FIGURA 2. 5- Esquema do eletrodo de referência de $Ag/AgCl$.....</i>	<i>50</i>
<i>FIGURA 2. 6- Arranjo experimental utilizado nas medidas de Resistência Específica pela Área (REA) e medidas de meia célula </i>	<i>54</i>
<i>FIGURA 2. 7-Forno de uma atmosfera e com controle de temperatura utilizado para as medidas elétricas.</i>	<i>55</i>
<i>FIGURA 2. 8-Representação esquemática das medidas de quatro pontas </i>	<i>55</i>
<i>FIGURA 2. 9-Esquema experimental das medidas de meia célula.....</i>	<i>56</i>

CAPÍTULO 3

<i>FIGURA 3. 1-Difratograma de raios-X do catodo exaurido de pilhas de Íon-Li após o tratamento térmico. Em detalhe a composição química obtida pela análise de Rietveld.</i>	<i>60</i>
<i>FIGURA 3. 2-(a) Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1500 vezes. (b) Distribuição de tamanho de partículas hidrodinâmico e, em detalhe, fotografia do catodo em pó em uma suspensão aquosa.....</i>	<i>61</i>

<i>FIGURA 3. 3-Análise termogravimétrica do material do cátodo obtido das pilhas de íon -Li.....</i>	<i>62</i>
<i>FIGURA 3. 4- Medida de Potencial Zeta do pó do cátodo obtido após o tratamento mostrado na parte experimental mostrado na seção 2.1.</i>	<i>63</i>
<i>FIGURA 3. 5- (a) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do cobalto em solução de $[Co^{+2}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a $25^{\circ}C$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. (b) Densidade de corrente catódica em função do pH da solução.</i>	<i>65</i>
<i>FIGURA 3. 6- Eficiência de carga para a eletrodeposição potenciostática de cobalto em solução de $[CoSO_4] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em $pH = 1,50$ e $6,00$. Densidade de Carga $(q)=3,0 \text{ C cm}^{-2}$.</i>	<i>66</i>
<i>FIGURA 3. 7-(a) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do cobalto em solução de $[Co^{+2}]= 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a $25^{\circ}C$ e com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}. (b) Valores de M/z em função do potencial durante o ciclo.....</i>	<i>67</i>
<i>FIGURA 3. 8-Variação da área na eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em uma solução $[Co^{+2}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em função do potencial, obtida através de medidas de EEI entre 10^4 e 10^3 Hz.....</i>	<i>70</i>
<i>FIGURA 3. 9- Valores experimentais e simulação da variação da área na eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 em uma solução $[Co^{+2}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em função do potencial, obtida através de medidas de EEI entre 10^4 e 10^3 Hz. (a) $pH = 1,50$ (b) Simulação para $pH = 6,00$.</i>	<i>71</i>
<i>FIGURA 3. 10-(a) Micrografias eletrônicas de varredura do cobalto eletrodepositado em $pH = 1,50$ (a) e $pH = 6,00$ (b) com $q = 3,00 \text{ C cm}^{-2}$ ambas com aumento de 1000 vezes. Em (c) e (d) são mostrados os aumentos de 5000 vezes em $pH = 1,50$ e $6,00$, respectivamente.</i>	<i>72</i>
<i>FIGURA 3. 11-(a) Voltamogramas cíclicos para eletrodeposito de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em $pH = 6,00$ e $1,50$ em solução de $NaOH 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a $25^{\circ}C$ e velocidade de varredura de 50 mV/s. (b) Detalhe da região I.</i>	<i>74</i>
<i>FIGURA 3. 12-Voltamogramas lineares do aço AISI 430 em solução de $CoSO_4$ (obtida da dissolução do $LiCoO_2$) e Na_2SO_4 ambos com concentração igual a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a $25^{\circ}C$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.</i>	<i>75</i>
<i>FIGURA 3. 13- Voltamograma linear para a eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em $pH = 1,50$ $CoSO_4 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a $25^{\circ}C$ e velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.</i>	<i>76</i>

<i>FIGURA 3. 14-Voltamograma linear e simulação para a eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em pH = 1,50 em solução de CoSO₄ 1,0 mol L⁻¹ obtidos a 25 °C e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.</i>	77
<i>FIGURA 3. 15- Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para um eletrodo de cobalto (parte superior) e um eletrodo de aço AISI 430 (parte inferior) em H₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ obtidos a 25°C.</i>	79
<i>FIGURA 3. 16- Cronoamperogramas (experimental e teórico) da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a -1,50 V em pH = 1,50.</i>	80
<i>FIGURA 3. 17-Voltamogramas lineares do aço AISI 430 em solução de CoSO₄ (obtida da dissolução do LiCoO₂) e Na₂SO₄ ambas com concentração igual a 1,00 mol L⁻¹ a 25°C e velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹.</i>	81
<i>FIGURA 3. 18- Voltamograma linear e simulação da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em pH = 6,00, em solução de CoSO₄ 1,0mol L⁻¹, obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.</i>	82
<i>FIGURA 3. 19-Voltametria linear e simulação da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em pH = 6,00, em solução de CoSO₄ 1,0 mol L⁻¹, obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.</i>	83
<i>FIGURA 3. 20- Cronoamperograma (experimental e teórico) da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a -1,50 V em pH = 6,00.</i>	84
<i>FIGURA 3. 21-Potencial de circuito aberto em função da temperatura para o aço AISI 430 em solução de CoSO₄ 1,0 mol L⁻¹ e pH = 6,00 e 1,50 Esquema da formação do eletrodepósito em pH = 6,00 (b) e 1,50 (c).</i>	86
<i>FIGURA 3. 22-Representação de ln i versus temperatur para o aço AISI 430 em solução de CoSO₄ 1,0mol L⁻¹, em pH = 6,00 e 1,50.</i>	87
<i>FIGURA 3. 23-Difratogramas de raios-X do aço AISI 430 com cobertura de cobalto em pH = 6,00 e pH = 1,50. Eletrodissolução normalizada dos eletrodepósitos em HCl 0,10 mol L⁻¹, com velocidade de varredura 1mV s⁻¹.</i>	89
<i>FIGURA 3. 24-(esquerda) Esquema do crescimento do filme de oxido sobre um substrato metálico em atmosfera de O₂. (direita) Micrografia óptica do descamamento de um filme de óxido de um aço AISI 430 submetido a 800 °C.</i>	90
<i>FIGURA 3. 25-(a) Fotografia do aço AISI 430 recoberto com cobalto. Micrografias ópticas das amostras após o ensaio de 800 °C, durante 5 horas, com densidade de carga de 35 (c), 50 (b) e 100 C cm⁻² (d).</i>	91

<i>FIGURA 3. 26-Micrografias eletrônicas de varredura da interface do aço AISI 430 com recobrimento da camada de cobalto empregando uma densidade de carga de $35 C cm^{-2}$. Em detalhe são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura frontais.</i>	92
<i>FIGURA 3. 27- Micrografia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispendida de raios – X (EDX) e com cobertura de cobalto (a) e sem cobertura de cobalto (b).</i>	93
<i>FIGURA 3. 28- Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da interface do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto, após 800 horas, em atmosfera de ar a $800^{\circ}C$.</i>	95
<i>FIGURA 3. 29- MEV e EDX da superfície das amostras de aço AISI 430 sem recobrimento de cobalto (parte superior) e com recobrimento de cobalto (parte inferior), após 800 horas, em atmosfera de ar a $800^{\circ}C$.</i>	96
<i>FIGURA 3. 30-Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento de cobalto, após 800 horas, em atmosfera de ar a $800^{\circ}C$. Detalhe da corrosão intragranular.</i>	97
<i>FIGURA 3. 31- Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes ampliações da superfície da amostra de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto após 800 horas em atmosfera de ar a $800^{\circ}C$.</i>	98
<i>FIGURA 3. 32- Difratoogramas de raios-X do substrato do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto (parte superior) e sem recobrimento (parte inferior) após 800 horas em atmosfera ambiente a $800^{\circ}C$.</i>	100
<i>FIGURA 3. 33- Espectro de absorção na região do UV- vis utilizando DRIFT para as amostras de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto, após a oxidação a $800^{\circ}C$, em atmosfera ambiente, por 800 horas.</i>	102
<i>FIGURA 3. 34–Representação da função $(F(R_{\infty})hv)^2$ em função da energia (hv) para as amostras de aço AISI 430 (a) com e (b) sem recobrimento de cobalto, após a oxidação a $800^{\circ}C$, em atmosfera ambiente, por 800 horas.</i>	102
<i>FIGURA 3. 35-Espectro de Impedância Eletroquímica do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto após a oxidação, a $800^{\circ}C$, em atmosfera ambiente, por 800 horas. O eletrólito utilizado foi $NaOH 1,0 mol L^{-1}$.</i>	104
<i>FIGURA 3. 36-Espectro de Impedância Eletroquímica do aço AISI 430 sem recobrimento de cobalto após a oxidação, a $800^{\circ}C$, em atmosfera ambiente, por 800 horas. O eletrólito utilizado foi $NaOH 1,0 mol L^{-1}$.</i>	105
<i>FIGURA 3. 37-Ganho de massa da amostra de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto à $800^{\circ}C$ em atmosfera ambiente por 800 horas.</i>	107

<i>FIGURA 3. 38-Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 sem e com recobrimento de cobalto à 800 °C em atmosfera ambiente por 1000 horas. ...</i>	<i>107</i>
<i>FIGURA 3. 39- Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 sem e com recobrimento de cobalto a 800 °C, em ar, por 1000 horas. (a) Primeiras 1000 horas (b) estimativa de 40,000 horas.</i>	<i>108</i>
<i>FIGURA 3. 40- MEV das superfícies das amostras de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto obtido pela técnica galvanostática ($i = -100\text{mA cm}^{-2}$)(a) e potenciostática (b). Amostras após 800 horas em atmosfera de atmosfera ambiente a 800°C onde (c) corresponde ao cobalto galvanostático e (d) potenciostático.....</i>	<i>109</i>
<i>FIGURA 3. 41 - Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto galvanostático e potenciostático, a 800 °C, em ar, por 1000 horas. (a) Primeiras 1000 horas (b) estimativa de 40,000 horas.</i>	<i>109</i>
<i>FIGURA 3. 42 - (a) Espectro de Impedância Eletroquímica da célula Pt/Aço AISI 430/LSCF/YSZ/LSCF/Pt e Pt/Aço AISI 430/Co/LSCF/YSZ/LSCF/Pt, a 800 °C, em ar, após uma hora. (b) Resistência de polarização ao longo do tempo para as primeiras 45 horas.</i>	<i>111</i>
<i>FIGURA 3. 43- Micrografia Eletrônica de Varredura e Energia dispersiva de raios-X (EDX) das superfícies do LSCF em contato com o aço AISI 430 com recobrimento de cobalto (a) e sem recobrimento de cobalto (b) Amostras após 45 horas, em atmosfera de ar, a 800 °C.....</i>	<i>111</i>

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. 1-Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para o catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS. (adaptada de JUNWEI, 2002).	7
TABELA 1. 2-Composição química em porcentagem em massa das principais ligas metálicas usadas como interconectores elétricos para as PaCOS (SILVA et al, 2006; SHAIGAN et al., 2010).	8
TABELA 1. 3-Preço, em dólares por Kg , para o Ni, Cr e Fe 99% de pureza, dos aços inoxidáveis e a liga de níquel Inconel (http://www.metalprices.com , acessado em 12/2011).	9
TABELA 1. 4- Condutividade e CETL de alguns óxidos protetores em relação ao Cr ₂ O ₃ (XIAOHUA et al 2006; FONTANA et al, 2009; PETRIC e LING, 2007; ANNETTE et al 2007).	11
TABELA 2. 1-Composição química do aço AISI 430 em porcentagem em massa%	49
TABELA 3. 1-Parâmetros de ajuste das curvas teóricas na variação da área de eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430.	71
TABELA 3. 2-Parâmetros de ajuste do voltamograma linear da eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em pH = 1,50.	78
TABELA 3. 3- Parâmetros de ajuste das curvas teóricas no cronoamperograma para a eletrodeposição de cobalto em pH = 1,50 sobre o aço AISI 430.....	80
TABELA 3. 4- Parâmetros de ajuste do voltamograma linear da eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em pH = 6,00.	84
TABELA 3. 5-Parâmetros de ajuste das curvas teóricas no cronoamperograma para a eletrodeposição de cobalto em pH = 6,00, sobre o aço AISI 430.....	85
TABELA 3. 6- Parâmetros de ajuste das medidas dos Espectros de Impedância Eletroquímica do aço AISI . O eletrólito utilizado foi NaOH 1,0 mol L ⁻¹	105
TABELA 4. 1-Resumo dos parâmetros obtidos para cobalto eletrodepositado em pH = 1,50 e pH = 6,00.	113

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

PaCOS – Pilhas a Combustível de xido Sólido

CETL - Coeficiente de expansão térmica linear

YSZ- xido de zircônio (ZrO_2) com 8% em mol de óxido de rio (Y_2O_3).

LSCF- $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Co_yO_{(3-\delta)}$

η - Sobrepotencial

α -coeficiente de simetria

F- Constante de Faraday

EDR – Etapa Determinante da Reao

E EI – Espectroscopia Eletroquímica de Impedância

MECQ- Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

REA – Resistência Específica pela rea

ΔG_e^* - Energia livre de ativao no equilíbrio

ΔG_a^* -Energia livre de ativao anódica

ΔG_c^* -Energia livre de ativao catódica

η_a -Sobrepotencial Andico

η_c -Sobrepotencial Catódico

e_0 -Carga elementar

N^* - Número de átomos por núcleo de crescimento

z_i -Carga do íon metálico

ϵ -Energia superficial de formao dos núcleos

P -Perímetro dos núcleos

s -área de cada átomo

D – Coeficiente de Difusão

θ - Frao de rea Coberta

HCP- Hexagonal Compact Phase

FCC- Face Centered Cubic

CPE- Constant Phase Element

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</i>	2
1. 1 <i>PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO</i>	2
1. 2- <i>INTERCONECTORES ELÉTRICOS</i>	5
1.2.1 - <i>INTERCONECTORES ELÉTRICOS METÁLICOS</i>	7
1.2.2 <i>AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS</i>	9
1.2.3 <i>RECOBRIMENTO DO AÇO AISI 430 E RECICLAGEM DAS PILHAS DE CELULAR</i>	11
1.3 <i>PILHAS DE CELULAR DO TIPO ÍON-Li</i>	14
1.3.1- <i>CATODO DAS PILHAS DE ÍON-LI</i>	15
1.3.2 – <i>PRODUÇÃO MUNDIAL E RECICLAGEM</i>	16
1.4 <i>ELETRODEPOSIÇÃO</i>	17
1.4.1 – <i>ELETRODEPOSIÇÕES POTENCIOSTÁTICA, GALVANOSTÁTICA E POTENCIODINÂMICA</i>	17
1.4.2- <i>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA ELETRODEPOSIÇÃO</i>	20
1.4.3 <i>PROCESSOS QUE OCORREM NA INTERFACE ELETRODO/SOLUÇÃO</i> 22	
1.4.4 <i>SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO</i>	24
1.4.5 <i>REAÇÕES CONTROLADAS POR ATIVAÇÃO EM MAIS DE UMA ETAPA</i> 26	
1.4.6 <i>SOBREPOTENCIAL DE DIFUSÃO</i>	28
1.4.7 <i>NUCLEAÇÃO</i>	30
1.5 - <i>CARACTERIZAÇÕES FÍSICO - QUÍMICAS</i>	33
1.5.1 <i>MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)</i>	33
1.5.2 - <i>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)</i>	34
1.5.3 <i>MEDIDAS DE GANHO DE MASSA</i>	40
1.5.4 <i>MEDIDA DE RESISTÊNCIA ESPECIFICA PELA ÁREA (REA) PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS</i>	41
1.6- <i>OBJETIVOS</i>	43
1.6.1 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	43
<i>CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL</i>	45
2.1- <i>PREPARAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE DISSOLUÇÃO DO CATODO EXAURIDO DAS PILHAS DE ÍON-LI</i>	45

2.2- MEDIDAS DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO DA CLASSE AISI 430.....	47
2.2.1- ELETRODO DE TRABALHO	48
2.2.2- CONTRA-ELETRODO.....	49
2.2.3- ELETRODO DE REFERÊNCIA	49
2.3 - ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA, POTENCIOSTÁTICA E GALVANOSTÁTICA DE COBALTO SOBRE O AÇO AISI 430.....	50
2.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	51
2.4.1 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO	52
2.4.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	52
2.4.3 MICROSOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.....	53
2.4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	53
2.4.5 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	53
2.4.6 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ESPECÍFICA PELA ÁREA (REA) PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS.....	54
2.4.7 MEDIDAS DE GANHO DE MASSA	56
2.4.8- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	57
2.4.9 – MICROSCOPIA ÓPTICA.....	57
CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS EXAURIDOS DAS PILHAS DE ÍON-LI	60
3.2-ESTUDO ELETROQUÍMICO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO DO COBALTO EM DIFERENTES VALORES DE pH	63
3.2.2 MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ).....	66
3.2.3 VARIAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODEPOSITO EM pH = 1,50 E 6,00.....	68
3.2.3 MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 1,50... 74	
3.2.4 INFLUÊNCIA DA REDUÇÃO DOS ÍONS H ⁺ NA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 1,50.....	78
3.4.3 MODELO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM PH = 1,50	79

3.2.5 MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 6,00...	81
3.2.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	85
3.2.7- ESTRUTURA CRISTALINA.....	88
3.3 CARACTERIZAÇÕES DO AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO ANTES DA OXIDAÇÃO EM AR À 800 ^o C.....	89
3.3.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA IDEAL.....	89
3.4 CARACTERIZAÇÕES DO AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO APÓS A OXIDAÇÃO EM AR A 800 ^o C.....	94
3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.....	94
3.4.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	99
3.4.3- ESPECTROCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) EM MEIO ALCALINO.....	103
3.4.4 GANHO DE MASSA E RESISTÊNCIA ESPECÍFICA PELA ÁREA (REA).....	105
CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES.....	113
CAPÍTULO 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
ANEXO I – ARTIGOS PUBLICADOS.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

RESUMO

Em um cenário mundial cada vez mais voltado para fontes mais limpas de energia, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) são uma ótima opção. Além de terem uma alta eficiência de conversão entre energia química em energia elétrica (próximo a 80% considerando a co-geração) as PaCOS são ambientalmente muito favoráveis pois, considerando o hidrogênio como combustível, o rejeito do processo é o vapor de água. Apesar de muitas vantagens exibidas pelas PaCOS um grande fator limitante na sua fabricação ainda é o custo de seus componentes. Devido a alta temperatura de operação das PaCOS (entre 600 e 1000 °C), seus componentes devem ser criteriosamente escolhidos de forma a resistirem, principalmente, à corrosão provocada pela atmosfera altamente oxidante no lado do catodo. Os componentes que possuem maiores critérios a serem observados são os interconectores elétricos. Estima-se que estes materiais correspondam a mais de 60% do custo total das PaCOS. No sentido de diminuir o custo de produção dos interconectores elétricos para as PaCOS, neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável AISI 430 recoberto com uma camada de cobalto. O aço AISI 430 foi escolhido devido a seu baixo custo em relação às ligas comerciais utilizadas como o Crofer e Inconel. A cobertura de cobalto foi obtida a partir da técnica de eletrodeposição devida a sua versatilidade, baixo custo e fácil adaptação para escala industrial. Além de melhorar de maneira significativa a resistência à corrosão e a condutividade, a eletrodeposição de cobalto possibilitou a reciclagem das pilhas de íon-Li exauridas de telefones celulares. Isto foi possível, pois, a solução de cobalto utilizada para a eletrodeposição, foi obtida pela dissolução do catodo destas pilhas que corresponde a um óxido misto de cobalto e lítio (LiCoO_2). A reciclagem das pilhas exauridas de telefones celulares é um tema de grande importância ambiental e econômica. Assim, este trabalho apresenta uma alternativa altamente viável para diminuir significativamente os custos de produção das PaCOS e ao mesmo tempo dar uma solução simples para um problema extremamente complexo que é o descarte de pilhas.

Palavras Chaves: PaCOS, Interconectores, Eletrodeposição, Reciclagem

ABSTRACT

In a world stage increasingly turned to cleaner sources of energy, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are a great option. Besides having a high conversion efficiency of chemical energy into electrical energy (close to 80% considering the co-generation) the SOFC are very environmentally friendly because, considering hydrogen as fuel, the waste of the process is water vapor. Despite many advantages exhibited by the SOFC a big limiting factor in its manufacturing is still the cost of its components. Due to the high operating temperature of SOFC (between 600 and 1000 °C), its components must be carefully selected so as to withstand mainly the corrosion caused by the highly oxidizing atmosphere on the cathode side. The components that have higher criteria to be observed are the electrical interconnects. It is estimated that these materials satisfy more than 60% of the total cost of SOFC. In order to reduce the production cost of the electrical interconnects for SOFCs, in this study we used the AISI 430 stainless steel coated with a cobalt layer. The AISI 430 stainless steel was chosen because of its low cost compared to commercial alloys used as Crofer and Inconel. The coverage of cobalt was obtained from electrodeposition technique due to its versatility, low cost and easy adaptation to industrial scale. In addition to significantly improve corrosion resistance and conductivity, the electrodeposition of cobalt enabled the recycling of batteries depleted Li-ion cell phones. This was possible because the cobalt solution used for the electrodeposition was obtained by dissolving the cathode of the battery which is a mixed oxide of cobalt and lithium (LiCoO₂). Recycling of exhausted batteries of mobile phones is a topic of great environmental and economic. Thus, this paper presents a highly viable alternative to significantly reduce the production costs of SOFC while giving a simple solution to an extremely complex problem that is battery disposal.

Key Words: SOFC, Interconnects, Electrodeposition, Recycling

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo, será feita uma introdução geral sobre Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), interconectores elétricos metálicos, reciclagem de pilhas íon-Li, eletrodeposição de cobalto e os principais objetivos a serem alcançados com esta tese.

- ✓ Na seção 1.1, será realizada uma breve descrição das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) e seus principais componentes.
- ✓ Na seção 1.2 será discutido mais profundamente os interconectores elétricos das PaCOS no que diz respeito aos principais materiais, estratégias de utilização e como o recobrimento dos interconectores com cobalto pode unir a produção das PaCOS com a reciclagem de pilhas exauridas de íon-Li.
- ✓ Na seção 1.3 serão discutido o funcionamento e a reciclagem das pilhas de íon-Li.
- ✓ Na seção 1.4 serão destinada a uma breve revisão sobre os aspectos eletroquímicos da eletrodeposição.
- ✓ Na seção 1.5 serão discutida algumas características das principais técnicas de caracterização deste trabalho.
- ✓ Na seção 1.6 serão abordado os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1. 1 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Atualmente, devido à poluição ambiental e ao aquecimento global, tem-se uma preocupação muito grande em desenvolver energias alternativas que, além de minimizar esses problemas, também contribuam para a diminuição da utilização de combustíveis fósseis (recursos não renováveis). Neste sentido, as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) se apresentam como uma solução muito promissora (FLORIO et al., 2007; TAROCO et al., 2009; YANG, 2007).

As PaCOS são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica com a mínima emissão de poluentes tóxicos e alta eficiência podendo chegar a 80%, com o reaproveitamento do calor gerado (TAROCO et al., 2009). Ao utilizar o H₂ puro como combustível, a água é o único produto da reação. Com outras fontes de combustível (hidrocarbonetos, por exemplo), além da H₂O, outros gases de exaustão são produzidos como: CO₂, NO_x e SO_x. No entanto, a produção desses gases é menor se comparada

com outros sistemas tradicionais de geração de energia elétrica como: motores a diesel e microturbinas a gás, como ilustrado na figura 1.1 (FLORIO et al., 2007).

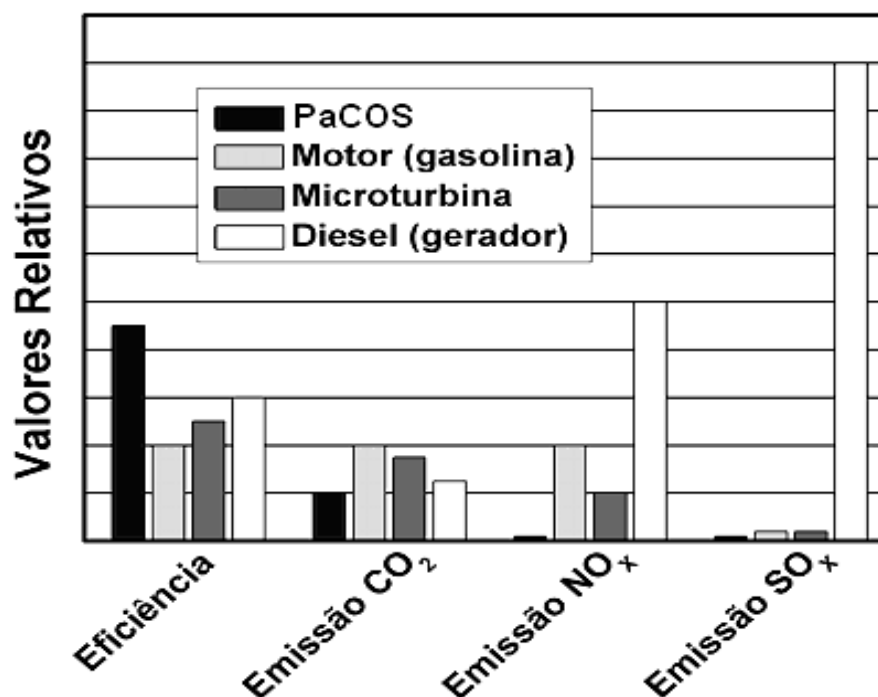


FIGURA 1.1-Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica (FLORIO et al., 2007).

As PaCOS se destacam principalmente na geração de energia estacionária. Na faixa de MW, possivelmente operando em conjunto com turbinas a gás, sua eficiência pode chegar a 80 % . (FLORIO et al., 2007; TAROCO et al., 2009; ALENCAR et, al., 2007).

Durante o funcionamento das PaCOS que utilizam H₂ como combustível, o anodo é alimentado com H₂ e o catodo com O₂ ou ar. Na temperatura de funcionamento (600 e 1000 °C), o hidrogênio é oxidado no anodo a íons H⁺ (Eq.1.1). Os elétrons liberados são conduzidos para o circuito externo até o catodo, possibilitando a redução do oxigênio a íons O²⁻ (Eq.1.2) os quais são transportados do catodo para o anodo através do eletrólito (condutor iônico). Na interface anodo/eletrólito, os anions O²⁻ reagem com os cátions H⁺ formando H₂O (1.3). A FIGURA 1.2 representa o esquema de funcionamento de uma PaCOS.



CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

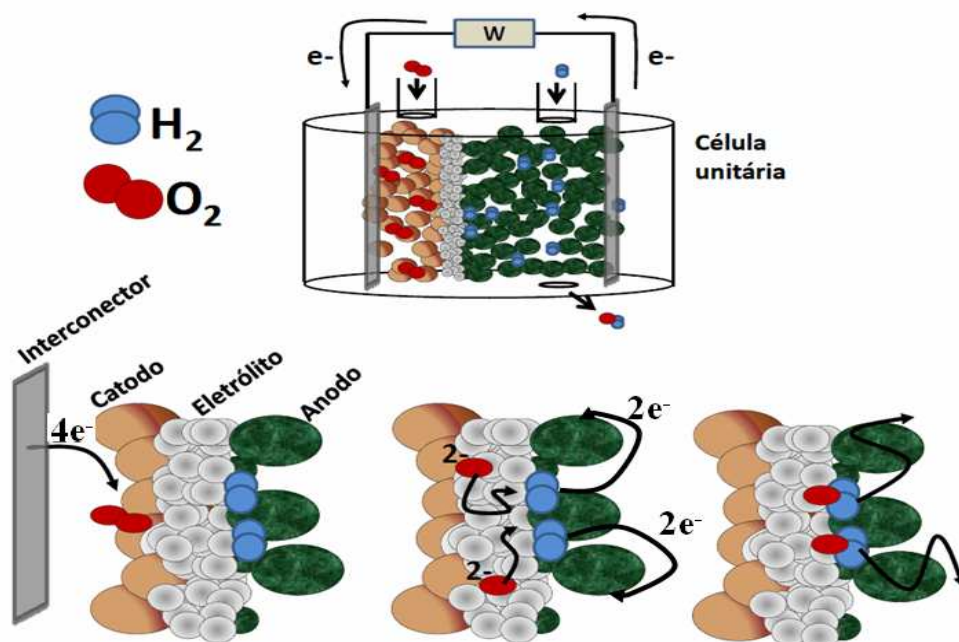
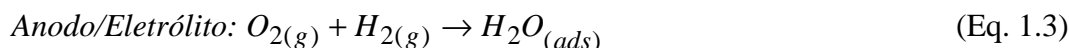


FIGURA 1. 2-Esquema de funcionamento de uma célula unitária de uma PaCOS.

O catodo e o anodo devem possuir condutividade eletrônica e iônica, e o eletrólito deve apresentar somente a condutividade iônica para evitar o curto circuito elétrico (FLORIO et al., 2007). Para o anodo, o material mais utilizado é a mistura formada pelo óxido de níquel (NiO) e o composto formado pelo óxido de zircônio (ZrO_2) com 8% em mol de óxido de ítrio (Y_2O_3). Este composto é chamado de YSZ. Para o catodo: a manganita de lantânio dopada com estrôncio $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (LSM) ou, mais recentemente, o $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Co_yO_{(3-\delta)}$ (LSCF) são muito utilizados. No eletrólito o composto mais utilizado é o supracitado YSZ. Os selantes são, geralmente, materiais vítreo cerâmicos usados para auxiliar no estanqueamento dos gases. Já os interconectores elétricos podem ser cerâmicos (para pilhas que operam a altas temperaturas em torno de 1000 °C) ou metálicos (para pilhas que operam em temperaturas intermediárias, em torno de 650-800 °C). Dentre outras funções, os interconectores realizam a conexão elétrica e a separação física dos gases dentro das pilhas (mais detalhes serão dados na seção 1.2).

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Devido à alta temperatura de operação e atmosfera altamente oxidante, os materiais utilizados nas PaCOS devem ser criteriosamente selecionados. Dentre todos os componentes, o interconector elétrico é o que possui maiores restrições em sua escolha e isso é refletido no seu custo. Aproximadamente 60% do custo de produção das PaCOS é referente aos materiais que realizam as interconexões elétricas (JUNWEI, 2002; NATESAN e ZENG, 2009).

Assim, o desenvolvimento de interconectores elétricos mais baratos é, sem dúvida, uma forma de diminuir os custos de produção das PaCOS e viabilizar a sua comercialização. A FIGURA 1.3 mostra os interconectores metálicos desenvolvidos no LaMPaC (Laboratório de Materiais para Pilhas a Combustível).

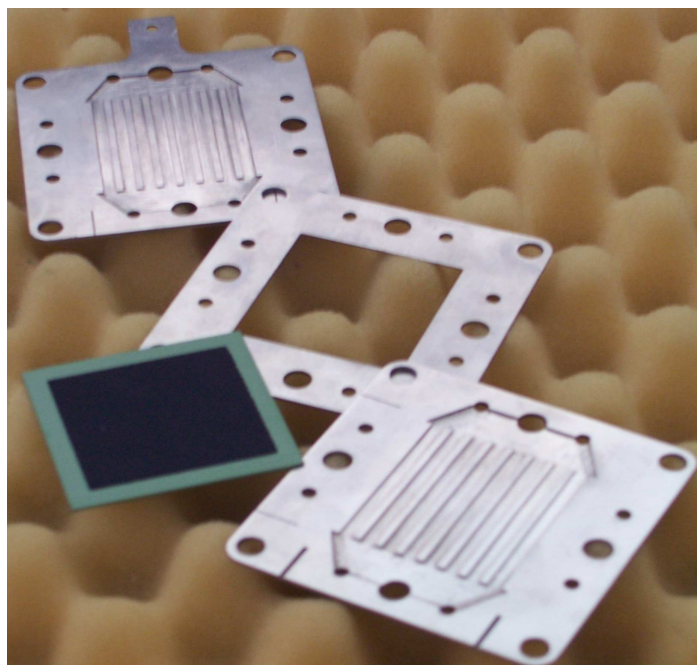


FIGURA 1. 3-*Foto dos interconectores metálicos usados no empilhamento das PaCOS no LaMPaC.*

1. 2- INTERCONECTORES ELÉTRICOS

Devido às altas temperaturas de operação das PaCOS (~1000 °C), o interconector elétrico é um componente que exige os mais rigorosos requisitos de operação (NATESAN e ZENG, 2009; SILVA et al, 2006). Os principais requisitos para os interconectores elétricos são:

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

- a) Alta condutividade elétrica (acima de 1 a 40 S cm⁻¹);
- b) Estabilidade química, dimensional e estrutural, sob atmosferas oxidantes e redutoras (principalmente oxidante);
- c) Coeficiente de expansão térmica linear (CETL) compatível com os materiais da célula (9 a 13 10⁻⁶ K⁻¹), desde a temperatura ambiente à temperatura de operação da pilha para evitar tensões mecânicas;
- d) Impermeabilidade ao oxigênio e hidrogênio;
- e) Alta condutividade térmica;
- f) Baixo custo de fabricação para viabilizar a comercialização das PaCOS (FLORIO, et al., 2004, TAROCO, et al., 2009).

Entre os materiais pesquisados nas últimas décadas para fabricação de interconectores elétricos, destacam-se os óxidos de terras raras do tipo perovskita como YCrO₃ e o LaCrO₃ (TAROCO, et al., 2009). Neste caso, a cromita de lantânio (LaCrO₃) apresenta-se como material mais adequado. A condutividade elétrica dos interconectores à base de cromita de lantânio varia de 1 a 35 S cm⁻¹ dependendo do tipo de dopagem (TAROCO, et al., 2009).

Apesar da condutividade adequada, a cromita de lantânio apresenta um custo bastante elevado (JUNWEI, 2002). A TABELA 1.1 apresenta o custo, em dólares, pela quantidade de energia gerada em kW por uma PaCOS suportada pelo anodo. O custo de produção dos interconectores elétricos a base de cromita de lantânio é cerca de 100 vezes maior do que a soma de todos os outros componentes. O alto custo, baixa plasticidade inerente aos materiais cerâmicos e a diminuição da temperatura de operação para valores entre 600 e 800 °C, possibilitou o desenvolvimento de novos materiais como metais ou ligas metálicas. Essas ligas podem substituir os interconectores cerâmicos em temperaturas de trabalho da ordem de 800°C (Essa temperatura de trabalho pode ser utilizada em eletrólitos de menor espessura, o que corresponde menores perdas por queda ôhmica).

Como pode ser observado, na TABELA 1.1, apesar do custo de produção dos interconectores metálicos ser menor se comparado aos interconectores cerâmicos este custo ainda é elevado, pois, corresponde ao dobro da soma dos demais componentes. Assim, otimizar o custo dos interconectores elétricos metálicos é um desafio fundamental para minimizar o valor de produção das PaCOS.

TABELA 1. *1-Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para o catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS. (adaptada de JUNWEI, 2002).*

Componentes das PaCOS	Custo por energia produzida (\$/kW)
Ni/ ZrO ₂ e 8% em mol de Y ₂ O ₃ (anodo: 500 μ m)	11,67
ZrO ₂ e 8% em mol de Y ₂ O ₃ (eletrólito: 10 μ m)	0,40
LaMnO ₃ (catodo 50: μ m)	2,30
Interconectores cerâmicos (LaCrO ₃ : 1,25 cm)	300
Interconectores metálicos (Crofer APU 22: 2,25 cm)	~25

1.2.1 - INTERCONECTORES ELÉTRICOS METÁLICOS

Dentre as principais vantagens dos interconectores elétricos metálicos em relação aos interconectores elétricos cerâmicos podem-se destacar principalmente três (BRADY et al., 2006; JUNWEI et al, 2008; CHU et al., 2007; JUNWEI, 2002; TAROCO, et al., 2009; SILVA et al, 2006)

- a) Baixo custo;
- b) Ótima plasticidade;
- c) Excelente condutividade elétrica ($\sim 10^5 \text{ Scm}^{-1}$).

As ligas contendo cromo e/ou alumínio quando em contato com o meio corrosivo, em geral, se passivam devido à formação de camadas de Cr₂O₃ (óxido de Cromo III) ou Al₂O₃ (óxido de Alumínio III) que protegem o material contra a corrosão. Devido à alta condutividade do Cr₂O₃ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) se comparada com a condutividade do óxido Al₂O₃ ($2,10 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$) os principais interconectores

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

metálicos estudados são as ligas contendo um alto teor de Cr (entre 16 e 30 % em peso) (JUNWEI et al, 2008; CHU et al., 2007). Dentre as principais ligas comerciais mais estudadas para uma possível aplicação como interconectores elétricos podem-se destacar os aços inoxidáveis ferríticos como o Crofer, aço AISI 430, austeníticos como o AISI 304 e as superligas à base de Ni-Cr como as ligas da classe Inconel (YANG et al ., 2007; BRADY et al., 2006; CABOURO et al .,2006). A TABELA 1.2 apresenta a composição química em porcentagem em massa (%) das principais ligas que podem ser utilizadas como interconectores elétricos para as PaCOS.

TABELA 1. 2-Composição química em porcentagem em massa das principais ligas metálicas usadas como interconectores elétricos para as PaCOS (SILVA et al, 2006; SHAIGAN et al., 2010).

Ligas	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al (%)	Si (%)	W (%)	Mo (%)	Outros (%)
AISI 430	Base	-	16	0,5	-	0,51	-	-	-
Crofer 22APU	Base	-	23	0,6	-	0,05	-	-	0,08 Ti 0,06 La
AISI 304	Base	8	18	2	-	1	-	-	
Inconel 601	3	Base	23	0,5	-	0,4	5	2,0	-

As ligas do tipo Inconel apresentam como base de sua composição o níquel. Em altas temperaturas a formação do Cr_2O_3 aumenta a condutividade do filme de óxido (BRADY et al., 2006). Entretanto, apesar da boa condutividade e resistência à corrosão, as ligas de níquel possuem um coeficiente de expansão térmica linear entre 17 a $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (YANG et al, 2007). Este valor está fora do intervalo aceito para aplicação em PaCOS (9 a $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (NATESAN e ZENG, 2009). O interconector expandindo-se linearmente com uma taxa maior que os demais componentes das PaCOS pode provocar uma fratura na célula comprometendo a eficiência de carga.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os aços inoxidáveis apresentam um coeficiente de expansão térmica linear (CETL) na ordem de 10 a $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (NATESAN e ZENG, 2009). Este valor capacita essas ligas metálicas a serem utilizados como interconectores para as PaCOS. Além disso, os aços inoxidáveis apresentam um preço menor se comparados com as superligas como o Inconel (JUNWEI, 2002; NATESAN e ZENG, 2009; BRADY et al., 2006). Isto ocorre porque o custo das ligas metálicas aumenta bastante com o aumento do níquel e cromo em sua composição. A TABELA 1.3 representa o valor dos metais como Cr, Ni e Fe e o preço das ligas metálicas apresentadas na TABELA 1.2:

TABELA 1. 3-Preço, em dólares por Kg , para o Ni, Cr e Fe 99% de pureza, dos aços inoxidáveis e a liga de níquel Inconel (<http://www.metalprices.com>, acessado em 12/2011).

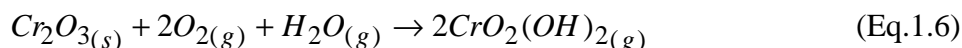
Metal	Preço (\$ / Kg)
Ni	36,1
Cr	3,70
Fe	0,30
Aço AISI 430	1,20
Aço AISI 304	3,80
Crofer	18,0
Inconel	30,2

1.2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis são ligas do tipo Fe-C com teor de cromo acima de 15 % em peso (YANG 2008). Nos aços inoxidáveis ferríticos o teor de Ni é inferior a 5% e por isso a estrutura cristalina encontrada é cúbica de corpo centrado. Estas ligas são muito utilizadas devido à sua alta resistência à corrosão (YANG 2008). A maior parte dos trabalhos a respeito de interconectores metálicos tem sido focada nos aços inoxidáveis ferríticos. Isto ocorre devido a seu coeficiente de expansão térmica linear que está entre $10,5$ a $12,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (NATESAN e ZENG, 2009; BRADY et al., 2006). Apesar da boa condutividade do Cr_2O_3 presente nos aços inoxidáveis, uma importante limitação na utilização destes aços é o a formação de espécies voláteis como CrO_3 (Eq.1.5) e

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

$\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Eq.1.6) em temperaturas acima de 600 °C (FERGUS et, al, 2007; FONTANA et al, 2009):



A migração do Cr (VI) provoca grandes defeitos no material metálico e isso provoca a diminuição do contato elétrico entre o catodo e o interconector o que culmina em um aumento da resistência elétrica total da pilha. Além disso, os compostos como CrO_3 e $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Eq. 1.7 e 1.8) podem sofrer redução no catodo paralelamente à reação de redução do oxigênio. Estas reações tem um grande impacto negativo no processo de descarga das PaCOS, pois além de reduzir a porosidade do catodo levam a uma diminuição da eficiência de carga já que tratam-se de reações competitivas.

No caso das ligas como Crofer APU 22, a presença de Mn é responsável pela formação do Mn_2CrO_4 no topo dos filmes de Cr_2O_3 (HUANG et al., 2008). Esta formação é altamente desejável pela retenção dos compostos de cromo (VI) no filme de óxido além de melhorar a condutividade.

No caso do aço 430, as porcentagens de Cr e Mn são baixas para promover a formação de compostos como Mn_2CrO_4 . Por isso o aço 430 apresenta boa resistência à corrosão a 800°C, em atmosfera de ar, para tempos curtos (em torno de 400 horas). Para tempos mais longos esta resistência à corrosão diminui drasticamente e isto pode ser atribuído ao deslocamento do filme de óxido deixando a superfície novamente exposta ao gás oxidante (XIAOHUA et al., 2006).

Devido a suas excelentes características quanto ao ganho de massa, baixa Resistência Específica pela Área (REA) e retenção do Cr, o aço inoxidável ferrítico Crofer APU 22 é o mais utilizado com interconector metálico para as PaCOS (XIAOHUA et al., 2006). Entretanto como observado na TABELA 1.3 este aço possui um custo elevado se comparado com os demais aços inoxidáveis. Uma alternativa para diminuir os custos seria a utilização do aço AISI 430. Com a utilização deste material como interconector a estimativa de custo, em dólares, por kW de energia produzido é menor que 5% do total gasto na fabricação das PaCOS (JUNWEI et al, 2008). Isto

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

significa um importante avanço no que diz respeito ao custo de produção das PaCOS. Porém, apesar de apresentar CETL compatível com os demais componentes da pilha e boa resistência à corrosão, em tempos curtos, o aço 430 não apresenta resistência à corrosão em tempos longos de operação a 800 °C (XIAOHUA et al 2006). Assim, o recobrimento do aço AISI 430 com uma camada de óxido é necessário para capacitá-lo a ser utilizado como interconector elétrico para as PaCOS que operam em temperaturas intermediárias para longos períodos de tempo (exigidos no mínimo 40.000 horas) (XIAOHUA et al 2006). O recobrimento do aço AISI 430, além de ser uma alternativa para melhorar suas propriedades, é uma excelente alternativa para promover a reciclagem das pilhas de celular exauridas. Os detalhes da metodologia utilizada serão descritos na seção seguinte.

1.2.3 RECOBRIMENTO DO AÇO AISI 430 E RECICLAGEM DAS PILHAS DE CELULAR

Alguns candidatos a óxidos de recobrimento para o aço AISI 430 são mostrados na TABELA 1.4. O Co_3O_4 e o CoCr_2O_4 são os que apresentam maior compatibilidade, em relação ao CETL, com os componentes das PaCOS (catodo, anodo e eletrólito), além de possuírem altos valores de condutividade.

TABELA 1. 4- Condutividade e CETL de alguns óxidos protetores em relação ao Cr_2O_3 (XIAOHUA et al 2006; FONTANA et al, 2009; PETRIC e LING, 2007; ANNETTE et al 2007).

Óxido	CETL	Resistividade	Condutividade
	(10^{-6} K^{-1}) (25 a 1000 °C)	25 °C ($\Omega \text{ cm}$)	800 °C (S cm^{-1})
Cr_2O_3	10	1×10^3	1×10^{-2}
CoO	11	1×10^8	1
NiO	16	1×10^{14}	5
Co_3O_4	9	2×10^2	7
CoCr_2O_4	10	3×10^2	6

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

XIAOHUA et al (2006) estudaram o aço 430 quanto à fase formada e à resistência elétrica pela área (REA), em 800 °C, em atmosfera de ar. Para este estudo foi utilizado o aço 430 com e sem recobrimento de Co_3O_4 . De acordo com os autores, o recobrimento do aço com o Co_3O_4 impede a formação do Cr_2O_3 na superfície. Além disso, o valor da REA, ficou abaixo do limite imposto para as PaCOS que é de $0,10 \text{ Ohm cm}^2$ (FIGURA 1.4). Já para o aço AISI 430 sem recobrimento este limite é ultrapassado nas primeiras 500 horas de operação.

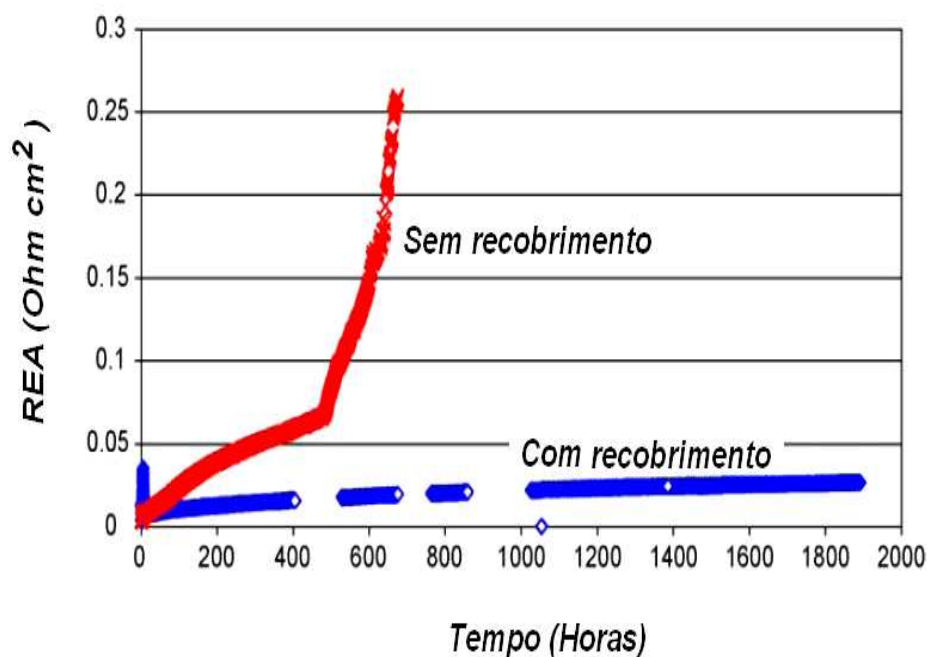
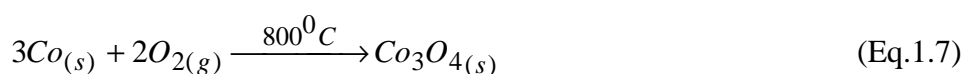


FIGURA 1. 4- Gráfico da REA para o aço AISI 430 em atmosfera de ar em função do tempo. (adaptado de XIAOHUA et al. 2006).

Assim, o recobrimento do aço AISI 430 com uma camada de óxido de Co_3O_4 o capacita a ser utilizado como interconector elétrico para as PaCOS que operam em temperaturas intermediárias ($\sim 800^\circ\text{C}$). Para realizar este recobrimento, a metodologia utilizada por XIAOHUA e colaboradores (2006) foi à eletrodeposição de cobalto sobre o aço 430. Neste caso, a camada de Co_3O_4 pode ser formada naturalmente com o funcionamento de PaCOS, pois esta opera em ar e numa temperatura suficiente para a oxidação do cobalto metálico para Co_3O_4 como mostrado na (Eq.1.7):



CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A técnica de eletrodeposição possui inúmeras vantagens sobre as demais técnicas de deposição (XIAOHUA et al 2006; FREITAS e GARCIA 2007; JEFFREY et al, 2000; JEONG et al., 2008). Dentre elas pode-se destacar:

- a) Baixo custo de execução;
- b) Fácil operação;
- c) Fácil adaptação para produção em grande escala.

Existe ainda uma grande vantagem ambiental no método de eletrodeposição devido à possibilidade de utilizar cobalto reciclado de pilhas de celular exauridas (FREITAS e GARCIA 2007). O esquema da FIGURA 1.5 ilustra esta reciclagem. As pilhas de celular contêm cobalto no seu catodo e grafite no anodo. Após a utilização destas pilhas elas, prioritariamente, acabam sendo descartadas para o lixo comum considerando a resolução nº 341 de 2003 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (FREITAS e GARCIA 2007).

Assim, a proposta deste trabalho é o aproveitamento do catodo das pilhas de íon-Li devido a sua alta concentração de cobalto. A dissolução deste catodo em condições apropriadas produz um banho de deposição de cobalto (FREITAS e GARCIA 2007). A partir deste banho eletrodeposita-se cobalto sobre o aço pela aplicação de um potencial (ou corrente) negativo previamente determinado. Após o tratamento térmico (Eq. 1.7), é formado o filme de Co_3O_4 que protege o aço contra a corrosão, aumenta a condutividade e evita a formação do Cr_2O_3 superficial. Além disso, essa é uma alternativa para a reciclagem das pilhas de celular exauridas representando assim um grande ganho ambiental e econômico (FREITAS e GARCIA 2007).

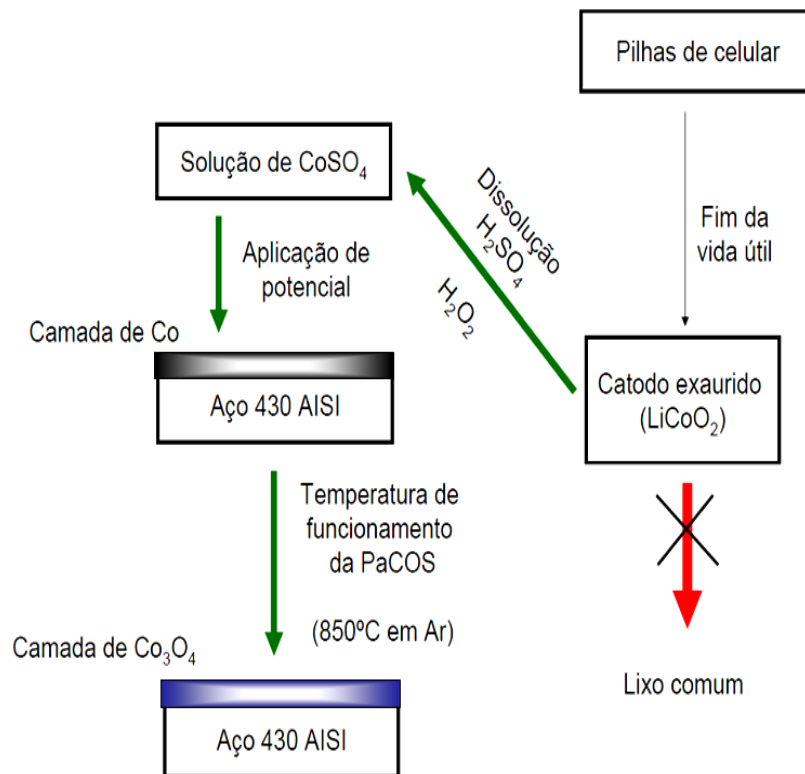


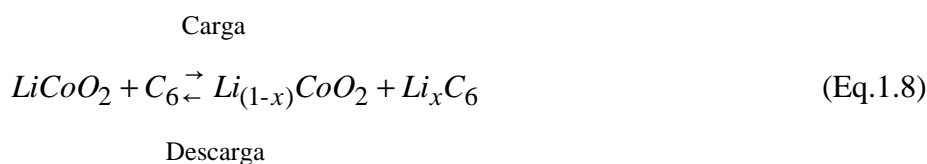
FIGURA 1. 5-Esquema da reciclagem das pilhas de celular gerando um banho de deposição de cobalto usado no recobrimento do aço AISI 430.

A seguir serão apresentadas algumas características das pilhas de íon-Li e seu catodo, bem como a sua produção mundial e a sua reciclagem.

1.3 PILHAS DE CELULAR DO TIPO ÍON-Li

De acordo MOSHTEV e JOHNSON (2000), as pilhas de íon-Li foram inseridas no mercado consumidor pela Sony no início da década de noventa. com Características como grandes densidades de energia, alta diferença de potencial e baixa taxa de auto-descarga fizeram com que estas pilhas substituíssem as de Ni–Cd e Ni–MH em muitas aplicações, como por exemplo na telefonia celular. Além disso, as pilhas de íon-Li são menos nocivas ao meio ambiente. O alto potencial obtido com essas pilhas (cerca de 3,70 V) implica na utilização de eletrólitos não aquosos. Isto é necessário, pois nesta faixa de potencial a água se decompõe em H₂ e O₂. O eletrólito das pilhas de íon-Li é normalmente uma mistura de solventes orgânicos e sais inorgânicos de lítio.

Nas pilhas de íon-Li, o potencial medido resulta da diferença de concentração de íons Li^+ entre o cátodo e o ânodo. Segundo NOEL et al. (2003) o sistema de funcionamento das pilhas de íon-Li é comumente denominado de “cadeira de balanço” devido ao movimento alternado dos íons Li^+ entre o cátodo e o ânodo. Os eletrodos destas pilhas são chamados *eletrodos de inserção* devido à intercalação dos íons lítio no anodo e catodo. A reação de carga e descarga das pilhas de íon-Li que possuem LiCoO_2 no cátodo pode ser resumida pela Eq. 1.8.



1.3.1- CATODO DAS PILHAS DE ÍON-LI

O material catódico mais comum nas pilhas de íon-Li é o LiCoO_2 (DOH et al., 2003; MOSHTEV et al., 2000; NOEL et al., 2002; VARELA et al., 2002). O LiCoO_2 é obtido pela reação entre o carbonato de lítio e o óxido de cobalto em altas temperaturas. Um cuidado especial é necessário nesta síntese com a finalidade de alcançar uma boa cristalinidade e tamanho de partículas adequado (DOH et al., 2003).

A reversibilidade da reação de intercalação e desintercalação dos íons Li^+ no LiCoO_2 foi pesquisada por YAMAKI e colaboradores (YAMAKI et al., 2003). Seus estudos mostram que quando a fração molar de lítio no LiCoO_2 torna-se menor que 0,50, a decomposição do $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ inicia-se em temperaturas abaixo de 80°C . A formação do Co_3O_4 representa um dos principais motivos da perda de capacidade das pilhas de íon-Li. O Co_3O_4 reage adsorvendo os íons Li^+ irreversivelmente em sua estrutura.

A FIGURA 1.6 representa um catodo exaurido das pilhas de íon-Li que utilizam LiCoO_2 como material ativo. No processo de produção do cátodo das pilhas de íon-Li, é adicionado o polivinilidenodifluoreto (PVDF) ao material ativo (LiCoO_2) formando uma pasta que em seguida é depositada mecanicamente sobre uma folha de Al (coletor de corrente) com $40 \mu\text{m}$ de espessura e 21 cm de comprimento. O separador das pilhas de íon-Li é constituído de polietileno poroso para permitir a passagem de íons Li^+ através do eletrólito (VARELA et al, 2002).

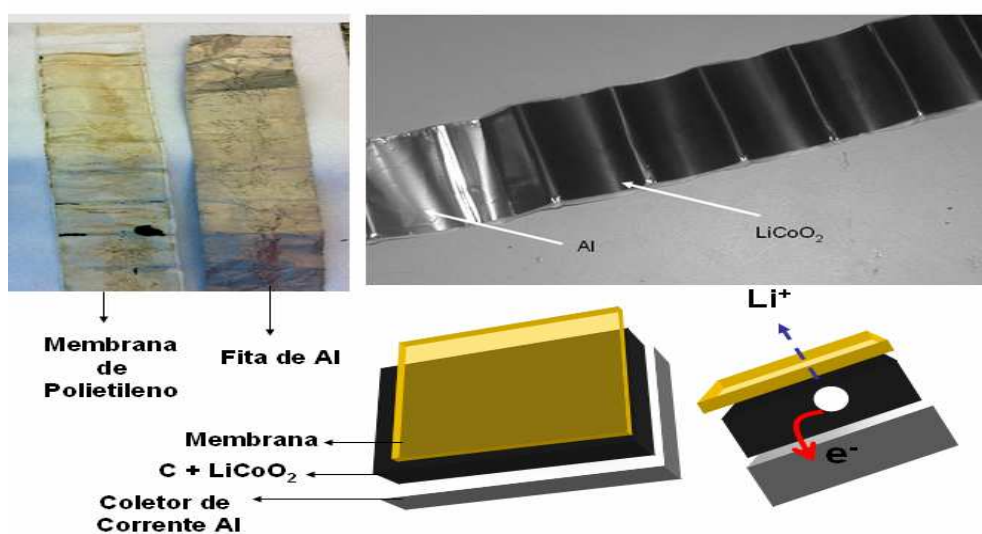


FIGURA 1.6-Catodo exaurido das pilhas de íon-Li de telefone celular. Em detalhe é apresentado o esquema do funcionamento de carga.

1.3.2 – PRODUÇÃO MUNDIAL E RECICLAGEM

A produção das pilhas de íon-Li tem aumentado continuamente ao longo dos anos e vem acompanhando o crescimento do consumo de aparelhos portáteis, tais como: telefones celulares, microcomputadores e brinquedos entre outros. Conforme apresentado por JEONG e colaboradores (2008), a produção mundial das pilhas de íon-Li aumentou de 250 milhões para 700 milhões de unidades no intervalo entre 1998 e 2007. Este aumento faz com que nos próximos anos se torne necessário um ambiente específico de descarte, pois a vida útil das pilhas de íon-Li é de aproximadamente dois anos (VARELA et al, 2002). Estima-se que os resíduos gerados pelas pilhas de íon-Li ficaram em torno de 200 a 500 toneladas por ano no intervalo entre 2002 a 2006 e o cobalto corresponde a 10% em massa deste resíduo (JEONG et al., 2008). Nos EUA, Japão, França, Alemanha e Suécia a reciclagem de pilhas é uma pratica bem sucedida. Segundo Bernardes e colaboradores (BERNARDES et al. 2004), estima-se que o material coletado e reciclado situe-se entre 32 a 54 % do material vendido. No caso específico da reciclagem das pilhas de íon-Li, os países de destaque são o EUA e o Canadá. Por outro lado, a situação no Brasil é diferente, pois não existe uma lei federal que regulamente a reciclagem das pilhas de íon-Li. De acordo com a resolução nº. 341 de 2003 do CONAMA, as pilhas de íon-Li podem ser dispostas no lixo doméstico (CONAMA 2003; FREITAS e GARCIA 2007). Neste cenário, faz-se necessário um

estudo do processo de reciclagem das pilhas de íon-Li devido a grande importância no que diz respeito aos fatores ambientais e também econômicos. O preço do cobalto aumentou de 15 para 90 dólares por quilograma entre 2003 e 2004. Em 2010 este valor encontra-se em 98 dólares por quilograma (*Cobalt news 2012/02*).

Neste trabalho a reciclagem do cobalto foi realizada mediante a dissolução do LiCoO_2 em condições apropriadas para produzir o banho de eletrodeposição de cobalto para o aço AISI 430. Assim, nas seções seguintes serão apresentados aspectos teóricos e práticos a respeito da eletrodeposição metálica de cobalto.

1.4 ELETRODEPOSIÇÃO

Eletrodeposição é um dos temas mais antigos dentro da ciência eletroquímica. Segundo TICIANELLI & GONZALEZ (2005), os primeiros estudos sobre este tema são datados do início do século dezenove utilizando-se células galvânicas como fonte de corrente. Na eletrodeposição de íons genéricos M^{n+} em meio aquoso (Eq. 1.9), sempre é observada a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) representadas nas Eq. 1.10 e 1.11. Isso resulta, principalmente, na redução da eficiência de carga da eletrodeposição (GABE et al., 1997; JEFFREY et al., 2000).



1.4.1 – ELETRODEPOSIÇÕES POTENCIOSTÁTICA, GALVANOSTÁTICA E POTENCIODINÂMICA

A eletrodeposição metálica pode ser realizada principalmente por três técnicas: potenciostática, galvanostática e potenciodinâmica. A seguir serão abordadas qualitativamente e sucintamente estas três técnicas.

a)- Técnica potenciostática : Consiste em polarizar o eletrodo de trabalho (eletrodo em que ocorre a reação de interesse) em um potencial fixo. O transiente da densidade

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

de corrente (i) versus tempo (t) é denominado de cronoamperograma (BARD & FAULKNER, 2001). Um cronoamperograma típico para a redução de um íon metálico sobre um determinado substrato condutor metálico é visto na FIGURA 1.7.

Nos instantes iniciais a eletrodeposição é controlada pela energia de ativação e energia de nucleação. Como observado na FIGURA 1.7, a corrente aumenta de i até um atingir o i máximo. Isto ocorre devido ao crescimento dos núcleos resultando em um aumento significativo na área eletroativa do depósito. Após alcançar o i máximo (isto ocorre no t máximo) a densidade de corrente diminui. Isto se deve à coalescência dos núcleos de crescimento provocando o encontro das bordas dos mesmos. Com a coalescência dos núcleos a área eletroativa diminui e, conseqüentemente, a densidade de corrente também diminui. Após isso, a densidade de corrente estabiliza em um determinado valor limite. A partir deste ponto o controle da reação é predominantemente realizado pelo transporte de massa e a corrente estacionária observada é chamada de corrente limite de difusão.

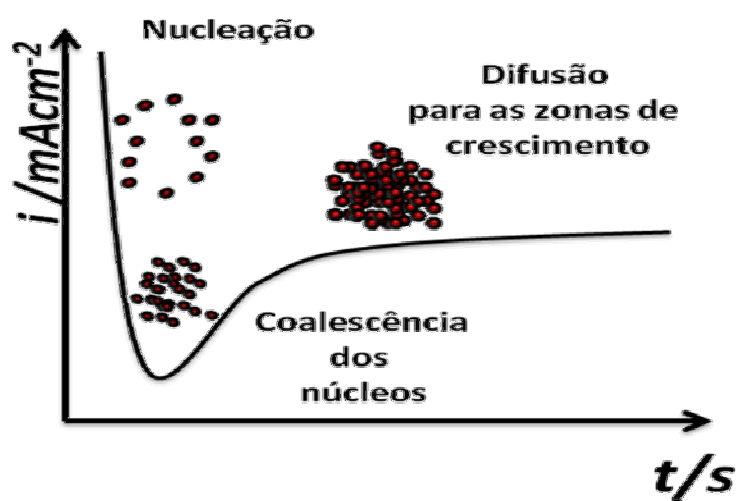


FIGURA 1. 7-Cronoamperograma típico para uma eletrodeposição potencioestática.

b)- Técnica galvanostática: Consiste em polarizar o eletrodo de trabalho com uma densidade de corrente constante suficiente para a redução dos íons metálicos em solução. O transiente do potencial versus o tempo (t) é denominado de cronopotenciograma (BARD & FAULKNER , 2001). Um cronopotenciograma típico para a redução de íons metálicos sobre um determinado substrato metálico é visto na FIGURA 1.8. Nos instantes iniciais o potencial tende a mudar rapidamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica até que se chegue no potencial de redução dos

íons metálicos em solução. Quando a concentração das espécies eletroativas próximas ao eletrodo de trabalho se torna próximo de zero o potencial torna-se mais negativo para compensar o efeito capacitivo. O tempo gasto para este fenômeno é denominado tempo de indução τ .

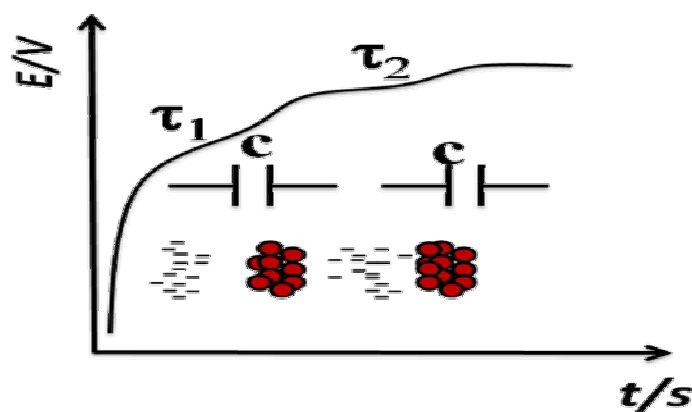


FIGURA 1. 8-Cronopotenciograma típico para uma eletrodeposição galvanostática.

c)- Técnica potenciodinâmica: A técnica potenciodinâmica cíclica (Voltametria Cíclica –VC) corresponde a variação controlada do potencial do eletrodo de trabalho a partir de um valor inicial (V_0) até um determinado potencial mais negativo que o potencial de repouso (V_1) (sentido direto). No sentido inverso, a varredura segue até um potencial mais positivo que o de repouso (V_2) e retorna para o potencial de repouso (V_0). Este procedimento é realizado com o registro dos valores de corrente do sistema eletroquímico (BARD & FAULKNER , 2001).

Um voltamograma cíclico de um processo de eletrodeposição metálica é mostrada na FIGURA 1.9. A rampa de potencial utilizada nesta voltametria é mostrada na parte inferior direita da FIGURA 1.9. Partindo-se do potencial de repouso V_0 até um potencial V_1 (mais negativo que V_0) observa-se o surgimento de uma corrente negativa chamada corrente catódica ($i_{Catódica}$). Esta corrente está associada a redução dos íons metálicos em solução. Este potencial também é chamado de ponto de inversão ou potencial de vértice, pois neste ponto o sentido da varredura é invertido. Na região de inversão observa-se o surgimento de uma corrente positiva chamada corrente anódica ($i_{Anódica}$). Esta corrente surge devido à dissolução do filme metálico previamente eletrodepositado. A relação entre a densidade de carga catódica e a densidade de carga

anódica fornece informações importantes a respeito da eficiência de carga da reação de eletrodeposição (Eq.1.12):

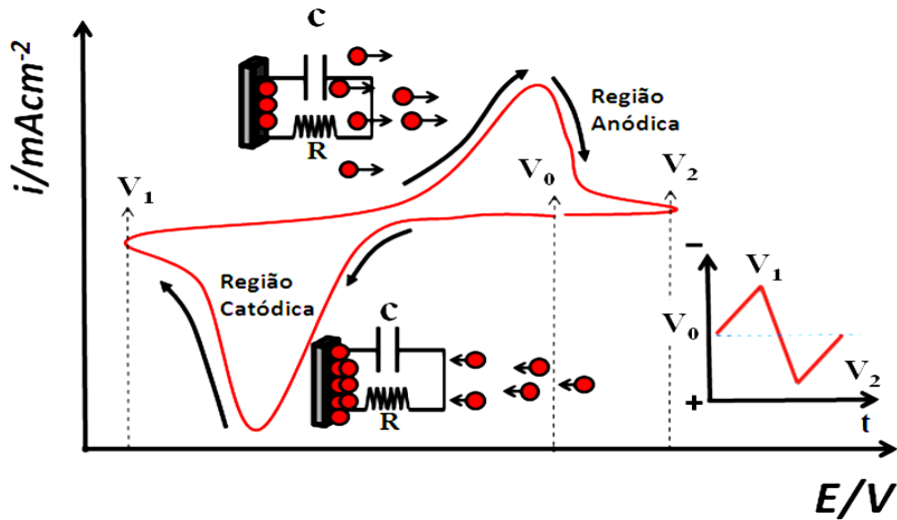


FIGURA 1. 9- Voltamograma típico correspondente à uma eletrodeposição potenciodinâmica cíclica de um íon metálico em solução.

$$\varepsilon (\%) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i_{\text{Catódica}} dt}{\int_{t_1}^{t_2} i_{\text{Anódica}} dt} \times 100 \quad (\text{Eq.1.12})$$

1.4.2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA ELETRODEPOSIÇÃO

Consideremos um eletrodo metálico puro “M” imerso em uma solução contendo íons metálicos M^{+n} . O potencial medido quando o eletrodo não está sob efeito de polarização externa denomina-se de potencial de repouso ($V_{i=0}$). A polarização do eletrodo ocorre quando uma fonte externa impõe um determinado valor de potencial diferente do valor de equilíbrio ou de repouso (TICIANELLI & GONZALEZ, 2005). A extensão da polarização é denominada de sobrepotencial (η) dado pela Eq. 1.13 (BARD & FAULKNER, 2001). O sobrepotencial pode ser interpretado como o distanciamento do potencial do sistema (V) do seu potencial de repouso ou equilíbrio ($V_{i=0}$).

$$\eta = V_{(i=0)} - V \quad (\text{Eq.1.13})$$

Considerando somente eletrodos metálicos, pode-se escrever a equação Eq. 1.14 que é derivada da equação de Schrödinger para elétrons submetidos a uma barreira de potencial finita. Esta equação mostra que os elétrons no metal podem existir em uma região muito próxima à superfície em $T > 0$. O termo E_e corresponde a energia dos elétrons na banda de condução e E_f corresponde aos níveis de Fermi que podem ser controlados por um potencial externo. Eletroquimicamente, pode-se controlar a energia dos elétrons livres nos níveis de Fermi e, conseqüentemente, também controla-se o potencial elétrico dos mesmos (como será visto na seção 1.3.4). Pelo efeito de tunelamento estes elétrons podem ser transferidos para íons com orbitais vazios em solução. A FIGURA 1.10 mostra a representação gráfica dos níveis de Fermi em um substrato condutor metálico.

$$f(E_e) \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - E_f}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 1.14})$$

Quando a energia dos elétrons no metal (em azul na FIGURA 1.10) for maior que o valor E_f , o nível de energia dos elétrons aumenta em relação aos orbitais vazios das espécies M^{n+} presentes no eletrólito. Neste caso, o fluxo de elétrons parte do metal em direção aos íons M^{n+} presentes no eletrólito. A corrente no circuito externo é denominada *corrente catódica* e convencionalmente seu valor é negativo. Este processo descreve a eletrodeposição metálica sobre um substrato metálico.

Em um processo inverso, a corrente pode fluir dos íons em solução para o eletrodo. Neste caso a corrente no circuito externo é denominada *corrente anódica* e seu valor é positivo.

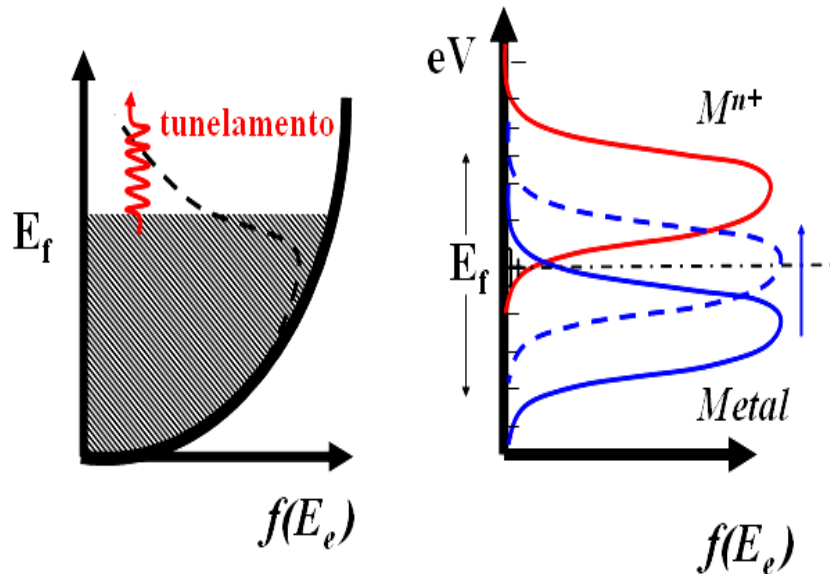


FIGURA 1. 10- Representação esquemática do nível de energia dos elétrons em um eletrodo metálico.

1.4.3 PROCESSOS QUE OCORREM NA INTERFACE ELETRODO/SOLUÇÃO

A transferência de carga na interface eletrodo/solução causa redução ou oxidação de alguma espécie presente no eletrólito ou no eletrodo. O processo total é dado pela Lei de Faraday (Eq.1.15) (BARD & FAULKNER, 2001; TICIANELLI & GONZALEZ, 2005). Neste caso N corresponde ao número de mols envolvidos, q corresponde à carga, n é o número de moles de elétrons trocados e F representa a constante de Faraday (96.500Cmol^{-1}).

$$N = \frac{q}{nF} \quad (\text{Eq.1.15})$$

Apesar da simplicidade da forma termodinâmica da Eq. 1.15, existem vários processos intermediários que ocorrem entre o deslocamento dos íons metálicos do seio da solução até a sua incorporação à rede cristalina do substrato na forma de átomo metálico (BUDEVSKI et al, 2005; BARD e FAULKNER, 2001; TICIANELLI & GONZALEZ, 2005; LORENZ e STAIKOV, 1995; SCHMID et al, 2005). A FIGURA 1.11 esquematiza alguns processos que ocorrem na eletrodeposição de um íon metálico em solução sobre um determinado eletrodo metálico (BARD e FAULKNER, 2001).

Quando um eletrodo é polarizado negativamente, seja pela aplicação de um potencial ou corrente, inicia-se um fluxo iônico em sua direção. Quando os íons estão próximos da superfície do eletrodo eles sofrem o processo de dessolvatação incorporando-se a sua superfície (adsorção). Este transporte de massa em condições de excesso de eletrólito de suporte e sem agitação externa é caracterizado como difusão. Após esta etapa, os elétrons presentes no substrato são transferidos para os íons metálicos por tunelamento. O metal é incorporado à superfície do substrato na forma de ad-átomo. O termo ad-átomo corresponde ao estado metaestável entre a ruptura da ligação do íon metálico com o solvente até a formação das ligações metálicas com o substrato (BARD e FAULKNER, 2001). Nesta etapa o processo é limitado pela energia de ativação. Desta forma a etapa lenta do processo determina o tipo de sobrepotencial envolvido. Quando a transferência de elétrons é a etapa determinante da velocidade da reação eletroquímica, o sobrepotencial é denominado sobrepotencial de ativação. Por outro lado quando a difusão dos íons até a superfície do eletrodo é a etapa limitante o sobrepotencial é denominado de difusão (TICIANELLI & GONZALEZ, 2005). Pode-se ainda ter um processo limitado pela formação dos núcleos de crescimento. Neste caso o processo é dito limitado pelo sobrepotencial de nucleação. Em seguida será dado alguns aspectos importantes de cada tipo de sobrepotencial aqui abordado.

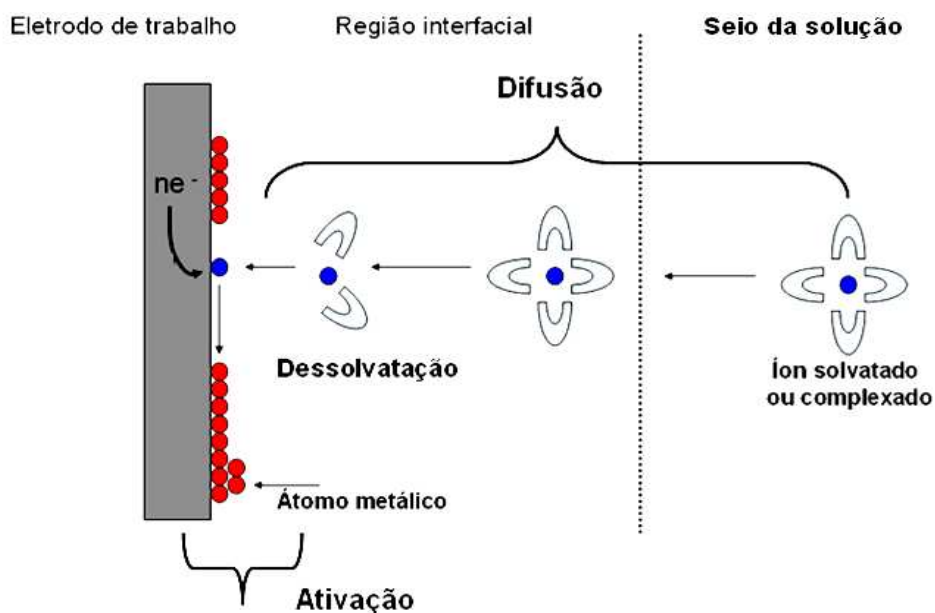


FIGURA 1. 11- Esquema dos processos que ocorrem em uma reação de transferência de carga. (Adaptado de BARD e FAULKNER, 2001).

1.4.4 SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO

No caso em que a etapa lenta da eletrodeposição é a transferência de elétrons, a densidade de corrente no circuito externo do sistema é dependente da energia de ativação. Em outras palavras, a densidade de corrente observada no circuito externo é dependente da energia livre, ΔG_a^* , que corresponde à barreira energética para o tunelamento dos elétrons de uma fase para outra. A FIGURA 1.12 representa a interface eletroquímica entre um eletrodo metálico e a solução. A linha pontilhada mostra a interface em equilíbrio eletroquímico (Eq. 1.16). Os termos ΔG_a^* , ΔG_c^* , η_a e η_c representam a energia livre de ativação anódica e catódica e o sobrepotencial catódico e anódico, respectivamente. O termo ΔG_e^* é a energia livre de ativação no equilíbrio e α é o fator de simetria da barreira energética. Normalmente, para valores de sobrepotencial baixos, a barreira energética que separa a interface eletrodo/solução é simétrica sendo o valor de α aproximado para 0,50.

Quando o eletrodo é polarizado anodicamente, por exemplo, com um sobrepotencial igual a $zF\eta_a$ isto tem um efeito sobre as energias de ativação anódica (Eq. 1.17) e catódica (Eq. 1.18). A densidade de corrente líquida no sistema é dado pela diferença entre as velocidades das reações anódica (v_a) e catódica (v_c) (Eq. 1.19). Inserindo as Eq. 1.16, 1.17 e 1.18 na Eq. 1.19 chega-se à forma conhecida como equação de Butler-Volmer representada (Eq. 1.20), onde z é a carga dos íons, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases ideais e T corresponde a temperatura absoluta (BARD e FAULKNER, 2001). Considerando o caso da eletrodeposição, o sobrepotencial está muito deslocado para sobrepotenciais negativos, e assim, a parte esquerda da Eq. 1.20 decresce muito rapidamente podendo ser usado a aproximação mostrada na equação Eq. 1.21. A Eq. 1.22 representa uma simplificação que leva em consideração a corrente de troca i_0 . A Eq. 1.22 representa a relação entre o sobrepotencial catódico e a densidade de corrente típico de um sistema controlado por ativação.

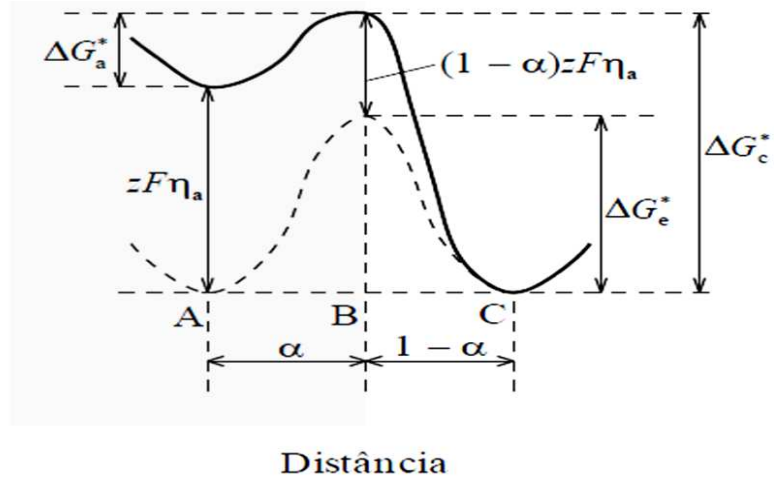


FIGURA 1. 12-Esquema da interface eletroquímica para um processo de transferência de carga. (Adaptado de BARD e FAULKNER, 2001).

$$\Delta G_a^* = \Delta G_c^* = \Delta G_e^* \quad (\text{Eq.1.16})$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G_e^* - \alpha z F \eta_a \quad (\text{Eq.1. 17})$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_e^* + (1 - \alpha) z F \eta_c \quad (\text{Eq. 1.18})$$

$$i = nF(v_a - v_c) \quad (\text{Eq 1.19})$$

$$i = nF \exp\left(\frac{-\Delta G_e^*}{RT}\right) \left([Red]A \exp\left(\frac{+\alpha z F \eta_a}{RT}\right) - [Ox]A \exp\left(\frac{-(1-\alpha)z F \eta_c}{RT}\right) \right) \quad (\text{Eq 1.20})$$

$$i = -nF \exp\left(\frac{-\Delta G_e^*}{RT}\right) \left([Ox]A \exp\left(\frac{-(1-\alpha)z F \eta_c}{RT}\right) \right) \quad (\text{Eq 1. 21})$$

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{-(1-\alpha)z F \eta_c}{RT}\right) \right) \therefore i_0 = -AnF[Ox] \exp\left(\frac{-\Delta G_e^*}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 1.22})$$

Considerando uma reação genérica $A + ne^- \rightarrow w$ pode-se representá-la graficamente considerando diferentes valores para i_0 e considerando $-(1-\alpha)zF\eta_c/RT=40\text{mV}^{-1}$ (FIGURA 1.13).

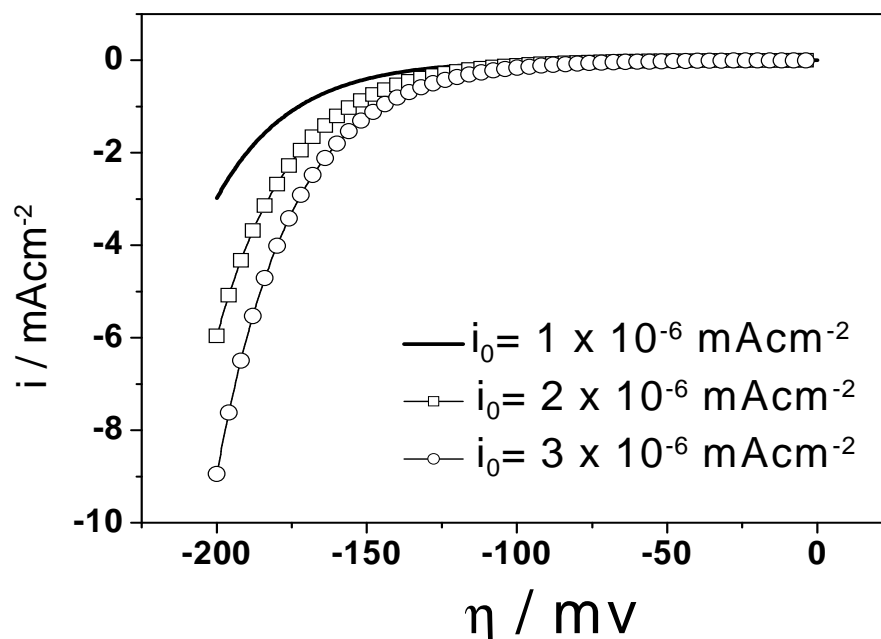


FIGURA 1. 13-Representação gráfica da curva densidade de corrente (i) Vs. sobrepotencial (η) para uma reação eletroquímica controlada por ativação.

1.4.5 REAÇÕES CONTROLADAS POR ATIVAÇÃO EM MAIS DE UMA ETAPA

As reações eletroquímicas controladas por ativação, na maioria dos casos, não ocorrem em uma única etapa. Assim, para encontrar a equação que representa a etapa determinante da reação, algumas considerações teóricas devem ser feitas. Considerando um caso geral já citado, “ $A + ne^- \rightarrow w$ ”, uma série de reações elementares e intermediários podem ser consideradas (Eq. 1.23 – 1.29). A última reação antes da reação que corresponde à etapa determinante da reação (EDR) produz o intermediário T_4 (que neste caso, não tem nenhum significado específico). O passo seguinte (Eq. 1.27) corresponde à etapa determinante da reação (EDR). O termo ν corresponde ao coeficiente estequiométrico para a EDR. A reação mostrada na Eq. 1.29 (em situação de quase-equilíbrio) completa a sequência de reações para a formação do produto final w .



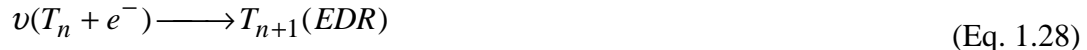
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



∴ ∴ ∴ ∴



∴ ∴ ∴ ∴



∴ ∴ ∴ ∴



Assim a EDR pode ser escrita como mostrado na Eq. 1.30. Porém, neste caso é preciso descobrir a concentração de T_n . Aplicando situação de quase-equilíbrio eletroquímico, pode-se exprimir a concentração dos intermediários T_1 , T_2 e T_3 como mostrado nas Eq. 1.31, 1.32 e 1.33. Aplicando a lei de ação das massas podemos exprimir a concentração da espécie intermediária T_n em função da concentração da espécie inicial “A” (Eq. 1.34)

$$i_{rds} = FK_n[T_n]e^{-\alpha F\eta/RT} \quad (\text{Eq. 1.30})$$

$$[T_1] = K_1[A]e^{-F\eta/RT} \quad (\text{Eq. 1.31})$$

$$[T_2] = K_2[T_1]e^{-F\eta/RT} = K_2K_1[A]e^{-2F\eta/RT} \quad (\text{Eq. 1.32})$$

$$[T_3] = K_3[T_2]e^{-F\eta/RT} = K_3K_2K_1[A]e^{-3F\eta/RT} \quad (\text{Eq. 1.33})$$

$$[T_n] = \left[\prod_{i=1}^n K_i \right]^{1/\nu} [A]e^{-nF\eta/\nu RT} \quad (\text{Eq. 1.34})$$

Finalmente, com a determinação da concentração de T_n pode-se utilizar a Eq. 1.30 e a Eq. 1.34 para gerar a Eq. 1.35 (EDR). Na Eq. 1.35, o primeiro termo entre colchetes possui somente constantes, assim como Eq. 1.22, este termo será considerado

como a corrente de troca (i_0). A etapa determinante da reação química (EDR) toma a forma mostrada na Eq. 1.36 onde n corresponde ao número de etapas antes da EDR, ν é o coeficiente estequiométrico, α coeficiente de simetria da barreira energética além da constante de Faraday (F), constante dos gases ideais (R) e temperatura absoluta (T). Para reações eletroquímicas controladas por ativação, a Eq. 1.36 pode fornecer valiosas informações com respeito ao mecanismo da reação.

$$i_{rds} = \left\{ FK_n \left[\prod_{i=1}^n K_i \right]^{1/\nu} [A] \right\} e^{-nF\eta/\nu RT} e^{-\alpha F\eta/RT} \quad (\text{Eq. 1.35})$$

$$i_n = i_0 e^{-\frac{F\eta}{RT} \left(\frac{n}{\nu} + \alpha \right)} \quad (\text{Eq. 1.36})$$

1.4.6 SOBREPOTENCIAL DE DIFUSÃO

O fluxo dos íons até a interface eletrodo/solução é regido por três processos: Difusão, Migração e Convecção. O fluxo de massa corresponde ao movimento dos íons da seio da da solução até a região da interface eletrodo/solução. O fluxo pode ser representado pela equação de Nerst-Planck (Eq. 1.37) para uma determinada espécie “i” em solução aquosa na direção x (BARD e FAULKNER, 2001). Na Eq. 1.37, o termo D_0 corresponde a coeficiente de difusão do íon “i” estudado, o termo $(\partial C_{i(x)}/\partial x)$ corresponde ao gradiente de concentração em função da distância interfacial, z_i corresponde a carga iônica, $(\partial E_{(x)}/\partial x)$ corresponde a variação do campo elétrico em função da distância interfacial, C_i corresponde a concentração iônica e $V_{(x)}$ corresponde a velocidade média dos íons sob uma corrente convectiva.

$$j_{(x)} = -D_0 \left(\frac{\partial C_{i(x)}}{\partial x} \right) - \frac{z_i F}{RT} \left(\frac{\partial E_{(x)}}{\partial x} \right) + C_i V_{(x)} \quad (\text{Eq. 1.37})$$

Quando uma reação eletroquímica ocorre sobre o eletrodo de trabalho, a concentração das espécies eletroativas próximo à superfície deste eletrodo varia com o tempo (FIGURA 1.14- a). Considerando um sistema sem agitação externa ($C_j v_{(x)} = 0$) e

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

com excesso de eletrólito de suporte ($\partial E_{(x)}/\partial x = 0$) e negligenciando o efeito de bordas (que ocorre com eletrodo de área maior que $0,20 \text{ cm}^2$), o fluxo terá como principal contribuição à diferença de concentração das espécies em solução. A Eq. 1.37 pode ser simplificada para a Eq. 1.38. Esta equação relaciona o fluxo com a variação da concentração em função da distância. O termo δ_x representa a camada de difusão, a concentração no seio da e a concentração na superfície do eletrodo são respectivamente $C_{(x)}^\infty$ e $C_{(x)}^{\text{sup}}$. O sinal negativo significa que o fluxo se processa das regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. A corrente limite (i_l) de difusão ocorre quando $C_{(x)}^{\text{sup}}=0$ (Eq. 1.39). No caso em que a densidade de corrente não é controlada pelo potencial, este pode ser escrito em função da diferença $C_{(x)}^\infty - C_{(x)}^{\text{sup}}$ utilizando a equação de Nernst (Eq 1.40). Simplificando com a relação $C_{(x)}^{\text{sup}}/C_{(x)}^\infty = (i_{\text{lim}} - i)/i_{\text{lim}}$ chega-se a relação para o sobrepotencial de difusão (Eq. 1.41 e 1.42) (BARD e FAULKNER, 2001; TICIANELLI & GONZALEZ, 2005). A FIGURA 1.14-a mostra a variação da concentração de uma espécies eletroativas proximas a superfície de uma eletrodo em uma reação eletroquímica controlada pela difusão. A FIGURA 1.14- b é a representação gráfica da Eq. 1.42.

$$i = -D_0 z F \left(\frac{C_{(x)}^\infty - C_{(x)}^{\text{sup}}}{\delta_x} \right) \quad (\text{Eq. 1.38})$$

$$i_l = -D_0 z F \left(\frac{C_{(x)}^\infty}{\delta_x} \right)_{C_{(x)}^{\text{sup}}=0} \quad (\text{Eq. 1.39})$$

$$E - E^0 = -\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{(x)}^{\text{sup}}}{C_{(x)}^\infty} \quad (\text{Eq. 1.40})$$

$$-\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{\text{lim}}}{i_{\text{lim}}} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right) \quad (\text{Eq. 1.41})$$

$$i = \left(1 - \exp \left(-\eta_d \frac{nF}{RT} \right) \right) i_{\text{lim}} \quad (\text{Eq. 1.42})$$

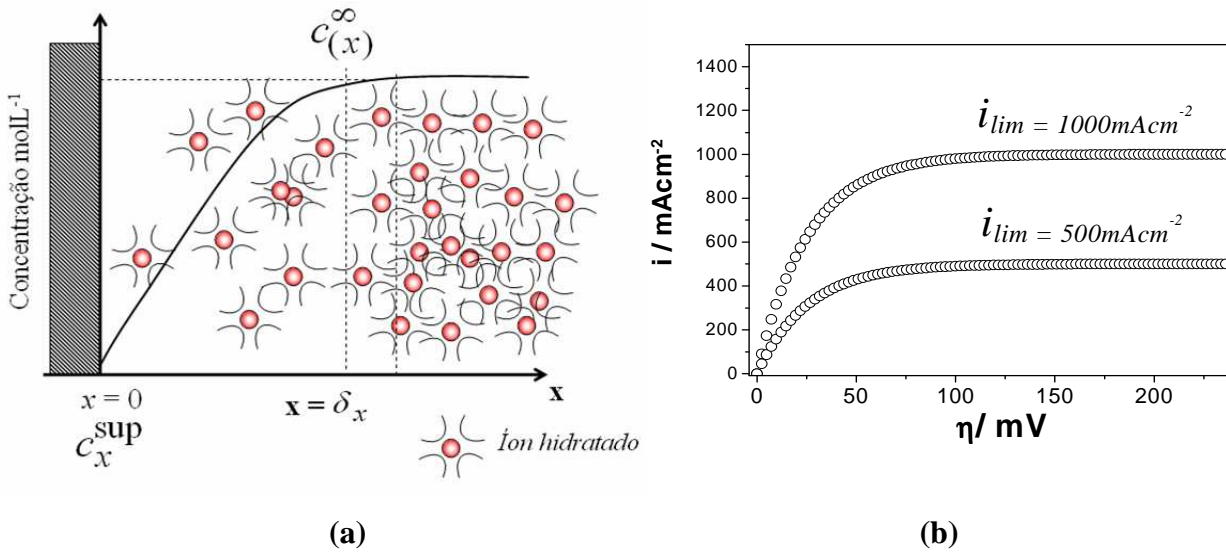


FIGURA 1. 14-(a) Perfil de concentração próxima ao eletrodo em um processo controlado por difusão. (b) representação gráfica da Eq. 1.42.

1.4.7 NUCLEAÇÃO

Os estágios iniciais da formação do eletrodeposito correspondem à formação dos núcleos de crescimento e posteriormente o crescimento. De acordo com o modelo clássico, a variação de energia livre de nucleação pode ser representada pela Eq. 1.43 (BOCKIS and REDDY, 1973). Nesta equação, N^* é o número de átomos por núcleo de crescimento (cluster), z_i é a carga do íon metálico, e_0 é a carga elementar e $|\eta|$ corresponde ao sobrepotencial aplicado. O primeiro termo da Eq. 1.43 corresponde à contribuição do potencial eletroquímico. Este termo leva à estabilização do núcleo recém formado. O segundo termo, $\phi(N)$ representa o aumento da tensão superficial provocada pela adição dos ad-átomos. Isto provoca um aumento na superfície ativa o que desestabiliza os núcleos formados.

$$\Delta G = -N^* z_i e_0 |\eta| + \phi(N) \quad (\text{Eq. 1.43})$$

Considerando ε como a energia superficial de formação dos núcleos e P o perímetro dos núcleos temos a energia superficial de uma nucleação 2D como εP . Considerando com s a área de cada átomo então a area dos núcleos pode ser descrita

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

como N_s . Desta forma, o raio dos núcleos de crescimento pode ser descrito pela Eq. 1.44 e o perímetro pela Eq. 1.45.

$$r_n = \left(\frac{N_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.44})$$

$$P = 2\pi r_n = 2\pi \left(\frac{N_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.45})$$

O termo $\phi(N)$ pode ser então reescrito pela Eq. 1.46. Substituindo este termo na Eq. 1.43 podemos reescrevê-la como mostrado na Eq. 1.47. Otimizando a energia de nucleação ($\partial\Delta G/\partial N = 0$) obtemos a expressão o número máximo (crítico) de átomos que os núcleos podem conter (Eq. 1.48). Substituindo este valor de “ N_{crit} ” na Eq 1.43 podemos exprimir a variação de energia livre crítica “ ΔG_{crit} ” (Eq. 1.49).

$$\phi(N) = 2\pi\epsilon \left(\frac{N_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.46})$$

$$\Delta G = -Nz_i e_0 |\eta| + 2\pi\epsilon \left(\frac{N_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.1.47})$$

$$N_{crit} = \frac{\pi\epsilon^2 s}{(z_i e_0 \eta)^2} \quad (\text{Eq. 1.48})$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi\epsilon^2 s}{(z_i e_0 \eta)} \quad (\text{Eq. 1.49})$$

Pela Eq.1.48 e 1.49 observamos que quanto maior o sobrepotencial menor a quantidade de átomos por núcleo e menor a energia crítica que o sistema precisa atingir para formar o núcleo. Estes resultados estão ilustrados na FIGURA 1.15. Esta figura representa a simulação da formação de dois núcleos de crescimento formados em dois sobrepotenciais diferentes. Observa-se que a energia livre para a formação dos núcleos é a soma das duas contribuições como mostrado pela Eq 1.43. Assim para a formação de eletrodepositos mais compactos (menos átomos por núcleo) com uma menor gasto de energia de nucleação utiliza-se os sobrepotencias mais altos. Entretanto deve-se

observar o efeito da diminuição da eficiência com o aumento do sobrepotencial devido à reação de evolução de H_2 (vide seção 1.3)

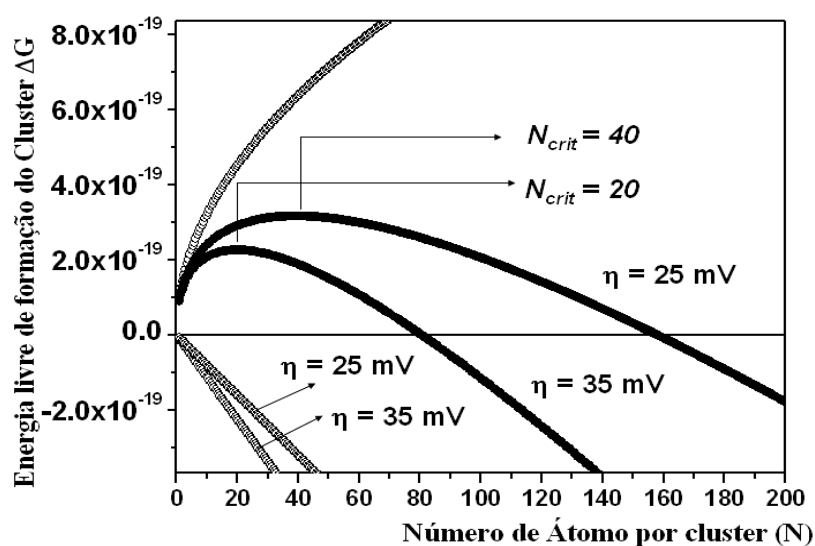


FIGURA 1. 15- Energia livre de formação dos núcleos em função do numero de átomos por nucleos. Dados : $\epsilon = 2 \times 10^{-11} \text{ J cm}^{-1}$, $s = 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Em uma *nucleação progressiva*, após algum tempo, a formação de núcleos permanece constante. Neste caso, considera-se que os núcleos formados estão em um número muito menor se comparado com todos os sítios ativos possíveis para nucleação (maior grau de liberdade). Seguindo os trabalhos de Abyaneh and Fleischmann (BOCKIS and REDDY, 1973) em outro caso, existem sítios ativos limitados. Este processo é característica da *nucleação instantânea*.

Considerando a conservação da massa e superposição dos núcleos, a quantidade de matéria que entra nas zonas de difusão deve ser igual a massa incorporada nos núcleos. Então, considerando a difusão planar nas zonas de difusão podemos escrever, a partir do teorema de Avrami (BOCKIS and REDDY, 1973), a Eq.1.50. Neste Caso D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas e t corresponde ao tempo. Se a nucleação for instantânea, a fração de area coberta (θ) pode ser escrita como mostrado na Eq. 1.51 (BOCKIS and REDDY, 1973). Se por outro lado a nucleação for progressiva a melhor descrição é dada pela Eq. 1.52 (BOCKIS and REDDY, 1973). Para realizar as simulações nos cronoamperogramas pode-se usar um programa de análise de curvas não lineares como o *ORIGIN* © 1997. Neste caso as equações podem ser escritas como mostradas nas Eq. 1.53 (nucleação progressiva) e Eq. 1.54 (nucleação

instântanea). Considerando que o termo P_1 corresponde a $i = zFc(D/\pi)^{1/2}$ pode-se calcular o coeficiente de difusão do cobalto através dos cronoamperogramas.

$$i = zFc\left(\frac{D}{t\pi}\right)^{1/2} \theta \quad (\text{Eq. 1.50})$$

$$\theta_i = 1 - \exp(-N\pi KDt) \therefore K = \left(\frac{8\pi Mc}{\rho}\right) \quad (\text{Eq. 1.51})$$

$$\theta_p = 1 - \exp\left(1 - \frac{\exp\left(-AN_0\pi KDt^2\right)}{2}\right) \therefore K = \frac{4}{3}\left(\frac{8\pi Mc}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.52})$$

$$y = P_1 x^{0.5} * (1 - \exp(-P_2 * x^2)) + P_3 \quad (\text{Eq. 1.53})$$

$$y = P_1 x^{0.5} * (1 - \exp(-P_2 * x)) + P_3 \quad (\text{Eq. 1.54})$$

1.5 - CARACTERIZAÇÕES FÍSICO - QUÍMICAS

A seguir serão brevemente descritas as caracterizações como a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Também serão destacadas as medidas de ganho de massa em altas temperaturas em atmosfera de ar e as Medidas Elétricas pela Área (REA).

1.5.1 MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)

A técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) é uma ferramenta versátil no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito revelando informações detalhadas sobre os mecanismos envolvendo deposição e dissolução de filmes eletrodepositados e variação de massa em filmes finos causadas por processos de oxidação e redução. O princípio de operação da MECQ se baseia no efeito piezoelétrico, que é uma propriedade que certos materiais exibem de gerar um campo elétrico quando submetidos às deformações mecânicas

(DEAKIN et al, 1989). A FIGURA 1.16 mostra um esquema da visão superior e lateral do cristal de quartzo.

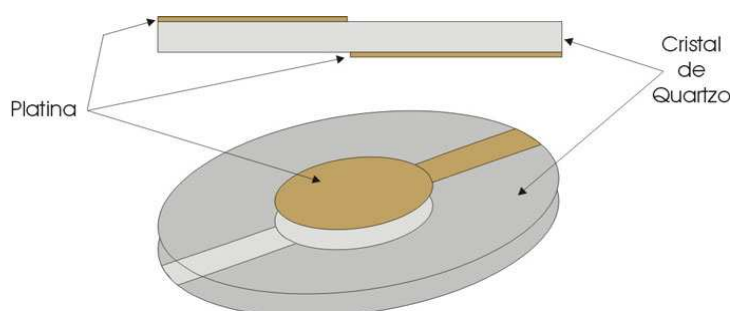


FIGURA 1. 16- Esquema da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com Pt em ambos os lados.

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 da frequência de oscilação do cristal. O cristal de quartzo é submetido a um circuito eletrônico que faz com que este oscile na frequência fundamental. De acordo com a Equação de Sauerbrey (BARD e FAULKNER, 2001), a variação de frequência (Δf) do cristal de quartzo é correlacionada com a variação de massa (Δm) e pode ser escrita de acordo com a Eq.1.55. Nesta equação f_0 é a frequência ressonante do cristal de quartzo, A é a área ativa, μ_t é o módulo de cisalhamento do quartzo, ρ_t é a sua densidade e K é o coeficiente de sensibilidade da microbalança (SANTOS et al, 2001; VARELA et al, 2000).

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_t \rho_t}} = -K\Delta m \quad (\text{Eq. 1.55})$$

1.5.2 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A técnica de impedância eletroquímica (EIE) corresponde ao principal método eletroquímico que utiliza potencial alternado para separar as diversas contribuições resistivas, capacitivas e indutivas dos sistemas eletroquímicos. A aplicação de uma

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

perturbação elétrica (de potencial ou corrente) a um circuito elétrico leva sempre a uma resposta que dependerá da forma desta perturbação (BARD e FAULKNER, 2001). Considerando-se a aplicação de um determinado potencial através de uma resistência pura, a corrente gerada pode ser escrita como $i(t) = E(t)/R$. Por outro lado, a diferença de potencial aplicada a um capacitor pode ser representada por $E(t) = Q(t)/C$, onde Q é a carga armazenada pelo capacitor e C o valor da capacitância. Consideremos um circuito composto de uma resistência em série com um capacitor (FIGURA 1.17) o valor de $E(t)$ pode ser dado pela Eq.1.56 (BARD e FAULKNER, 2001).

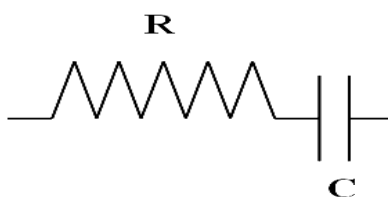


FIGURA 1.17- Circuito elétrico constituído de uma resistência em série com um capacitor.

$$E(t) = i(t)R + \frac{Q(t)}{C} = i(t)R + \frac{1}{C} \int_0^t i(t)dt \quad (\text{Eq. 1.56})$$

A Eq. 1.56 pode ser reescrita na forma diferencial mostrada na Eq. 1.57. Neste caso, a equação diferencial em função de uma variável t pode ser transformada em uma nova função algébrica em função de uma variável s utilizando a transformada de Laplace “ \mathcal{L} ” e lembrando que, $\mathcal{L}[E_0] = E_0 \setminus s$ chega-se na forma mostrada na Eq. 1.58

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{di(t)}{dt} R + \frac{i(t)}{C} \quad (\text{Eq. 1.57})$$

$$i(s) = \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{s + 1/RC} \right) \quad (\text{Eq. 1.58})$$

Podemos como exemplo utilizar um potencial constante, E_0 , em um circuito RC (FIGURA 1.17). A transformada inversa de uma função do tipo $1/(s - a)$ é dada por e^{at} , desta forma pode-se encontrar a corrente em função do potencial como mostrado na Eq. 1.59.

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{s+1/RC}\right)\right]=\frac{E_0}{R}e^{-t/RC}=i(t) \quad (\text{Eq. 1. 59})$$

Isto mostra que, com a aplicação de um potencia degrau, E_0 , a corrente inicialmente é igual a E_0/R decrescendo exponencialmente com o tempo. Na FIGURA 1.18 é mostrado o resultado gráfico da Eq. 1.59 com $E_0/R = 0.001A$ e $RC= 1s$.

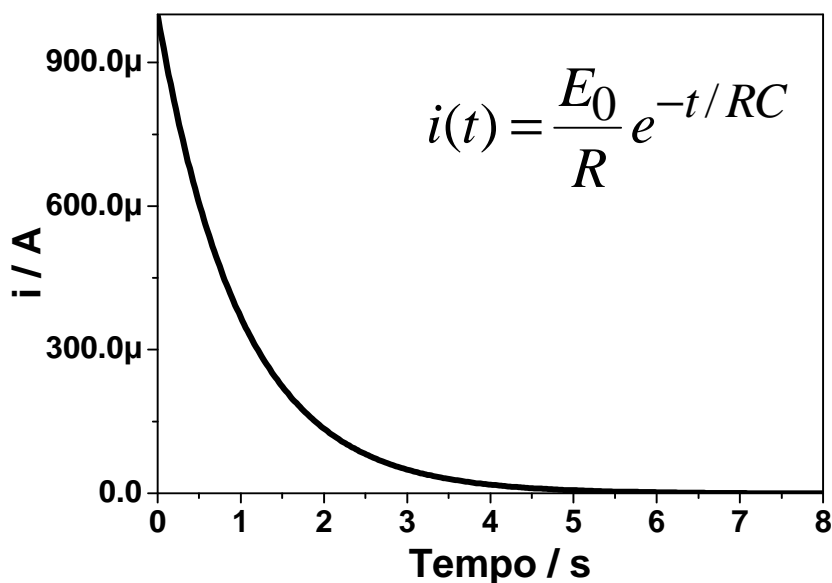


FIGURA 1. 178- Rresultado gráfico da Eq. 1.59 com $E_0/R = 0.001A$ e $RC= 1s$.

Considerando um sistema como mostrado na FIGURA 1.17, porém neste caso, admitindo que o potencial é dado por uma função periódica $E = E_0 \text{sen}(wt)$, onde E_0 é a amplitude do sinal aplicado e w é a frequência angular ($2\pi f$). Este problema pode ser resolvido algébricamente utilizando a transformada de Laplace $\mathcal{L}[\text{sen}(wt)] = w/(w^2 + s^2)$. Resolvendo a Eq. 1.60 usando a fatoração, chega-se a Eq. 1.61. Esta equação é facilmente resolvida levando-se em consideração a transformada inversa $\mathcal{L}^{-1}\left[w/(s^2 + w^2)\right] = \text{sen}(wt)$ e $\mathcal{L}^{-1}\left[s^2/(s^2 + w^2)\right] = \cos(wt)$ chegando até a Eq. 1.62.

$$i(s) = \frac{wE_0}{(s^2 + w^2)\left(R + \frac{1}{sC}\right)} = \frac{wE_0}{R} \frac{1}{(s^2 + w^2)} \frac{1}{\left(s + \frac{1}{RC}\right)} \quad (\text{Eq.1.60})$$

$$i(s) = \frac{E_0}{R \left[w^2 + \left(\frac{1}{RC} \right)^2 \right]} \left[\frac{w^2}{1} \frac{w}{(s^2 + w^2)} + \frac{w}{RC} \frac{s^2}{s^2 + w^2} - \frac{w}{RC} \frac{1}{s + \frac{1}{RC}} \right] \quad (\text{Eq. 1.61})$$

$$i(s) = \frac{E_0}{R \left[w^2 + \left(\frac{1}{RC} \right)^2 \right]} \left[w^2 \text{sen}(wt) + \frac{w}{RC} \cos(wt) - \frac{w}{RC} \exp(-t/RC) \right] \quad (\text{Eq. 1.62})$$

O terceiro termo dentro dos colchetes na Eq. 1.62, corresponde a uma resposta transitória tendendo a zero como mostrado pela Eq. 1.59. Assim, no estado de repouso do sistema (situação de quase-equilíbrio) a Eq. 1.62 pode ser simplificada como mostrado na Eq. 1.63. Introduzindo $(\text{sen}\phi/\cos\phi) = \text{tg}\phi = 1/wRC$ na Eq. 1.63 mostra-se que a aplicação de uma sinal sinusoidal de potencial, $E = E_0 \text{sen}(wt)$ gera um sinal de corrente fora de fase $i = i_0 \text{sen}(wt + \phi)$. Assim, podemos definir o vetor impedância (Eq. 1.65) composto por duas componentes ortogonais $R + (1/wC)$.

$$i(s) = \frac{E_0}{R \left[1 + \left(\frac{1}{wRC} \right)^2 \right]} \left[\text{sen}(wt) + \frac{1}{wRC} \cos(wt) \right] \quad (\text{Eq. 1.63})$$

$$i(s) = \frac{E_0}{\sqrt{\left[R^2 + \left(\frac{1}{wC} \right)^2 \right]}} \left[\text{sen}(wt + \phi) \right] = \frac{E_0}{|Z|} \text{sen}(wt + \phi) \quad (\text{Eq. 1.64})$$

$$|\vec{Z}|^2 = R^2 + \left(\frac{1}{wC} \right)^2 \quad (\text{Eq. 1.65})$$

Apesar de o tratamento demonstrado ter sido feito com o circuito mais simples como o da FIGURA 1.17, circuitos mais complexos podem ser obtidos levando-se em consideração a impedância como um somatório de resistências. A FIGURA 1.19 exemplifica o somatório das impedâncias de um circuito que apresenta um elemento Z_1

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

em série com um conjunto em paralelo composto por Z_2 e Z_3 . Neste caso a representação por extenso é $Z_1(Z_2Z_3)$.

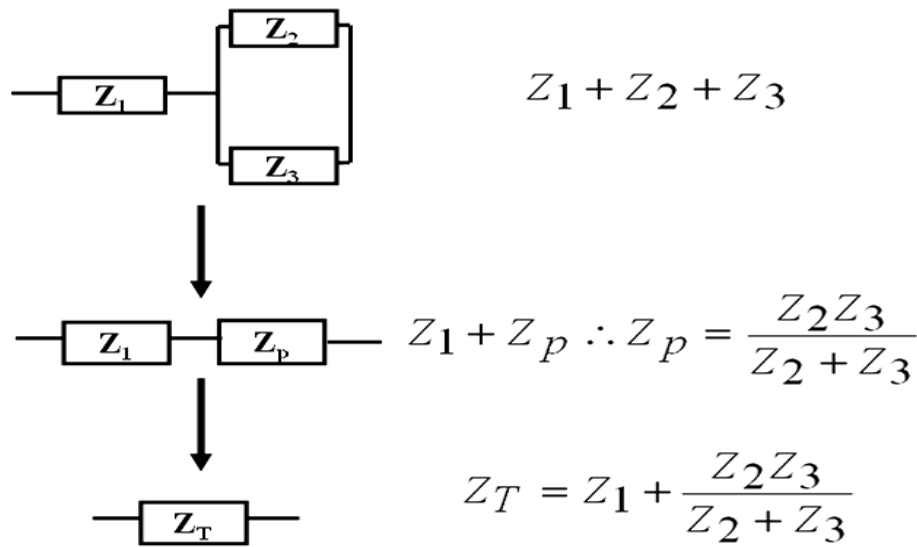


FIGURA 1. 18- Procedimento para a obtenção da impedância total a partir das impedâncias individuais em um circuito $Z_1(Z_2Z_3)$.

Adotando a notação complexa ($j = \sqrt{-1}$) facilita a visualização e simulação dos dados de EIE. Todo número (Z) pode ser representado pela soma da sua parte real (Z_R) e sua parte complexa (jz_I). Conhecendo-se as expressões das impedancias individuais $Z_{(R)} = R$ e $Z_{(C)} = 1/j\omega C$ é possível determinar a impedancia resultante. Assim a equação resultante do circuito equivalente mostrado na FIGURA 1.17 pode ser dada pela Eq. 1.66. Multiplicando-se pelo conjugado (Eq. 167) e considerando-se RC como uma constante de tempo τ chega-se na Eq. 1.68 Considerando a resistência R_1 pode-se representar o circuito $R(RC)$ Eq. 1.69.

$$Z_{(w)} = \frac{R}{jCw(R + 1/jwC)} = \frac{R}{jCwR + 1} \quad (\text{Eq.1.66})$$

$$Z_{(w)} = \frac{R}{1 + jCwR} = \frac{R}{1 + jCwR} \frac{(1 - jCwR)}{(1 - jCwR)} \quad (\text{Eq.1.67})$$

$$Z_{(w)} = \frac{R}{1 - (w\tau)^2} - j \frac{w\tau R}{1 - (w\tau)^2} \Rightarrow \text{Re}\{Z\} = \frac{R}{1 - (w\tau)^2}; \quad \text{Im}\{Z\} = j \frac{w\tau R}{1 - (w\tau)^2} \quad (\text{Eq.1.68})$$

$$Z_{(w)} = R_1 + \frac{R_2}{1-(w\tau)^2} - j \frac{w\tau R_2}{1-(w\tau)^2} \quad (\text{Eq. 1.69})$$

A FIGURA 1.20 mostra o diagrama de Argand modificado para o circuito R(RC). Neste caso este diagrama é chamado de Nyquist. O circuito R(RC), também chamado de circuito de Randles, foi tratado de maneira especial neste trabalho, pois é o circuito que melhor representa a interface eletrodo solução de uma reação eletroquímica controlada por ativação. Neste caso a resistência do eletrólito ($R_l = R_e$) é obtida em altas frequências (Eq. 1.70) e a resistência de polarização ($R_2=R_p$) é obtida em baixas frequências (Eq. 1.71).

$$\lim_{w \rightarrow \infty} R_e + \frac{R_p}{1-(w\tau)^2} - j \frac{w\tau R_p}{1-(w\tau)^2} \approx R_e - j \frac{R_p}{(w\tau)} \approx R_e \quad (\text{Eq. 1.70})$$

$$\lim_{w \rightarrow 0} R_e + R_p - j \frac{w\tau R_p}{1} \approx R_e + R_p \approx R_e + R_p \quad (\text{Eq. 1.71})$$

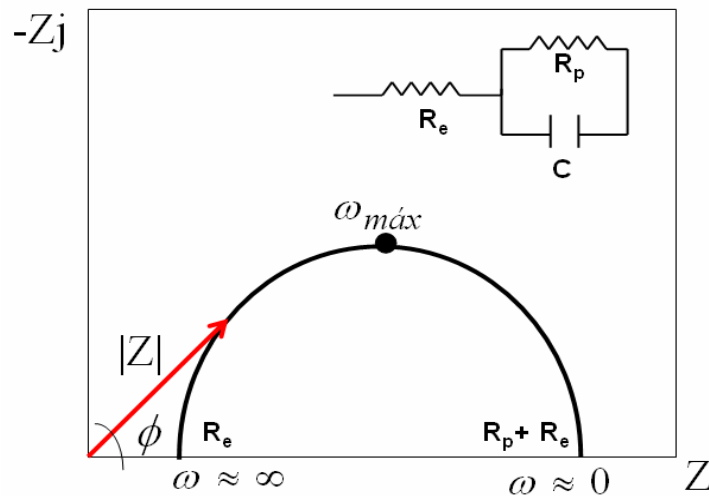


FIGURA 1. 20-Plano complexo do diagrama de Nyquist para o circuito R(RC).

Na FIGURA 1.20 é mostrada a interface eletroquímica controlada por ativação. Neste caso foi simulada uma interface com pelo menos uma fase de óxido superficial. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma ferramenta muito importante para descrever o comportamento capacitivo e resistivo do sistema eletroquímico estudado.

Desta forma sua utilização permite separar as diferentes contribuições interfaciais como mostrado na FIGURA 1.20.

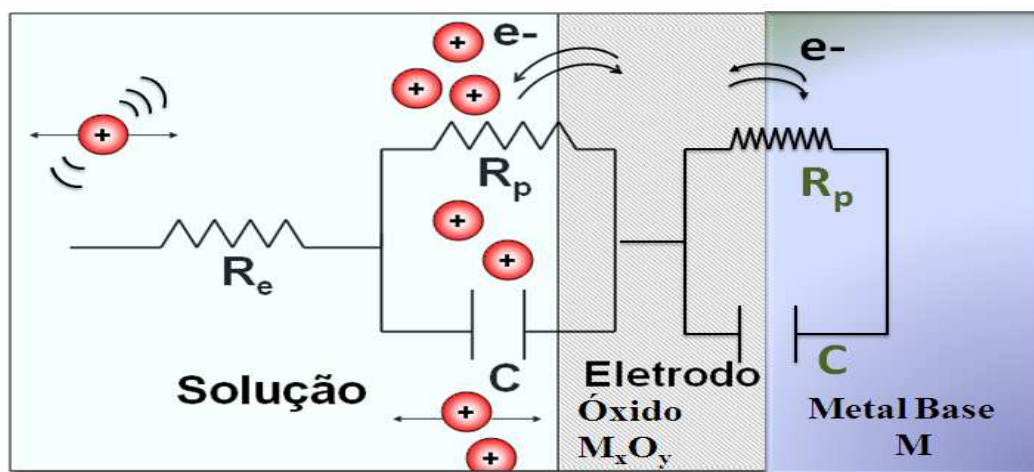


FIGURA 1. 21-Representação esquemática do circuito equivalente de uma interface eletrólito/óxido/metal em uma solução.

1.5.3 MEDIDAS DE GANHO DE MASSA

Todos os materiais metálicos expostos a uma atmosfera oxidante estão sujeitos à deterioração. Esta deterioração em baixas temperaturas é chamada de corrosão e em altas temperaturas é chamada de oxidação. Tanto a corrosão quanto a oxidação podem ser representadas pela formação de uma camada de óxido na superfície dos metais devido à reação com o gás O_2 (Eq. 1.72).



Inicialmente, na formação dos núcleos de crescimento para o desenvolvimento da camada de óxido a etapa limitante é a energia de ativação. Após a formação dos núcleos, o crescimento do filme de óxido é limitado pela difusão do oxigênio até a superfície não oxidada do metal. Isto pode ser representado pela Lei de difusão Fick (Eq. 1.73) onde D corresponde ao coeficiente de difusão do gás oxidante O_2 ,

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

J representa o fluxo de gás oxidante O_2 , ΔC corresponde a variação da concentração de O_2 e x espessura de óxido na direção linear x . Com o aumento da camada de óxido formado, aumenta o caminho médio que o O_2 deve percorrer para reagir com o metal não oxidado e conseqüentemente a cinética da reação de oxidação sofre uma diminuição (Eq. 1.74). Utilizando a situação de quase-equilíbrio e a conservação das massas podemos escrever a Eq.1.75. Integrando em função da espessura (x) e do tempo (t) (Eq. 1.76) e considerando $\Delta C \approx C$, chega-se na Eq. 1.77. Esta equação determina o crescimento parabólico do filme de óxido. Neste caso a camada de óxido funciona como um filme protetor. O ganho de massa nesse caso diminui parabolicamente com o aumento da camada oxidada (Eq. 1.77).

$$J = -D \frac{\Delta C}{x} \quad (\text{Eq.1.73})$$

$$J = C \frac{dx}{dt} \quad (\text{Eq. 1.74})$$

$$C \frac{dx}{dt} = -D \frac{\Delta C}{x} \quad (\text{Eq. 1.75})$$

$$\int x dx = \Delta C \left(\frac{C}{D} \right) \int dt \quad (\text{Eq. 1.76})$$

$$x^2 = k_p t \quad (\text{Eq. 1.77})$$

1.5.4 MEDIDA DE RESISTÊNCIA ESPECÍFICA PELA ÁREA (REA) PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

Ao medir a resistência elétrica de uma amostra com uma sonda que possui somente duas pontas, devemos considerar a seguinte relação (Eq.1.79):

$$R_T = \frac{V}{i} = R_c + R_{pr} + R_a \quad (\text{Eq.1.78})$$

Sendo que R_T é a resistência elétrica total, R_c é a resistência elétrica nos contatos, R_{pr} é a resistência elétrica de propagação da corrente e R_a é a resistência

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

elétrica da amostra. A R_c surge do contato mecânico das pontas com a amostra e R_{pr} traduz a resistência encontrada pela corrente quando flui da ponta para o interior da amostra. Ambas, R_c e R_{pr} , não podem ser precisamente calculadas e, portanto, R_a não pode ser extraída com precisão da equação 1.78. Para resolver este problema, são utilizadas quatro pontas, sendo que duas delas servem para "transportar" a corrente (i) e as outras duas para monitorar a tensão (V). Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um voltímetro de alta impedância (que extrai muito pouca corrente). Assim, as duas resistências R_c e R_{pr} , que também são chamadas de resistências parasitas, são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica. Na FIGURA 1.22 é esquematizado o aparato experimental montado para a realização das medidas de resistividade elétrica pela área (REA) pelo método de quatro pontas. Nota-se pelo esquema que a corrente é aplicada na extremidade esquerda entre as duas telas e na parte direita é realizada a leitura do potencial.

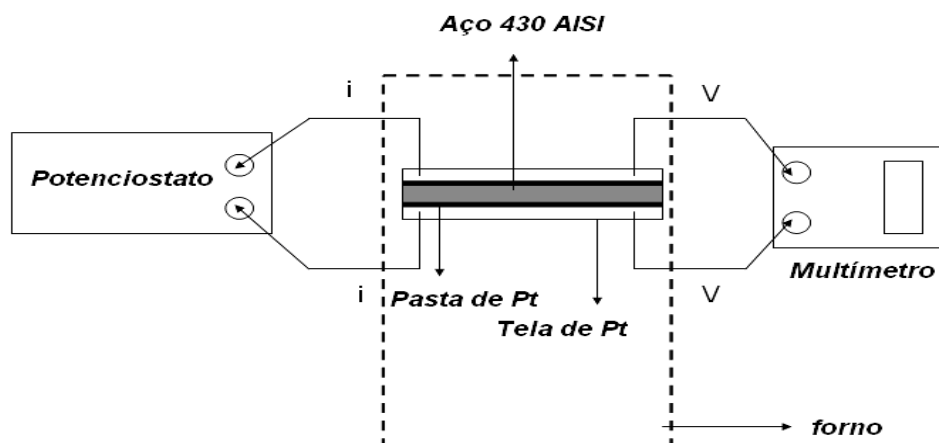


FIGURA 1. 22-Esquema experimental da medida de Resistência Específica pela Área (REA) através da medida de quatro pontas para a amostra de aço AISI 430.

A resistência específica pela área (REA) pode ser calculada pela lei de Ohm (Eq 1.79). Nesta equação, “V” é a diferença de potencial lido pelo multímetro, “i” é a corrente DC de 20 mA aplicada pelo potenciostato, “A” é a área da amostra. O termo dois aparece devido às duas faces da amostra de aço.

$$R_{REA} = \frac{V}{(2A)i} \quad (\text{Eq. 1.79})$$

1.6-OBJETIVOS

O objetivo principal desta Tese é desenvolver e caracterizar interconectores elétricos de PaCOS, baseados no aço AISI 430 com cobalto eletrodepositado. A solução eletrolítica de cobalto utilizada é proveniente da reciclagem das pilhas de íon-Li de telefones celulares.

1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolvimento da tecnologia para a fabricação de interconectores metálicos com custo mais baixo a partir do aço AISI 430 AISI com cobalto eletrodepositado.
- ✓ Reciclar o catodo das pilhas exauridas de íon-Li de telefones celulares.
- ✓ Otimizar os parâmetros de eletrodeposição de cobalto sobre o aço 430 AISI.
- ✓ Caracterizar o aço AISI 430 com e sem eletrodepósito de cobalto antes e após o tratamento térmico a 800 °C por 800 horas.
- ✓ Apresentar aspéctos e diferenças importantes da eletrodeposição de cobalto em pH = 1,50 e pH = 6,00.
- ✓ Caracterização elétrica de uma meia célula de PaCOS utilizando o estudo comparativo entre o interconector de aço AISI 430 recoberto e não recoberto com uma camada de cobalto reciclado.

CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo será abordada a descrição dos procedimentos experimentais, bem como as técnicas utilizadas neste trabalho.

- ✓ 2.1 – Descrição do processo de obtenção da solução precursora para a realização da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430.
- ✓ 2.2 – Descrição do sistema eletroquímico utilizado para a eletropeposição de cobalto.
- ✓ 2.3 – Medidas eletroquímicas realizadas neste trabalho.
- ✓ 2.4 – Caracterizações realizadas nas amostras de aço AISI 430 com e sem o recobrimento de cobalto antes e após as condições catódicas das PaCOS (800 °C e atmosfera ambiente).

2.1- PREPARAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE DISSOLUÇÃO DO CATODO EXAURIDO DAS PILHAS DE ÍON-LI

As pilhas de íon-Li exauridas, provenientes de telefones celulares, foram desmontadas manualmente e separadas em diferentes partes: o invólucro de aço e plástico, o anodo e o catodo. A FIGURA 2.1 mostra as fotografias das principais etapas de desmantelamento das pilhas de íon-Li. A bateria é mostrada na FIGURA 2.1 (a) e a bateria sem o primeiro invólucro plástico é mostrada na figura FIGURA 2.1 (b). Na FIGURA 2.1 (c) é mostrada a bateria sem invólucros. É possível visualizar a membrana separadora o catodo (parte inferior) e o anodo (parte superior). A FIGURA 2.1 (d) apresenta o catodo exaurido. Esta parte corresponde ao coletor de corrente de Al e sobre o LiCoO_2 que é o objeto deste estudo.

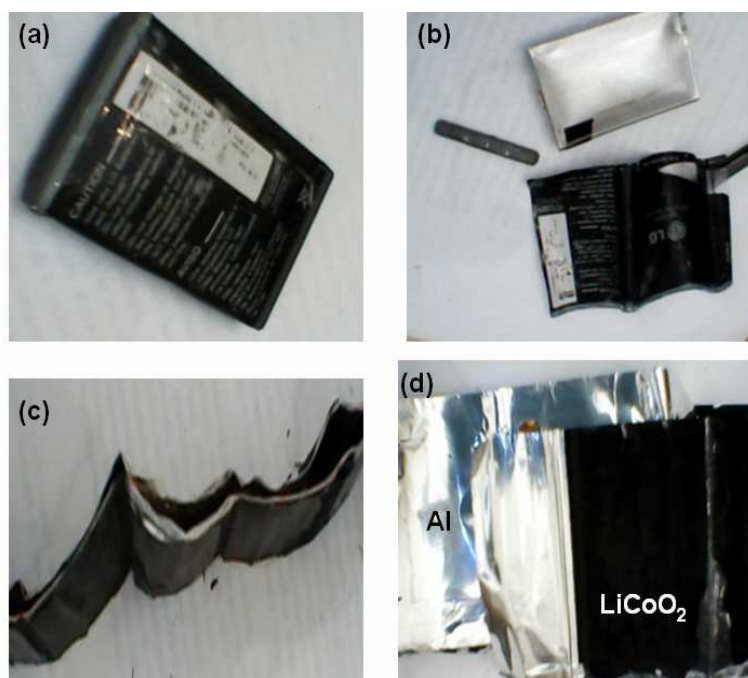
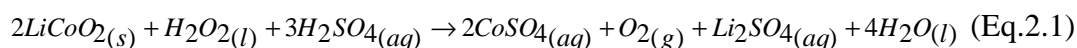


FIGURA 2. 1-Fotografias das principais etapas de desmantelamento das pilhas de íon-Li. (a) Bateria. (b) Bateria sem o primeiro invólucro plástico (c) Bateria sem invólucros. (d) Catodo constituído de um coletor de corrente de Al e sobre ele o LiCoO_2 .

O catodo foi seco em estufa a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para retirar os possíveis solventes orgânicos voláteis presentes no eletrólito. Terminado este tratamento, o catodo foi lavado com água destilada para realizar o destacamento do coletor de corrente (Al) do material ativo, o óxido misto de cobalto e lítio (LiCoO_2). Filtrou-se a mistura e obteve-se o material ativo. Após a lavagem, o LiCoO_2 foi seco sob condições ambientes por 24 h. O LiCoO_2 exaurido das pilhas de íon-Li foi caracterizado por difração de raios -X , análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e tamanho hidrodinâmico de partículas com a técnica de espalhamento de luz dinâmico (mais detalhes sobre as caracterizações encontra-se no tópico 2.4). O material final foi dissolvido em uma solução contendo H_2SO_4 $1,0\text{ mol L}^{-1}$ e $30,0\text{ mL H}_2\text{O}_2$ 30% v/v. A adição de H_2O_2 aumenta a eficiência do processo de dissolução com a redução do cobalto do estado de oxidação +3, insolúvel em meio aquoso, para o estado de oxidação +2, solúvel em meio aquoso (SAWAIN et al.,2005; FREITAS e GARCIA 2007). A relação massa e volume de solução foi igual a 100 g L^{-1} . O sistema foi agitado mecanicamente por duas horas. Manteve-se a temperatura do sistema constante e igual a $80\text{ }^\circ\text{C}$. A equação 2.1 representa a dissolução do catodo LiCoO_2 em H_2O_2 e H_2SO_4 :



As soluções obtidas após a dissolução do catodo foram caracterizadas através das medidas de espectrofotometria de absorção atômica, onde a concentração dos íons Co^{+2} encontrada foi de $2,10 \text{ mol L}^{-1}$. Nestas análises foi utilizado o espectrofotômetro AAS modelo AA-1275A da Intralab. A concentração foi ajustada para $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de água destilada. Ajustou-se o pH das soluções para 1,50 e 6,00 adicionando-se gotas de uma solução de NaOH $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação com ultrassom para evitar a formação localizada de $Co(OH)_2$. Por questões práticas, a solução de dissolução do catodo exaurido será chamada de solução de $CoSO_4$. O esquema de dissolução do catodo exaurido das pilhas de celular do tipo íon-Li pode ser visualizado na figura 2.2.

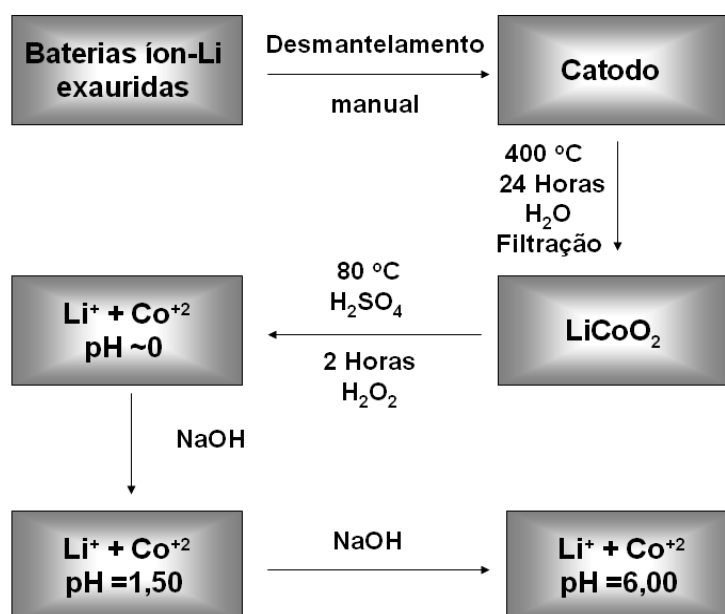


FIGURA 2. 2- Fluxograma representando a obtenção da solução de $CoSO_4$ e Li_2SO_4 .

2.2- MEDIDAS DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO DA CLASSE AISI 430

As eletrodeposições de cobalto sobre o substrato de aço AISI 430 foram realizadas em uma cela eletroquímica de 500 mL composta por três eletrodos como mostrado na FIGURA 2.3. O potenciostato utilizado foi um AUTOLAB PGSTAT 252 controlado pelo software GPS.

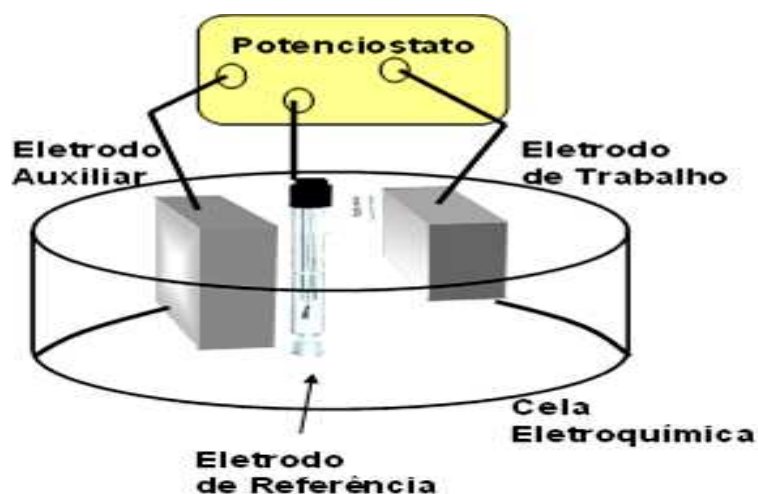


FIGURA 2. 3-Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas de eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430.

2.2.1- ELETRODO DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho utilizado foi o aço ferrítico AISI 430 com geometria quadrada e dimensões 1,0 cm x 1,0 cm. O eletrodo de trabalho foi polido com lixa número 600 e lavado com água destilada antes de cada experimento. Todos os experimentos foram realizados sem agitação da solução. A FIGURA 2.4 mostra uma fotografia e a TABELA 2.1 é apresentado a sua composição química.



FIGURA 2. 4- Fotografia do eletrodo de trabalho de aço AISI 430 preparado para a eletrodeposição de cobalto.

TABELA 2. 1-Composição química do aço AISI 430 em porcentagem em massa%

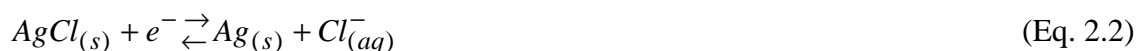
C	Mn	Si	P	S	Cr	Fe
0.06	0.02	0.4	0.040	0.030	17.0	Metal base

2.2.2- CONTRA-ELETRODO

O contra-eletrodo é normalmente constituído de um material inerte na faixa de potencial escolhida para a realização do ensaio eletroquímico em questão. Este eletrodo chamado também de eletrodo auxiliar, deve possuir uma área superficial bem maior que a do eletrodo de trabalho e não deve ser um fator limitante do processo eletroquímico. Neste trabalho utilizou-se como contra-eletrodo uma placa de platina com área de 10,0 cm².

2.2.3- ELETRODO DE REFERÊNCIA

O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência. O mais conhecido é o eletrodo padrão de hidrogênio (Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH) que por definição possui um potencial igual a 0,00 V. Entretanto, devido às dificuldades de preparação e manutenção do EPH, outros eletrodos de referência são utilizados como o Ag/AgCl saturado esquematizado na figura 2.5. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl/NaCl saturado inserido em um capilar de Luggin contendo uma solução saturada de NaCl. Neste eletrodo de referência a reação global pode ser escrita pela equação 2.2. O valor do seu potencial de equilíbrio é igual a 0,20 V.



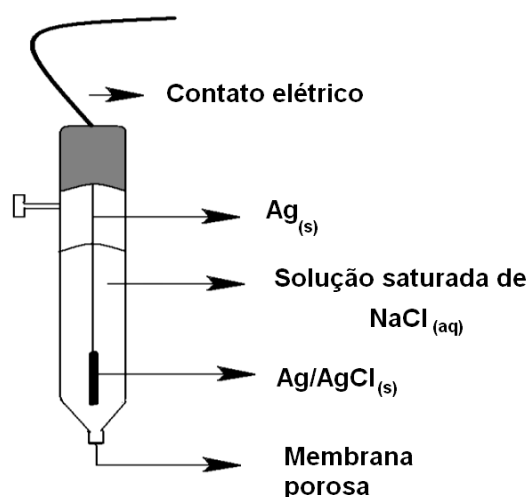


FIGURA 2. 5- Esquema do eletrodo de referência de Ag/AgCl.

2.3 - ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA, POTENCIOSTÁTICA E GALVANOSTÁTICA DE COBALTO SOBRE O AÇO AISI 430

Nos estudos preliminares foram realizadas voltametrias na região catódica e anódica para avaliar o comportamento eletroquímico do processo de redução do cobalto sobre um substrato de aço AISI 430. Foram variados o pH da solução e fixado a velocidade de varredura em 50 mV/s^{-1} . Para o estudo do mecanismo de reação foram realizadas voltametrias com velocidade de varredura mais lenta (1 mV/s^{-1}) em $\text{pH} = 1,50$ e $6,0$. A velocidade mais lenta foi utilizada para diminuir a contribuição capacitiva ($i_c = C[dV/dt]$).

Em uma etapa seguinte foram realizadas as eletrodeposições potenciostáticas de cobalto sobre o aço AISI 430. O potencial escolhido foi $-1,50 \text{ V}$ em $\text{pH} = 1,50$ e $6,00$ a densidade de carga foi de $3,0 \text{ Ccm}^{-2}$. Estas medidas foram utilizadas para calcular a eficiência de carga da eletrodeposição de cobalto. A massa teórica de cobalto foi calculada a partir da Eq. 2.3. M é a massa molar do cobalto ($58,93 \text{ gmol}^{-1}$), q é carga aplicada, z é carga dos íons e F é a constante de Faraday ($96,500 \text{ C.mol}^{-1}$). Também foram realizadas medidas de eletrodeposição galvanostática com o propósito de melhorar a qualidade morfológica do cobalto. Tanto as eletrodeposições potenciodinâmicas quanto as potenciostáticas e galvanostáticas foram realizadas com o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 252.

$$m_{teórica} = \left[\frac{Mq}{zF} \right] \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Com o intuito de discutir o mecanismo de reação também foram realizadas medidas com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ). Para estes experimentos foi utilizada uma célula de vidro Pyrex[®] com capacidade total de 50,00 cm³. Como eletrodos de trabalho foram utilizados: cristal de quartzo revestido com Pt de frequência fundamental de 9,0 MHz (SEIKO) e área geométrica de 0,20 cm² (Figura 18). O eletrodo de Pt foi limpo com solução sulfonítrica e lavado com água deionizada, logo depois foi submetido a uma limpeza eletroquímica que consistia na execução de vários ciclos sucessivos de oxidação e redução da platina em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L em altas velocidades de varredura, até a obtenção de um perfil de Pt que não indicasse a presença de impurezas. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo Ag/AgCl e como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina com área geométrica de 0,50 cm². As medidas de MECQ realizadas simultaneamente com as medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se uma Microbalança de Cristal de Quartzo SEIKO EG&G modelo QCA917, acoplada ao potenciostato/galvanostato da EG&G PAR modelo 263A e gerenciado por um software M270 da EG&G PAR. Para conversão das medidas de frequência em variação de massa pela Eq. 1.55 utilizou-se um coeficiente de sensibilidade de 858,8 µg Hz⁻¹. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Química da *Universidade Federal de São Carlos*.

As caracterizações nas amostras de aço AISI com e sem a eletrodeposição de cobalto serão descritas a seguir.

2.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Em seqüência serão descritas as caracterizações realizadas neste trabalho. A maior parte das caracterizações foi realizada no departamento química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Nos casos onde isso não ocorreu será indicado o laboratório com a respectiva universidade.

2.4.1 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

a)- O tamanho de partícula do catodo exaurido das pilhas de íon-Li foi é determinado através do espalhamento de luz dinâmico (ELD). Essa medida é feita pela incidência de uma fonte de luz (laser) sobre a partícula. A luz será espalhada em todas as direções, iluminando assim, o anteparo próximo à partícula, mostrando pontos claros e escuros, correspondendo a regiões com e sem luz, respectivamente. O equipamento denominado Zetasizer nano System mede a flutuação da intensidade do espalhamento de luz e com esse valor calcula o tamanho das partículas. O equipamento permite calcular o tamanho de partículas na faixa de 0,6 nm a 6000 μm .

b)- Quando a partícula é colocada em um meio líquido, haverá a formação de cargas na superfície da mesma, afetando dessa forma, a distribuição de cargas na região interfacial da camada de Stern ao redor da mesma. A camada de Stern é formada por contra íons rigidamente fixa à superfície da partícula. Devido à limitação espacial, estas cargas de sinais opostos não conseguem neutralizar totalmente a carga da superfície da partícula. Assim, outros íons são atraídos, mas com menor intensidade, pois, como possuem a mesma carga que a camada Stern sofrem repulsão por ela, dando origem à camada difusa. A medida de Potencial Zeta é utilizada para determinar a intensidade desta força. Neste trabalho foi utilizado o equipamento denominado Zetasizer nano System para medir o potencial Zeta do catodo exaurido das baterias de íon-Li em solução aquosa em diferentes valores de pH.

2.4.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica permite identificar as temperaturas associadas as etapas de perda ou ganho de massa. O catodo exaurido das baterias de íon-Li foi submetido a medida de análise térmica para a determinação da temperatura de saída dos materiais orgânicos presentes no eletrólito ou mudança de fase do LiCoO_2 . As análises foram realizadas em um equipamento Simultaneous Thermal Analysis – STA 409 EP Netzsch. A massa inicial das amostras foi em torno de 10 mg colocadas em cadinhos de alumina e analisadas numa faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sem preparação prévia das amostras.

2.4.3 MICROSOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.

Foram realizadas micrografias eletrônicas de varredura para analisar a morfologia das amostras de aço AISI 430 com e sem a eletrodeposição de cobalto após o tratamento térmico de 800° C por 1000 horas em atmosfera de ar. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDX com modo alto vácuo operando entre 10^{-6} e 10^{-7} torr e modo baixo vácuo operando a 10^{-2} torr.

A análise de MEV do catodo exaurido das baterias de íon-Li foi realizada na universidade federal do espírito santo (UFES). O equipamento utilizado foi o JEOL JXA modelo 8900 RL equipado com detector de energia dispersiva de raios-X.

2.4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foram realizadas difrações de raios-X para analisar as fases de óxido formadas nas amostras de aço AISI 430 com e sem a eletrodeposição de cobalto. As amostras de aço AISI 430 com e sem eletrodepósito de cobalto foram analisadas pela difração de raios-X após o tratamento térmico de 800° C por 1000 horas em atmosfera de ar.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Difratorômetro Rigaku, modelo Geigerflex, radiação $\text{CuK}\alpha$, com tubo de cobre, tensão de 32,5 kV, corrente 25 mA, sendo a velocidade do goniômetro para o método de rotina de 20min^{-1} .

2.4.5 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

O aço AISI 430 com e sem recobrimento foi analisado por Espectroscopia por Refletância Difusa na região do UV-visível para estimar o valor do band gap dos óxidos na superfície da amostra. A análise foi realizada em espectrômetro VARIAN, modelo 5000, equipado com acessório de refletância difusa de geometria “Praying Mantis” (Harrick Sci) e câmara de pré-tratamento modelo HVC-DR2. Trabalhou-se com comprimentos de onda na faixa de 400 a 800 nm, com velocidade de 600nm min^{-1} .

2.4.6 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ESPECÍFICA PELA ÁREA (REA) PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

As amostras de aço AISI 430AISI, com e sem cobalto, foram analisadas quanto à sua resistência específica pela área (REA). Na FIGURA 2.6 é esquematizado o aparato experimental montado para a realização das medidas de resistividade elétrica pela área (REA) pelo método de quatro pontas. O sistema mostrado FIGURA 2.6 foi inserido no forno mostrado na FIGURA 2.7. As medidas de REA foram realizadas a 800°C, em um fluxo de ar de 100 mLmin⁻¹, durante 1000 horas. Em detalhe, na parte I, é mostrado o cabeçote onde são realizadas as conexões elétricas. Na parte frontal são as conexões que ligam a célula ao potenciostato para a aplicação da corrente. Nas laterais são visualizadas as conexões que ligam a célula ao multímetro para a leitura do potencial. Na parte II é mostrada a porção inferior do tubo de alumina onde são inseridas as amostras que situam-se entre duas telas de platina que possuem duas saídas conforme pode ser visualizado. O sistema experimental foi constituído pelo controlador de temperatura modelo AN 1162, forno de uma atmosfera e o impedancímetro todos fabricados pela empresa ANALOGICA.

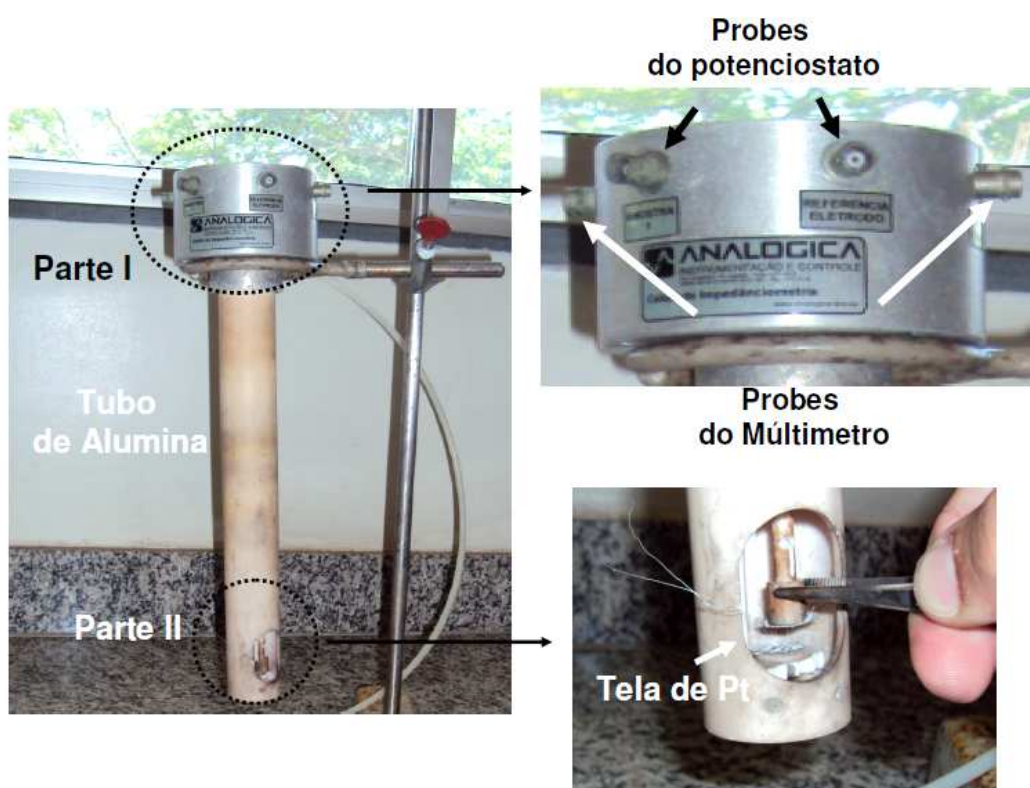


FIGURA 2. 6- Arranjo experimental utilizado nas medidas de Resistência Específica pela Área (REA) e medidas de meia célula

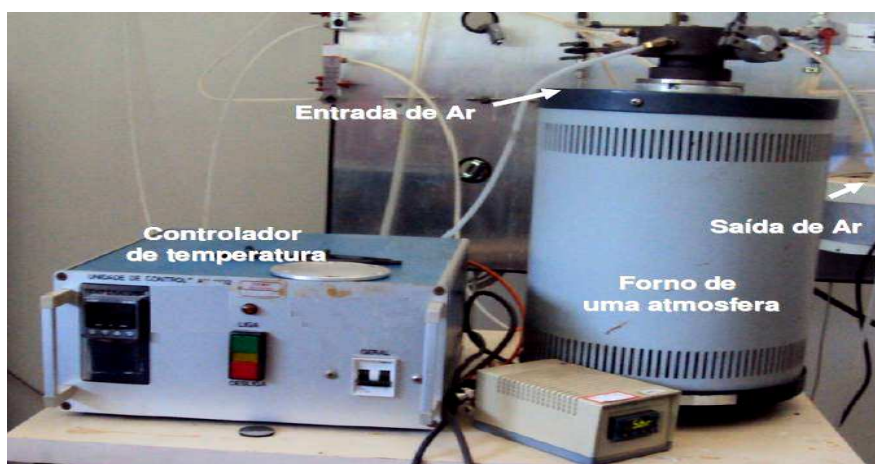


FIGURA 2. 7-Forno de uma atmosfera e com controle de temperatura utilizado para as medidas elétricas.

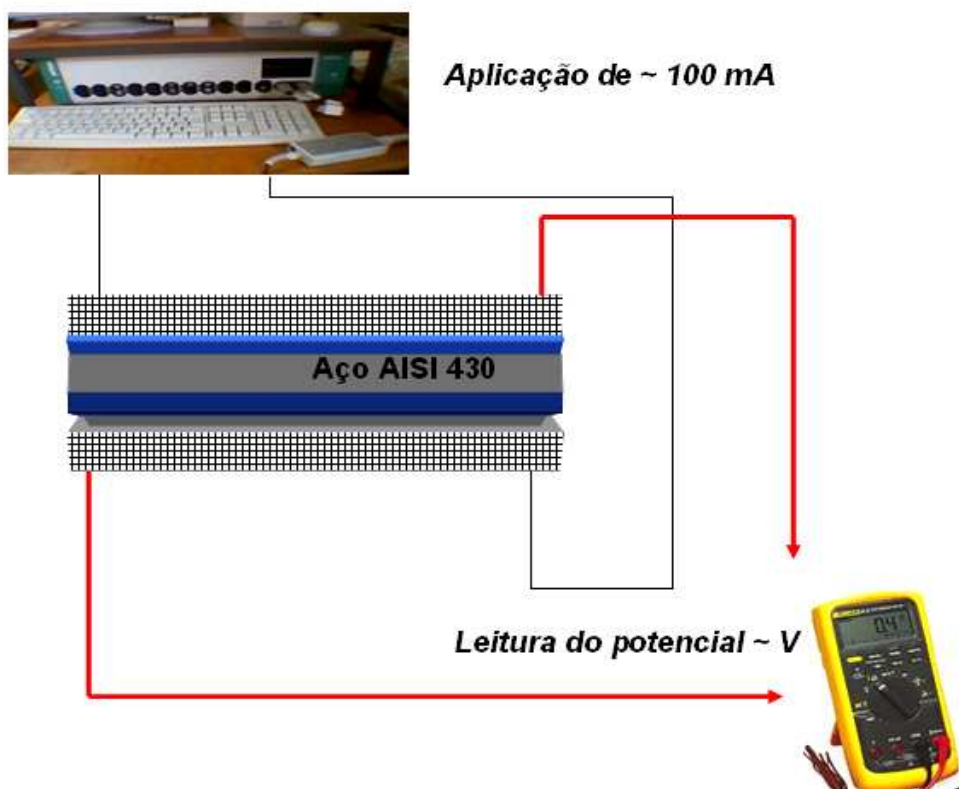


FIGURA 2. 8-Representação esquemática das medidas de quatro pontas .

As medidas de meia célula foram realizadas no mesmo sistema (FIGURA 2.6). A célula eletroquímica correspondeu a uma pastilha de YSZ coberta com Pt de um lado e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF) do outro lado (esquema mostrado na FIGURA 2.9). Os interconectores utilizados foram uma tela de Pt (no lado correspondente a Pt) e uma placa de $2,00 \text{ cm}^2$ de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto.

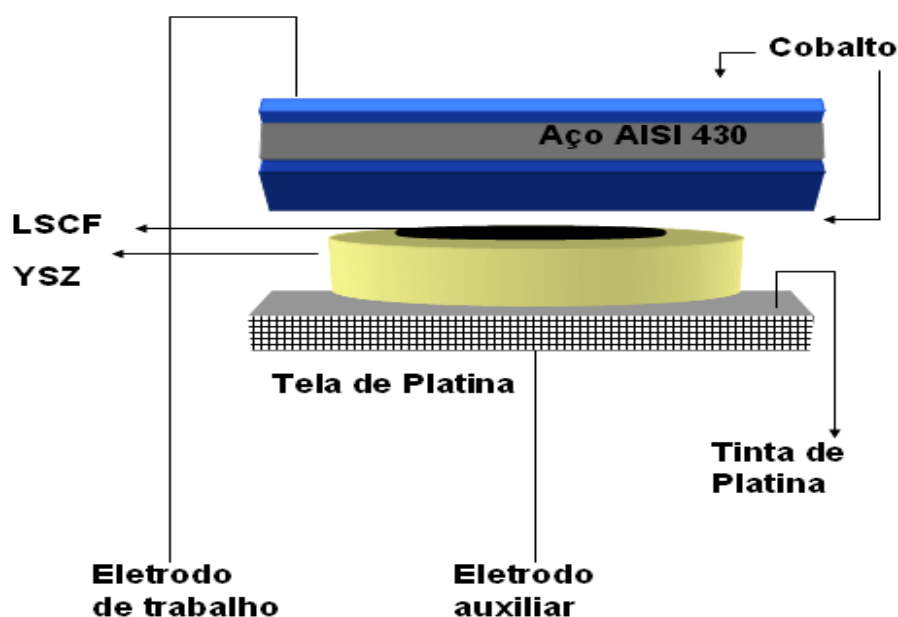


FIGURA 2. 9-Esquema experimental das medidas de meia célula.

2.4.7 MEDIDAS DE GANHO DE MASSA

O efeito da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 foi avaliado. Para isso as amostras de aço AISI 430 com e sem eletrodeposito de cobalto foram submetidas a um tratamento térmico de 800°C , em ar, durante 1000 horas. Neste intervalo de tempo as amostras foram retiradas de 100 em 100 horas e pesadas em uma balança de precisão da marca MARTE modelo AY 220. O forno utilizado para a realização das medidas foi fabricado pela empresa ANALOGICA modelo AN1 222.

2.4.8- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As medidas de impedância foram realizadas para avaliar a resistência de transferência de carga do filme de óxido formado sobre o aço AISI 430 com e sem depósito de cobalto, antes e após o tratamento térmico. Os experimentos de EIE foram realizados em dois ambientes distintos (meio aquoso e meio sólido). Para caracterização da resistência do aço com e sem cobertura de cobalto, em meio aquoso, foram realizadas medidas em uma cela de três eletrodos como mostrado na figura 2.2. O eletrólito de suporte usado foi NaOH $1,0 \text{ molL}^{-1}$. Para a caracterização da resistência do aço com e sem cobertura de cobalto, em meio sólido, o sistema utilizado está ilustrado na FIGURA 2.9. O potenciostato utilizado para experimentos foi o AUTOLAB PGSTAT 252 equipado com o software FRA para o tratamento e simulação dos circuitos equivalentes.

2.4.9 – MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras de aço AISI 430 com e sem depósito de cobalto foram analisados através da microscopia óptica para estudar a homogeneidade e a presença ou não de possíveis trincas as quais comprometem o desempenho do eletrodeposição de cobalto. O equipamento utilizado foi o microscópio Olympus CX-31.

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSÃO

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSÃO

✓ Na primeira seção de *resultados e discussão* (3.1) serão descritas as caracterizações realizadas nos catodos exauridos das pilhas de íon-Li desmanteladas. A difração de raios-X foi utilizada para a determinação das fases presentes, e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras. Também foi realizada uma análise térmica para determinar as temperaturas de saída dos compostos orgânicos e reações químicas possíveis, tamanho de partícula e potencial Zeta da amostra do pó do catodo exaurido das pilhas de íon-Li.

✓ Na segunda seção (3.2) será descrita a influência do pH na eletrodeposição de cobalto à partir de uma solução obtida pela dissolução do catodo exaurido das bateria de Íon-Li. Esta seção é dedicada a aspectos como o tipo de morfologia e a nucleação, eficiência de carga, estrutura cristalina e às propriedades termodinâmicas, como a energia de ativação e a variação de entropia do processo de eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430.

✓ Na terceira seção (3.3) serão apresentadas as caracterizações do aço AISI 430 recoberto com o cobalto nas condições otimizadas de pH = 1,50 e potencial igual -1,50 V (determinada previamente). Será também mostrado o comportamento do filme de cobalto sobre o aço AISI 430 antes da simulação das condições catódicas das Pilhas a combustível de Óxido Sólido operando a 800 °C em atmosfera de ambiente.

✓ Na quarta seção (3.4) serão mostradas as caracterizações do aço AISI 430 recoberto com o cobalto nas condições otimizadas de pH = 1,50 e potencial igual -1,50 V (determinada previamente). Será mostrado o comportamento do filme de cobalto sobre o aço AISI 430 após a simulação das condições catódicas das Pilhas à combustível de óxido sólido operando a 800 °C em atmosfera de ar durante 800 horas.

✓ Por fim, na seção 3.5 será descrita a montagem de uma célula eletroquímica correspondente a uma pastilha de YSZ coberta com Pt de uma lado e LSCF do outro lado. Nesta seção é também apresentada uma comparação entre o efeito do interconector de aço AISI 430 com e sem o recobrimento de cobalto previamente otimizado.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS EXAURIDOS DAS PILHAS DE ÍON-LI

Um estudo inicial utilizando a difração de raios-X foi realizado com o intuito de determinar a composição química do cátodo exaurido das pilhas de íon-Li. Na FIGURA 3.1 é apresentado o difratograma de raios-X do cátodo das pilhas de íon-Li, após tratamento térmico mostrado na seção 2.1, juntamente com a análise de Rietveld. A partir desta análise foi verificado que o cátodo exaurido das pilhas de íon-Li é constituído basicamente de 90% de LiCoO_2 e 10 % de Co_3O_4 .

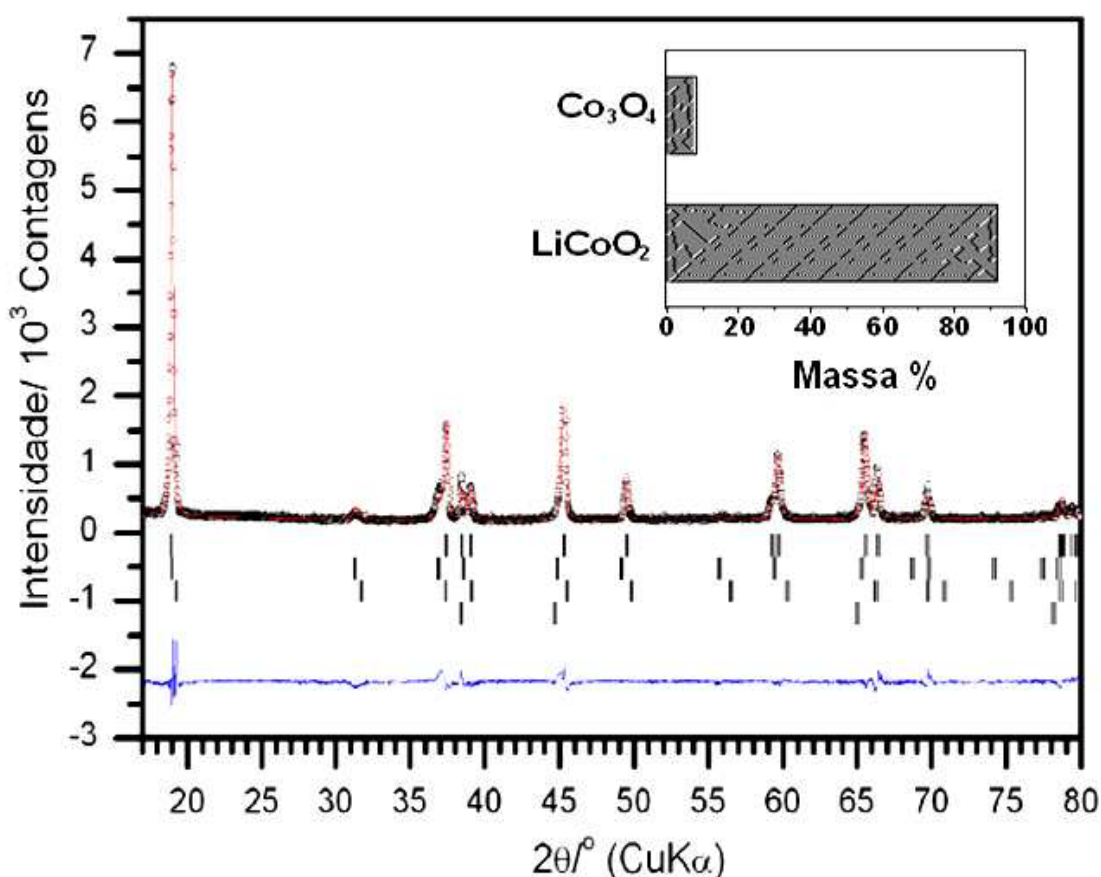


FIGURA 3. 1-Difratograma de raios-X do cátodo exaurido de pilhas de Íon-Li após o tratamento térmico. Em detalhe a composição química obtida pela análise de Rietveld.

A FIGURA 3.2 (a) representa um MEV do cátodo exaurido das pilhas de íon-Li ainda sobre o suporte de Al. Observa-se uma grande porosidade deste material com tamanho de grãos bem definidos (detalhe de FIGURA 3.2(a)). Para determinar o raio hidrodinâmico destas partículas em solução foi realizado a medida de tamanho de

partículas do pó obtido após o tratamento descrito na seção 2.1. A técnica utilizada foi o espalhamento de luz dinâmico. Esta medida é mostrada na FIGURA 3.2 (b). Nota-se claramente pelo menos dois grupos de tamanho de partículas. Um grupo com uma porcentagem menor (em torno de 5%) com tamanho médio de 100 nm e um grupo mais disperso variando entre 200 à 500 nm.

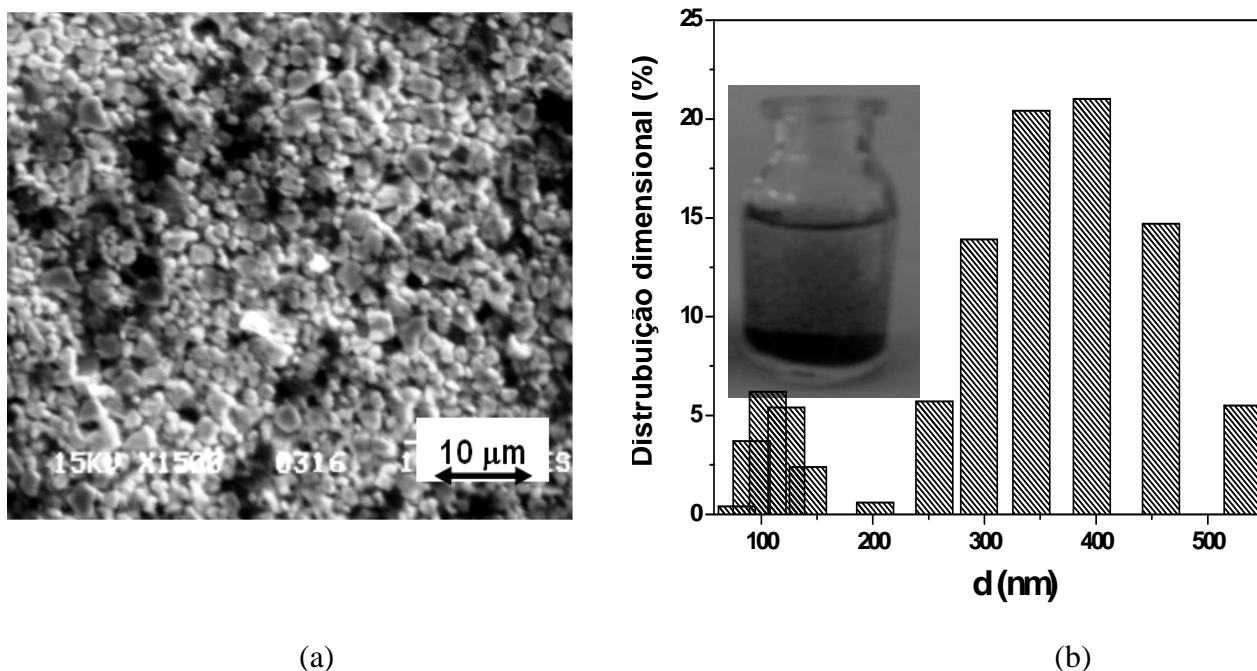
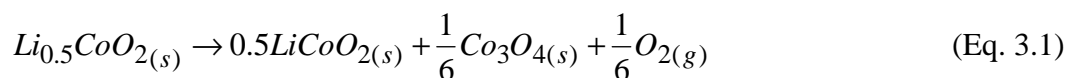


FIGURA 3. 2-(a) Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1500 vezes. (b) Distribuição de tamanho de partículas hidrodinâmico e, em detalhe, fotografia do catodo em pó em uma suspensão aquosa

Na figura 3.3 é mostrada a análise térmica do material do cátodo das pilhas de íon-Li após a imediata retirada deste material das pilhas. Na curva de DTA nota-se um pico de 109 °C correspondendo a uma reação endotérmica associado com a saída dos solventes orgânicos (FREITAS & GARCIA, 2007). Em 533 °C observa-se um segundo pico, o qual pode estar associado com a reação exotérmica de formação do Co_3O_4 como representado pela Eq. 3.1. A presença do Co_3O_4 pode ser explicada pela decomposição do material ativo LiCoO_2 , com liberação de O_2 , quando a quantidade de Li no catodo torna-se menor que 0,50 mol (Eq. 3.1).



Este processo pode ser responsável pela perda da eficiência das pilhas de íon-Li posto que a reação de intercalação/desintercalação dos íons Li^+ não é reversível no Co_3O_4 . Juntamente com a fuga de materiais voláteis do eletrólito, este fenômeno é responsável pelo ligeiro aumento de volume das pilhas com os ciclos de carga e descarga (FREITAS & GARCIA, 2007).

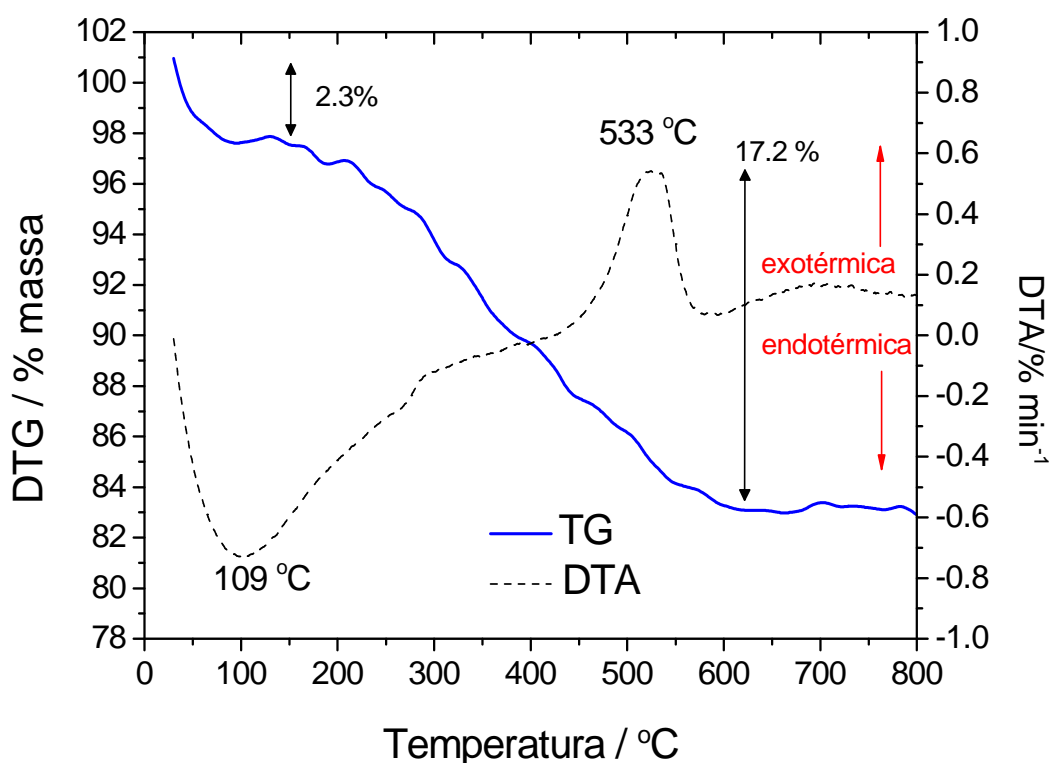


FIGURA 3. 3-Análise termogravimétrica do material do cátodo obtido das pilhas de íon-Li.

A FIGURA 3.4 mostra a medida de potencial zeta do pó obtido do catodo exaurido das pilhas de íon-Li. Nota-se que o ponto isoeletrico está em torno de $pH = 3,00$. Isto mostra um excesso superficial de carga negativa no pó ($LiCoO_2 + Co_3O_4$) obtido dos catodos exauridos. Para justificar as partículas com carga negativa espera-se que na mistura do pó obtido também encontra-se o cátodo na estequiometria $Li_{0,5}CoO_2$ que possui deficiência de carga positiva. Isto também é justificado pela Eq. 3.1.

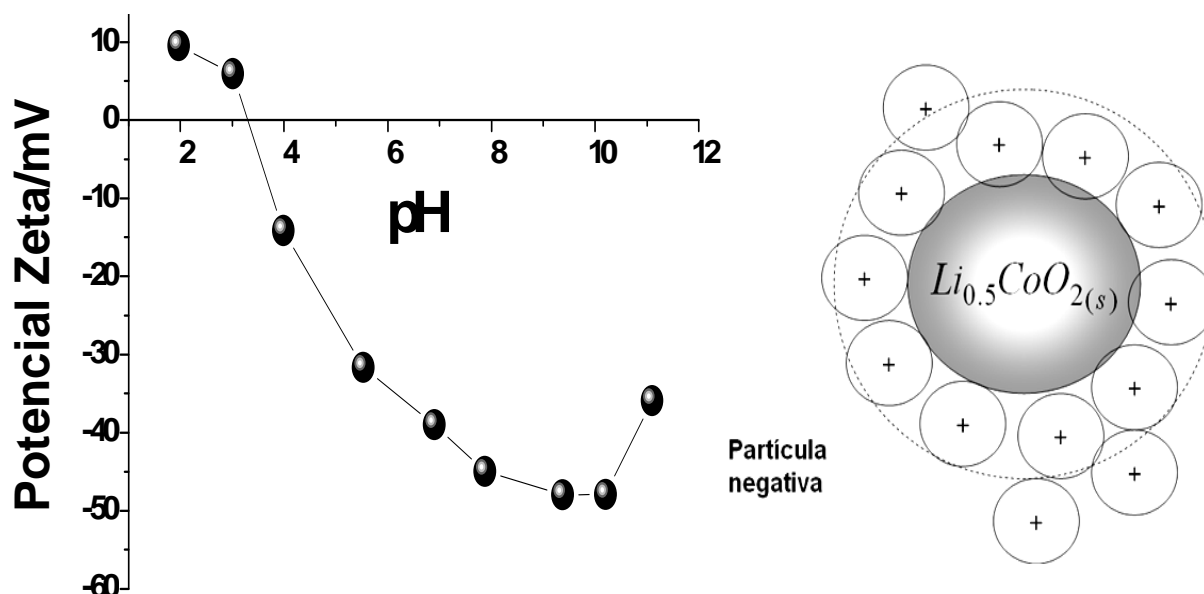


FIGURA 3. 4- Medida de Potência Zeta do pó do cátodo obtido após o tratamento mostrado na parte experimental mostrado na seção 2.1.

3.2-ESTUDO ELETROQUÍMICO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO DO COBALTO EM DIFERENTES VALORES DE pH

3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As análises dos voltamogramas cíclicos (VC) são importantes para a descrição do perfil eletroquímico do sistema a ser estudado. A partir da VC pode-se estimar a janela de potencial das reações eletroquímicas do sistema bem como as densidades de carga envolvida nas reações. A FIGURA 3.5 - a mostra os voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição de cobalto obtidas em diferentes valores de pH. No sentido catódico, a eletrodeposição de cobalto começa em torno de -0,80. No sentido anódico a dissolução tem início para potenciais mais positivos que -0,40 V. Em detalhe na FIGURA 3.5-a é destacada a região de dissolução do cobalto previamente eletrodepositado. Nota-se que para valores de pH mais baixo acentua-se dois picos de dissolução. Este fenômeno será discutido mais detalhadamente na seção 3.2.7.

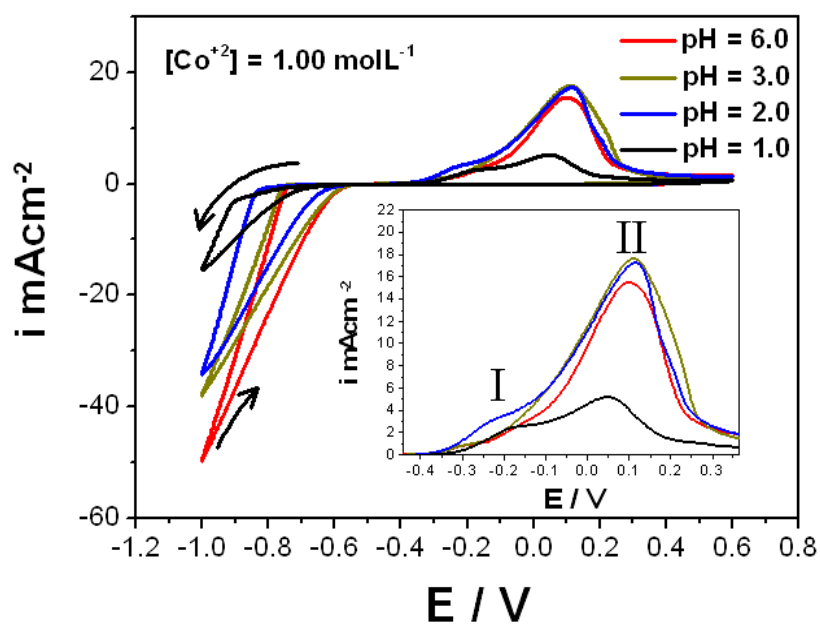
A FIGURA 3.5 -b mostra a densidade de carga catódica em função do valor de pH da solução de cobalto. Nota-se uma relação entre o pH da solução e a densidade de carga catódica. Entre os valores de pH = 1,00 e 3,00, a densidade de carga catódica

parece ter uma tendência a linearidade com o aumento do pH. A partir de pH = 3,00 ocorre uma tendência para a estabilização em um valor em torno de 0,50 Ccm⁻². Isto parece indicar que, nesta faixa de pH estudado, existem pelo menos dois mecanismos distintos para a eletrodeposição de cobalto. Um dos mecanismos parece ser influenciado fortemente pela concentração de íons H⁺. Por outro lado, o mecanismo entre pH = 3,00 e 6,00 parece não ser influenciado pela concentração de íons H⁺.

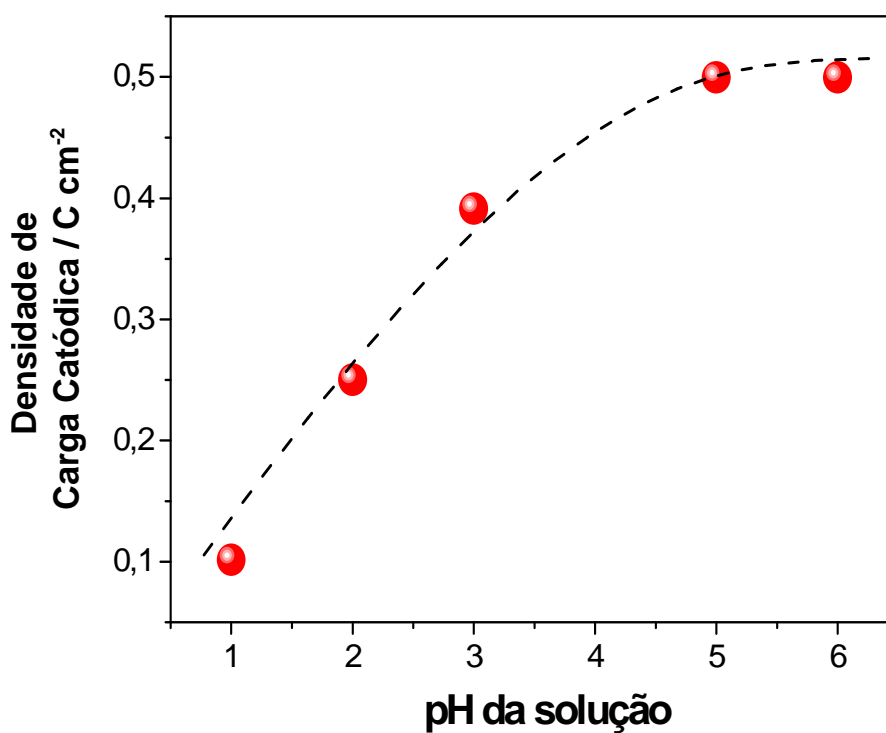
A FIGURA 3.6 mostra a eficiência de carga calculada para a eletrodeposição do cobalto (Eq. 3.2) sobre o aço AISI 430 em diferentes valores de potencial em pH = 1,50 e 6,00. Para os mesmos valores de potencial, a eletrodeposição realizada em pH = 1,50 sempre apresenta uma eficiência menor se comparado com a eletrodeposição realizada em pH = 6,00. Isto ocorre, pois, em pH mais ácido, a eletrodeposição de cobalto ocorre paralelamente com a redução dos íons H⁺ (Eq. 3.3).

Comparando-se a eletrodeposição no mesmo valor de pH para diferentes valores de potencial, nota-se que com o aumento do valor do potencial maior a eficiência de carga até um máximo situado em torno de -1,50 V. Para potenciais maiores que -1,50 V o processo de difusão prevalece sobre o sobrepotencial de ativação e neste caso a reação mostrada na Eq. 3.3 é privilegiada (FREITAS & GARCIA, 2007; BARD e FAULKNER, 2001).





(a)



(b)

FIGURA 3. 5- (a) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do cobalto em solução de $[Co^{+2}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . (b) Densidade de corrente catódica em função do pH da solução.

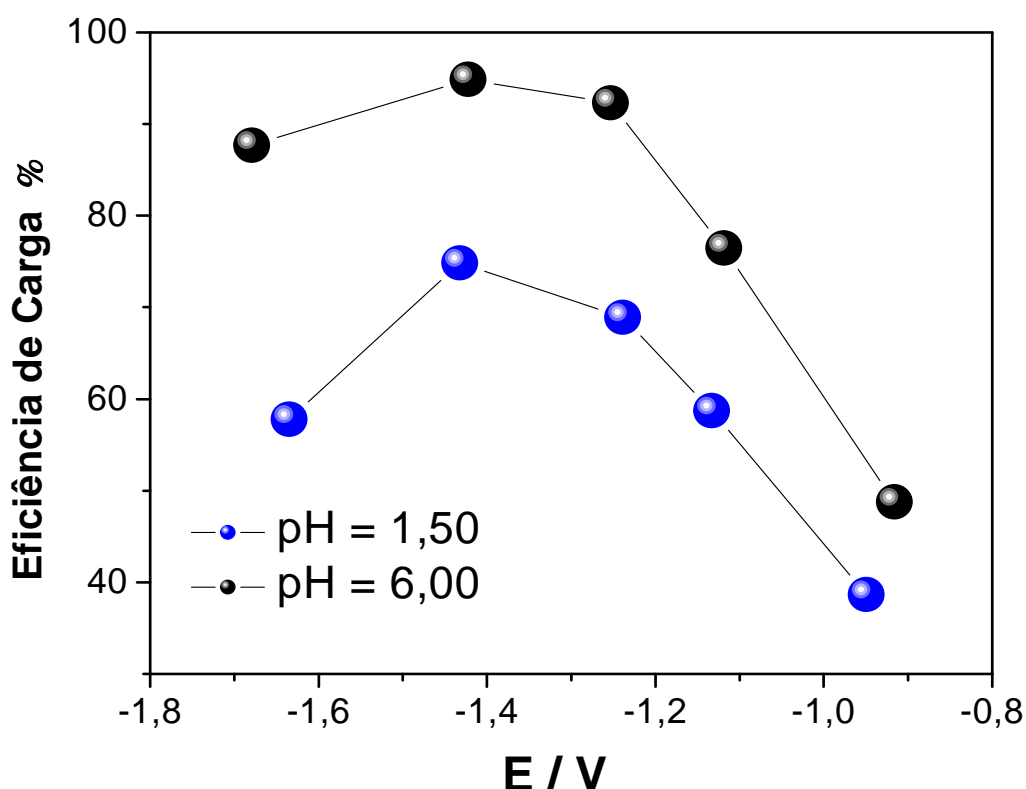


FIGURA 3. 6- Eficiência de carga para a eletrodeposição potenciostática de cobalto em solução de $[CoSO_4] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em $pH = 1,50$ e $6,00$. Densidade de Carga (q)= $3,0 \text{ C cm}^{-2}$.

3.2.2 MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)

Para melhor entender as etapas principais do mecanismo de eletrodeposição de cobalto em função do pH, foram realizadas medidas com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ). Neste tipo de medida a relação massa carga (M/z) pode fornecer muitas informações sobre o tipo de mecanismo envolvido na eletrodeposição. A FIGURA 3.7 mostra o voltamograma cíclico obtido simultaneamente com a medida de MECQ na solução de cobalto reciclado diluída 10 vezes ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Esta diluição foi realizada por motivo de adaptação à escala do frequencímetro (componente principal da MECQ).

Para a reação de eletrodeposição direta do cobalto (Eq. 3.2), o valor de M/z teórico é de $29,5 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_{Co}/2e^-$). Por outro lado, devido à reação de desprendimento

de hidrogênio, o pH próximo à superfície do eletrodo (interface eletrodo/solução) pode aumentar durante a medida eletroquímica. Isto pode levar à precipitação de Co(OH)_2 .

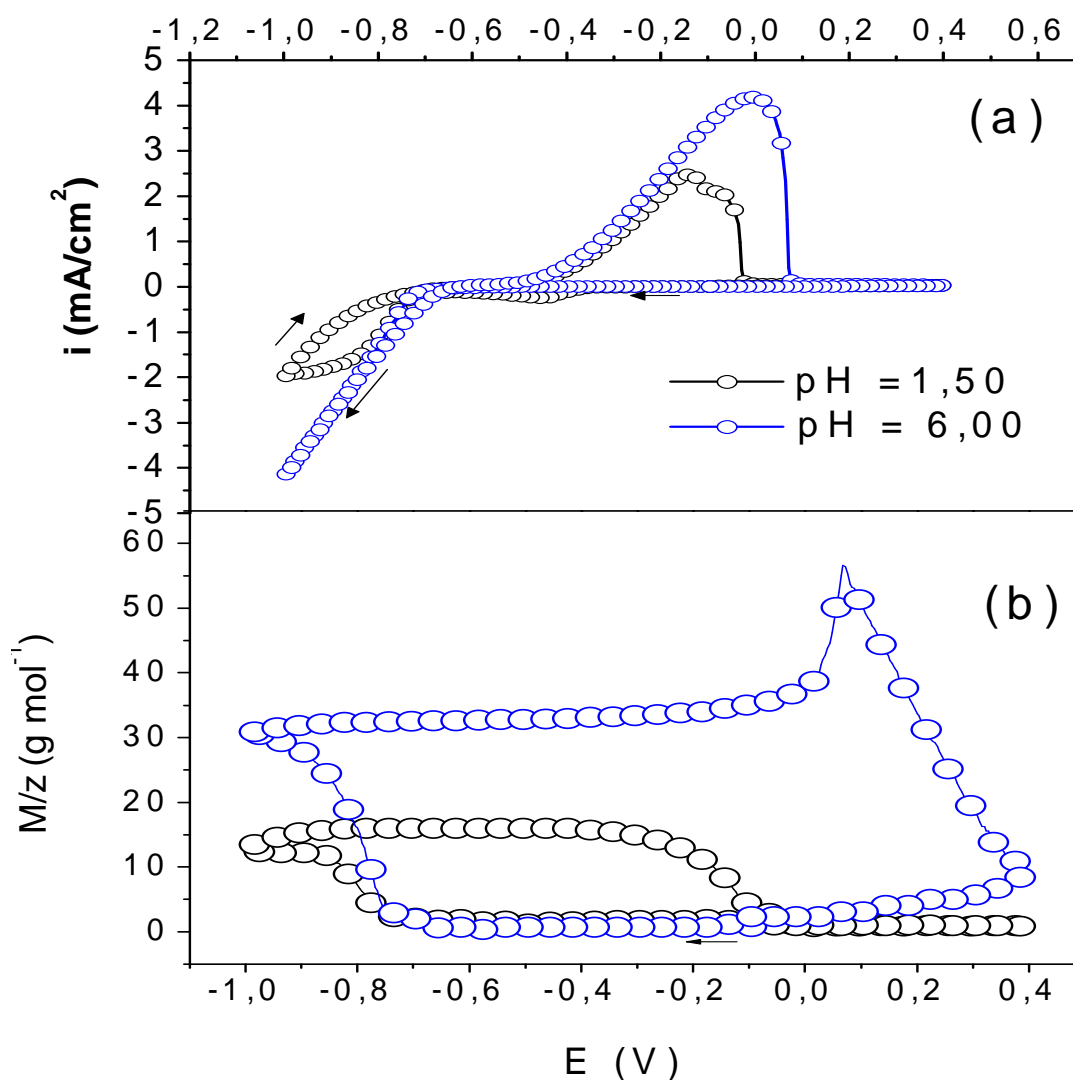
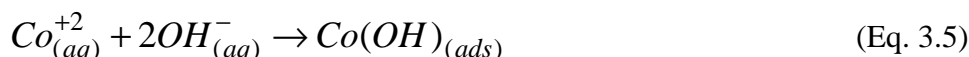
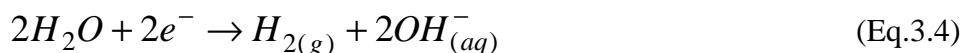


FIGURA 3. 7-(a) Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do cobalto em solução de $[\text{Co}^{+2}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a 25°C e com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . (b) Valores de M/z em função do potencial durante o ciclo.

Em potenciais mais negativos do que $-0,97 \text{ V}$ (SANTOS et al 2007; FREITAS E GARCIA, 2007) o hidróxido formado é reduzido à Co metálico. Este mecanismo pode ser descrito pelas Eq. 3.4, 3.5 e 3.6. O valor de M/z teórico para a reação de redução de Co via formação de Co(OH)_2 é de $14,8 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_{\text{Co(s)}/4e^-}$).



Pela FIGURA 3.7, nota-se que a relação M/z para a eletrodeposição de cobalto em $pH = 6,00$ é praticamente 30 g mol^{-1} o que corresponde à redução dos íons Co^{+2} diretamente como mostrado na Eq. 3.2 (eletrodeposição direta).

Para $pH=1,50$, os valores de M/z tendem ao valor de $13,00 \text{ g mol}^{-1}$. Este resultado sugere que a eletrodeposição do cobalto pode estar ocorrendo simultaneamente com a reação de formação de $Co(OH)_2$. No entanto, como observado por outros autores (SANTOS et al 2007; NAKANO et al, 2002; FREITAS E GARCIA, 2007), a formação de $Co(OH)_2$ é desfavorecida em solução com pH em torno de 1,50. Assim a queda observada nos valores de M/z , provavelmente esta associada à queda da eficiência devido a reação de desprendimento de hidrogênio.

3.2.3 VARIAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODEPOSITO EM $pH = 1,50$ E $6,00$

Em muitos estudo sobre eletrodeposição de cobalto, os mecanismos propostos levam em consideração o sobrepotencial de ativação e difusão. Em soluções com concentração próximas a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ o sobrepotencial de difusão torna-se menos relevante. Assim, muitos artigos consideram o sobrepotencial de ativação como etapa limitante da reação. Porém, é pouco provável que se derive uma equação modelo que descreva a eletrodeposição de cobalto sem levar em consideração a variação da área durante a eletrodeposição. Neste caso, deve-se determinar a relação entre a área como o sobrepotencial aplicado.

Em um sistema eletroquímico com baixa contribuição de transporte de massa, a impedância eletroquímica pode ser descrita pela Eq. 3.7.

$$Z_{(wj)} = R_e + \frac{R}{1 - (w\tau)^2} - j \frac{w\tau R}{1 - (w\tau)^2} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\lim_{w \rightarrow \infty} Z_{(wj)} \approx R_e = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Neste caso $\tau = RC$ corresponde a constante de tempo dada em segundos e w corresponde a frequência angular. Em altos valores de frequência (entre 10^4 e 10^3 Hz) a impedância tende a resistência do eletrólito. A resistência do eletrólito pode ser dada pela resistividade (ρ), multiplicada pela constante de cela (l/A) (Eq. 3.8). Mantendo-se constante a resistividade do eletrólito e a distância entre os eletrodos (l), qualquer variação no valor de R_e corresponde a uma variação da área (A) do eletrodo de trabalho. Desta forma foi realizado um estudo potenciodinâmico simultaneamente com a aplicação da EIE na região de frequência compreendida entre 10^4 e 10^3 Hz (região de alta frequência). A FIGURA 3.8 representa a variação da área do eletrodeposição de cobalto em relação ao potencial aplicado. O valor da resistência foi convertido em área com auxílio da Eq. 3.8. Nota-se que, em ambos valores de pH, a variação da área parece não ser influenciada pela aplicação do potencial até cerca de $-0,70$ V. Por outro lado, para potenciais mais negativos que $-0,70$ V até $-1,00$ V, o valor do pH da solução influencia, produzindo dois comportamentos distintos.

Em pH = 6,00 a área aumenta exponencialmente até $-0,75$ V. Após este potencial a taxa de aumento parece diminuir. Este comportamento é muito semelhante a uma curva sigmóide.

Devido a possibilidade de determinar a variação da área com o potencial é possível estabelecer a equação empírica que melhor se ajusta as curvas experimentais. No caso da eletrodeposição em pH = 6,00 a curva que melhor se ajusta é uma sigmóide como mostrada na Eq. 3.9. Em pH = 1,50 o melhor ajuste corresponde a uma lorentziana como está representado pela Eq. 3.10. Este resultado está representado na FIGURA 3.9 (a) e (b). O parâmetros de ajuste utilizados estão representados na TABELA 4.1.

$$A_{(\eta)}_{pH=6.00} = P_2 + \left(\frac{P_1 - P_2}{1 + \left(\frac{\eta}{P_3} \right)^{P_4}} \right) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

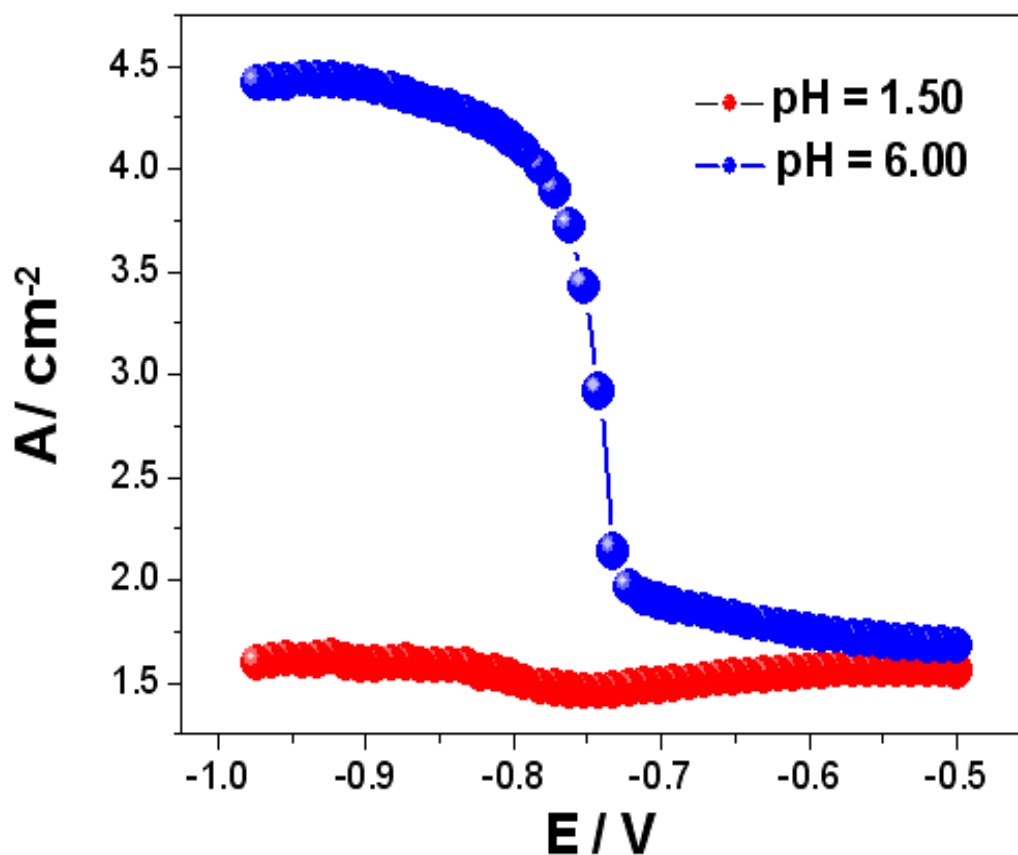


FIGURA 3. 8-Variação da área na eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em uma solução $[Co^{+2}] = 1,0mol L^{-1}$ em função do potencial, obtida através de medidas de EEI entre 10^4 e 10^3 Hz.

$$A_{(\eta)}_{pH=1.50} = P_1 + \left(\frac{2P_2}{\pi} \right) \left(\frac{P_3}{4(\eta - P_4)^2 + P_3^2} \right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

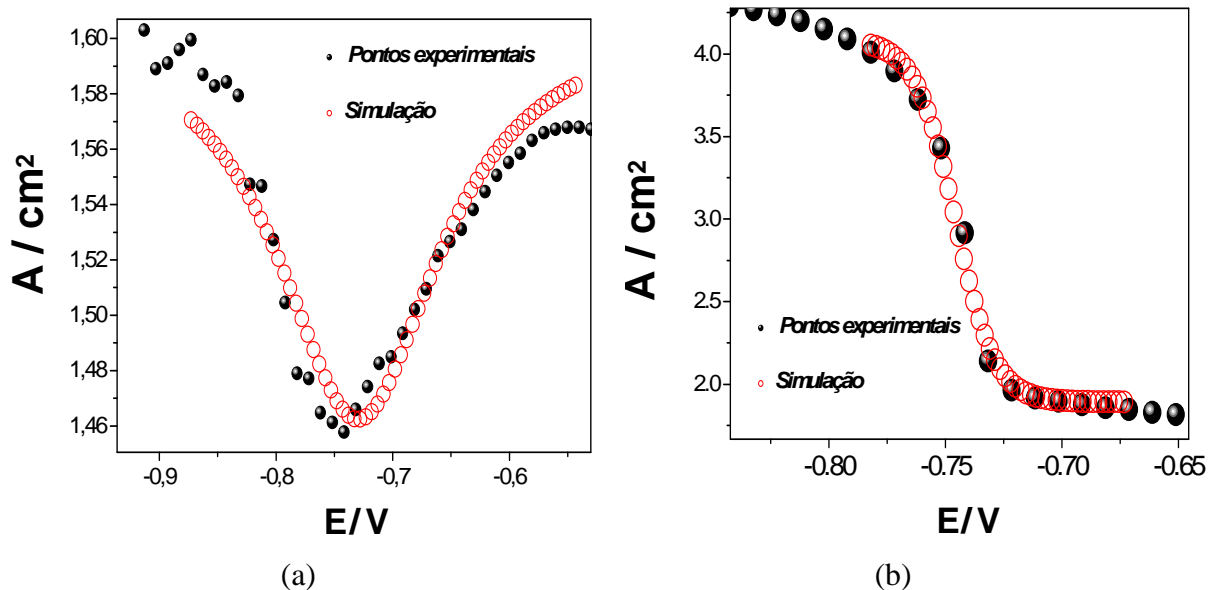
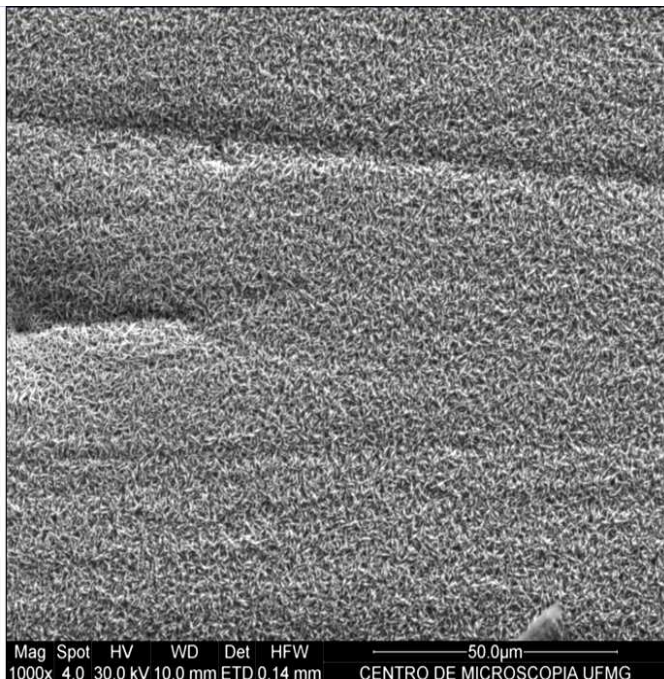


FIGURA 3. 9- Valores experimentais e simulação da variação da área na eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 em uma solução $[\text{Co}^{+2}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em função do potencial, obtida através de medidas de EEI entre 10^4 e 10^3 Hz . (a) $\text{pH} = 1,50$ (b) Simulação para $\text{pH} = 6,00$.

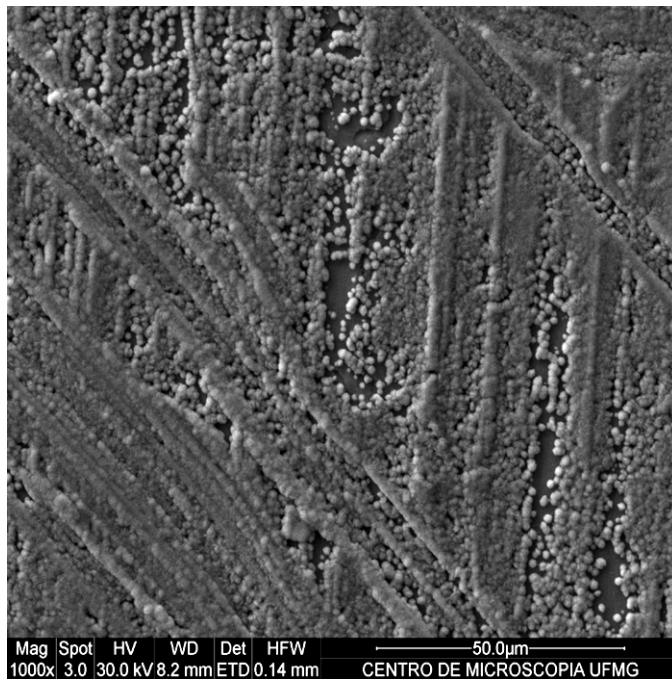
TABELA 3. 1-Parâmetros de ajuste das curvas teóricas na variação da área de eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430.

Fator	$\text{pH} = 1,50$	$\text{pH} = 6,00$
P_1	1,60	0,37
P_2	-0,03	11,81
P_3	0,16	-0,90
P_4	-0,72	7,60

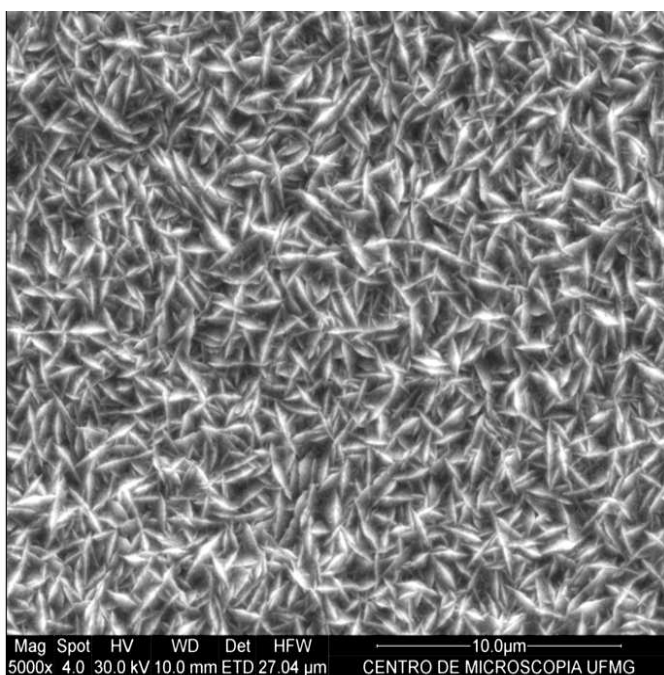
A FIGURA 3.10 representa as micrografias eletrônicas de varredura para a eletrodeposição potencioestática de cobalto em potencial igual a -1,50 V em $\text{pH} = 1,50$ e 6,00. Em acordo com o que sugere a medida de variação de área (FIGURA 3.8) as micrografias eletrônicas de varredura mostram que o eletrodeposito de cobalto em $\text{pH} = 1,50$ possui uma área menor se comparado com o eletrodeposito realizado em $\text{pH} = 6,00$.



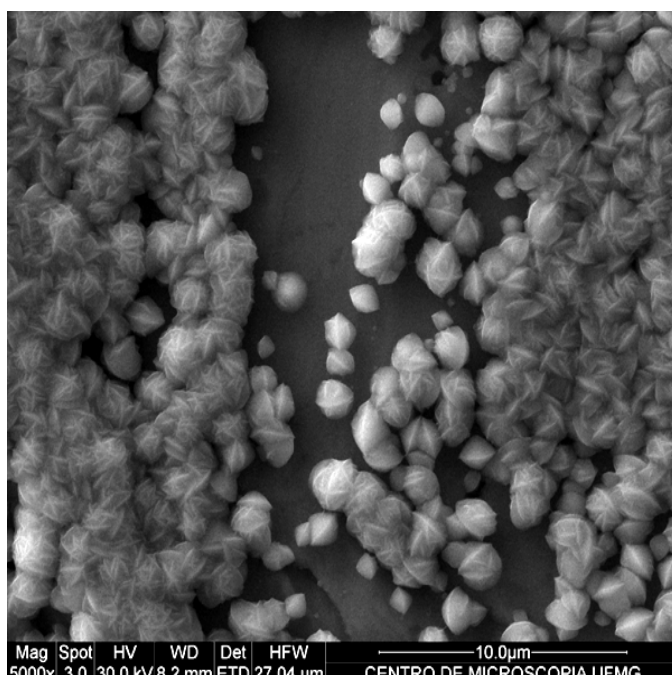
(a)



(b)



(c)

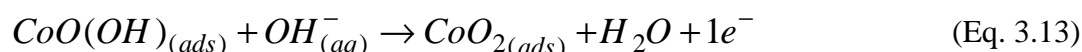
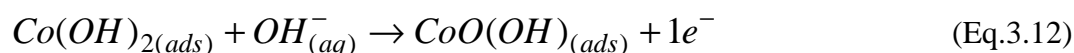
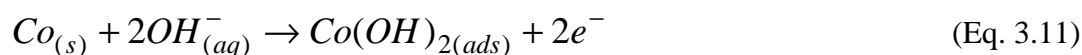


(d)

FIGURA 3. 10-(a) Micrografias eletrônicas de varredura do cobalto eletrodepositado em $pH = 1,50$ (a) e $pH = 6,00$ (b) com $q = 3,00 C cm^{-2}$ ambas com aumento de 1000 vezes. Em (c) e (d) são mostrados os aumentos de 5000 vezes em $pH = 1,50$ e 6,00, respectivamente.

Para obter informações numéricas a respeito da área dos eletrodepósitos os mesmos foram submetidos à medida de voltametria cíclica em uma eletrólito de NaOH 1,0 mol L⁻¹. O cobalto em pH básico formam hidróxidos e oxi-hidróxidos. Ambas as reações de formação são muito sensíveis à área de maneira que analisar a densidade de carga envolvida no processo é similar a comparar a área ativa dos eletrodos. A FIGURA 3.11-a representa os voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de cobalto sobre aço AISI 430 produzidos em pH = 1,50 (esferas pretas) e pH = 6,00 (esfera vermelhas). O eletrólito utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹ e a velocidade de varredura foi 50mV s⁻¹. A região I, em detalhe na FIGURA 3.11 –b, representa a dissolução do cobalto em meio básico formando o Co(OH)₂. O processo II e III pode ser relacionado com a formação do CoO(OH) (BOCKRIS e REDDY, 1973) passando por intermediários. O processo IV pode ser relacionado com a formação do CoO₂ (Eq. 3.13). Este último processo possui uma boa reversibilidade sendo muito promissor para aplicação em supercapacitores (BOCKRIS e REDDY, 1973). Nota-se que para todos os processos a densidade de carga envolvida para o eletrodeposito produzido em pH = 6,00 é maior que se comparado com o mesmo processo no eletrodeposito produzido em pH = 1,50.

A densidade de carga total envolvida em todos os processos para o cobalto produzido em pH = 6,00 foi de 0,62 C cm⁻². Por outro lado a densidade de carga total envolvida nos processos para o cobalto produzido em pH =1,50 possui o valor de 0,31 C cm⁻². Isto parece indicar que o deposito de cobalto produzido em pH = 6,00 possui aproximadamente o dobro da área se comparado com o cobalto produzido em pH = 1,50.



Neste momento, algumas conclusões prévias são possíveis: o cobalto eletrodepositado em pH igual a 1,50 é mais compacto que o cobalto produzido em

pH = 6,00, porém a eficiência da eletrodeposição pH = 6,00 é maior se comparado com a eletrodeposição em pH = 1,50. Para elucidar melhor o mecanismo que ocorre em cada condição de pH, uma análise de cada caso é necessária.

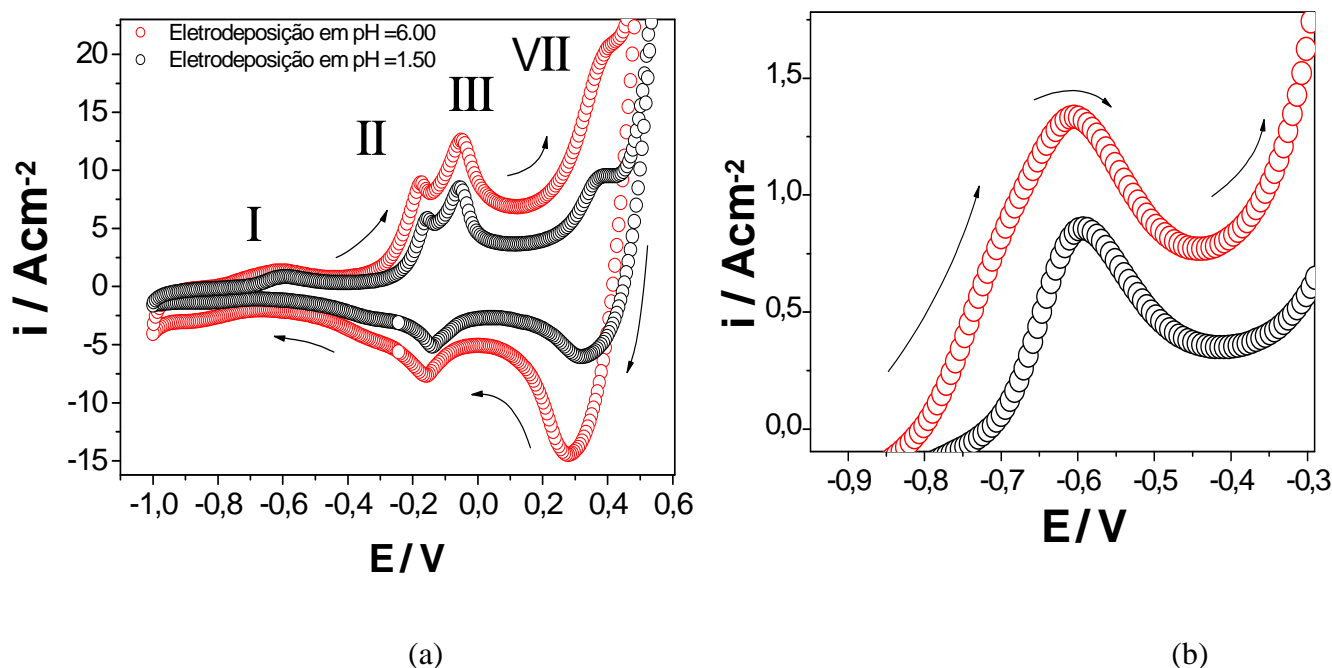


FIGURA 3. 11-(a) Voltamogramas cíclicos para eletrodeposito de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em pH = 6,00 e 1,50 em solução de NaOH 1,0molL⁻¹ obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 50 mV/s. (b) Detalhe da região I.

3.2.3 MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 1,50

A eletrodeposição de cobalto em pH = 1,50 é visivelmente influenciada pela reação paralela de redução dos prótons de hidrogênio (Eq. 3.3). A FIGURA 3.12 representa os voltamogramas lineares do eletrodo de aço AISI 430 na solução de dissolução do catodo exaurido composto basicamente de CoSO₄ 1,0 mol L⁻¹ e em uma solução de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Analisando voltametria linear sem a presença de cobalto nota-se que a redução dos prótons de hidrogênio começa em potencial aproximadamente igual a -0,60 V com um pico em -0,95 V, devido à limitação difusiva na superfície do eletrodo. A reação de redução da água ocorre para potencias mais negativos que -1,20 V (FIGURA 3.12). Analisando a voltametria linear com a presença de cobalto, nota-se que a redução do cobalto ocorre juntamente com a reação de redução

dos prótons de hidrogênio separadamente da reação de redução da água. Isto explica, em parte, a eficiência mais baixa em $\text{pH} = 1.50$ (FIGURA 3.12).

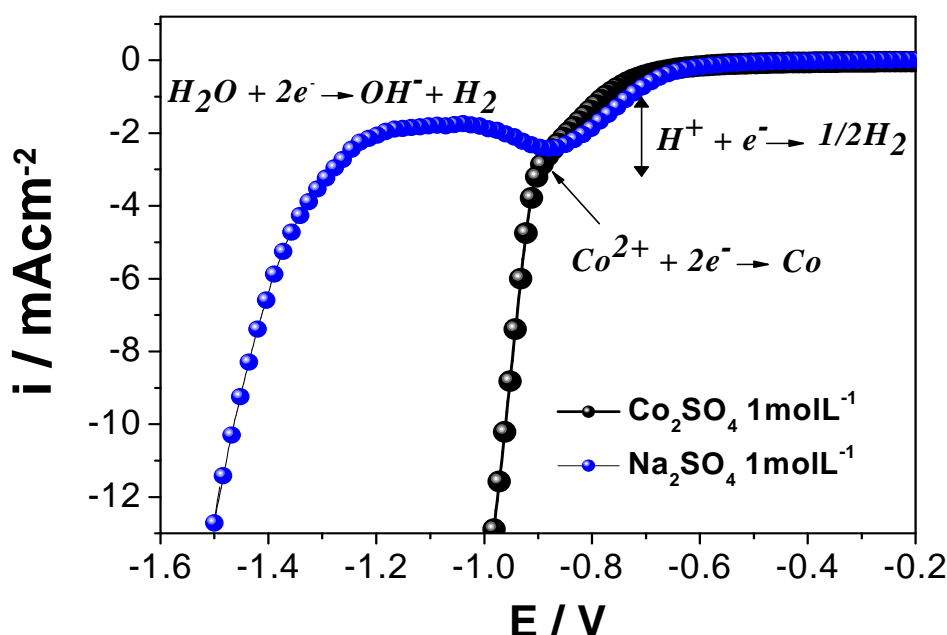


FIGURA 3. 12-Voltamogramas lineares do aço AISI 430 em solução de CoSO_4 (obtida da dissolução do LiCoO_2) e Na_2SO_4 ambos com concentração igual a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Para determinar o mecanismo da eletrodposição neste valor de pH , deve-se trabalhar em uma região de sobrepotencial baixo (potencial de baixo campo). Isto evita a influência dos sobrepotenciais de cristalização e difusão (BOCKRIS e REDDY, 1973; Freitas e Garcia, 2007). Um Voltamograma linear para a redução do cobalto em $\text{pH} = 1,50$ foi realizada com uma velocidade de varredura lenta ($1,0 \text{ mV s}^{-1}$) para eliminar corrente capacitiva ($i_c = (d\eta/dt)C$). A região analisada foi a região de baixo campo (de acordo com a FIGURA 3.13, antes de $-0,6 \text{ V}$). Este resultado está mostrado na FIGURA 3.13. A equação utilizada para simular este resultado foi a equação de Butler-Volmer (característica do sobrepotencial de ativação). Neste caso a corrente de troca (P_1) possui o valor $7,7 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ e o coeficiente P_2 foi de $18,4 \text{ mV}^{-1}$.

$$i = -P_1 \exp(-\eta P_2) \quad (\text{Eq. 3.14})$$

De acordo com a teoria do sobrepotencial de ativação o valor de P_2 é dado por $P_2 = F/RT(n/\nu + \alpha)$. Neste caso n é o número de etapas antes Etapa Determinante da Reação (EDR), ν corresponde ao número de elétrons trocados na EDR.

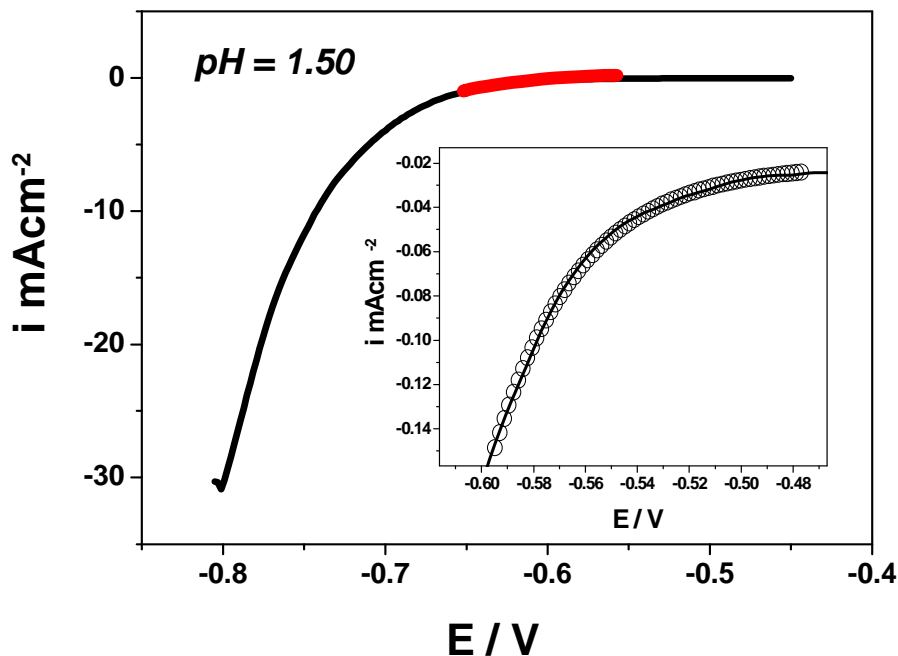
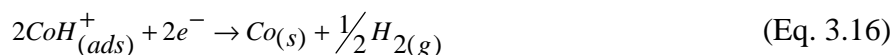
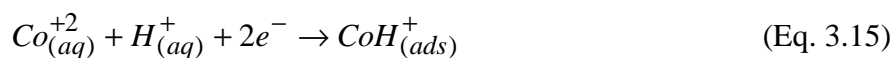


FIGURA 3. 13- Voltamograma linear para a eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em $pH = 1,50$ $CoSO_4$ $1,0\text{mol L}^{-1}$ obtidos a 25°C e velocidade de varredura de $1,0\text{ mV s}^{-1}$.

Alguns trabalhos propõem que a eletrodeposição de cobalto em pH abaixo de 4,00 ocorre com a formação de um intermediário CoH^+ (Eq. 3.15). Em um passo consecutivo este intermediario sofre redução para cobalto metálico e gas hidrogênio (Eq. 3.16). No caso em que a etapa lenta da reação corresponde ao primeiro passo (Eq. 3.15), o termo P_2 deve possuir um valor de $19,15\text{ mV}^{-1}$ (considerando alfa igual a 0,50). Como o valor experimental P_2 é $18,4\text{ mV}^{-1}$ comprova-se que a etapa lenta da reação corresponde a formação do CoH^+ (Eq. 3.15).



Apesar desta concordância, o que foi simulado foram as etapas iniciais da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 em pH = 1,50. Para simular a curva completa deve-se considerar o efeito de área como mostrado na Eq 3.10. Assim, a equação completa está descrita em termos de linguagem de simulação do programa Origin® (Eq. 3.17). A FIGURA 3.14 mostra a curva experimental e a curva teórica (utilizando a simulação na Eq. 3.17). Foi determinado o valor de $R^2 = 0.98$ o que indica um bom ajuste entre os dados experimentais e a simulação.

$$y = -(P1 + (2*P2/\pi)*(P3/(4*(x-P4)^2 + P3^2)))*P5*exp(-x*P6) \quad (\text{Eq.3.17})$$

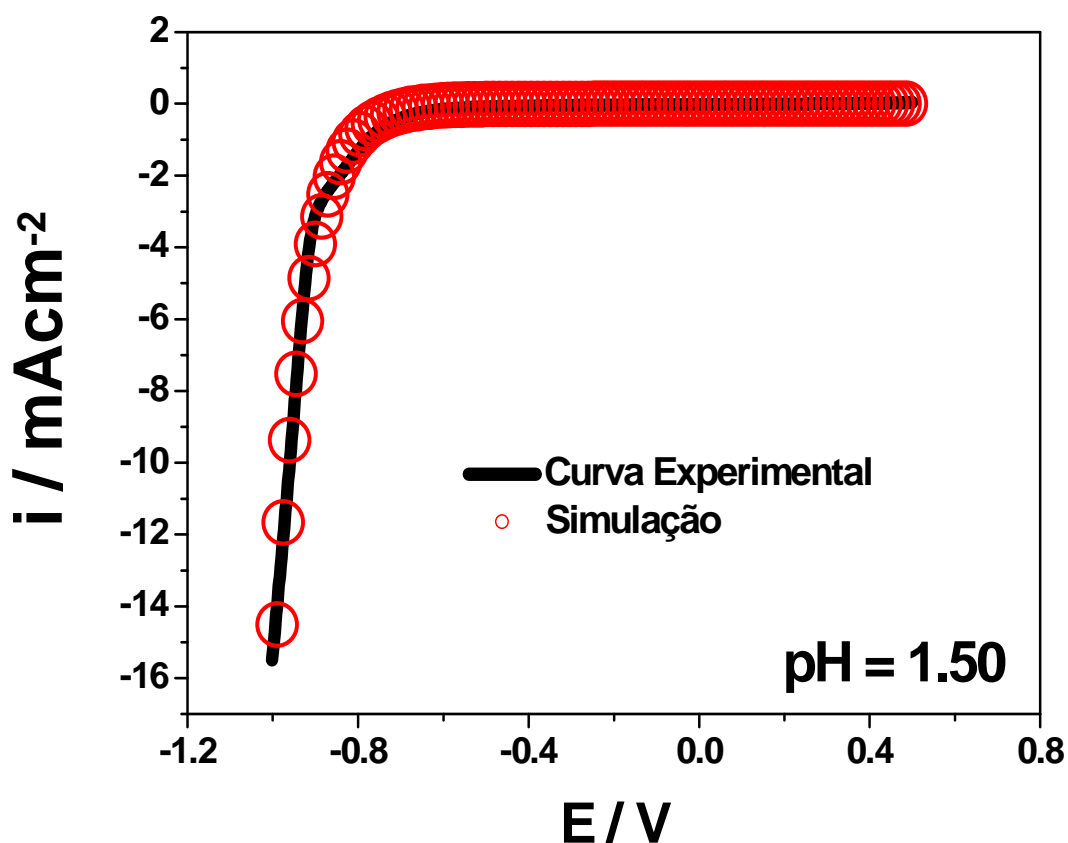


FIGURA 3. 14- Voltamograma linear e simulação para a eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em pH = 1,50 em solução de CoSO_4 1,0 mol L^{-1} obtidos a 25 °C e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

TABELA 3. 2-Parâmetros de ajuste do voltamograma linear da eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em pH = 1,50.

Parâmetro	Valor
P ₁	0,26
P ₂	5,31 x 10 ¹²
P ₃	-1,12 x 10 ¹³
P ₄	-2,30 x 10 ¹²
P ₅	2,82 x 10 ⁻³
P ₆	17,66

3.2.4 INFLUÊNCIA DA REDUÇÃO DOS ÍONS H⁺ NA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 1,50

Durante a eletrodeposição de cobalto em pH = 1,50, a evolução de hidrogênio acontece preferencialmente sobre o cobalto previamente eletrodepositado (FREITAS & GARCIA, 2007). Para comprovar esta hipótese, foi realizada uma EIE de um eletrodo de cobalto (MERCK) e um aço AISI 430 em um eletrólito constituído de H₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹ (FIGURA 3.15). O principal objetivo desta medida foi comprovar que a redução dos íons H⁺ ocorre preferencialmente sobre o eletrodo de cobalto se comparado com o eletrodo de aço AISI 430. Isto pode ser observado pelo valor da resistência de polarização (R_p) sobre o eletrodo de cobalto. Comparando R_p do eletrodo de cobalto com o valor encontrado para o eletrodo de aço AISI 430, nota-se que sobre o eletrodo de cobalto o valor de R_p é cerca de 1000 vezes menor (FIGURA 3.15). Esta redução preferencial sobre o eletrodo de cobalto afeta significativamente a morfologia do eletrodepósito pois, bloqueia a adsorção de ad-átomos em determinadas posições na superfície do eletrodo (GABE, 1997).

Sobre o eletrodo de cobalto o circuito mais apropriado para descrever a interface eletroquímica foi o $R(Q[RW])$ (representado graficamente na parte superior da FIGURA 3.15). Neste circuito, R₁ representa a resistência do eletrólito, R₂ representa a resistência de transferência de carga (resistência de polarização) e o termo W (*impedância de Warburg*) representa o controle parcial por difusão. Sobre o eletrodo de aço o circuito mais representativo foi o $R(RQ)(RQ)$ (representado na parte inferior da

FIGURA 3.15). Neste circuito R_1 também corresponde a resistência do eletrólito e cada par (RQ) corresponde a uma interface eletroquímica (BARD & FAULKNER, 2001).

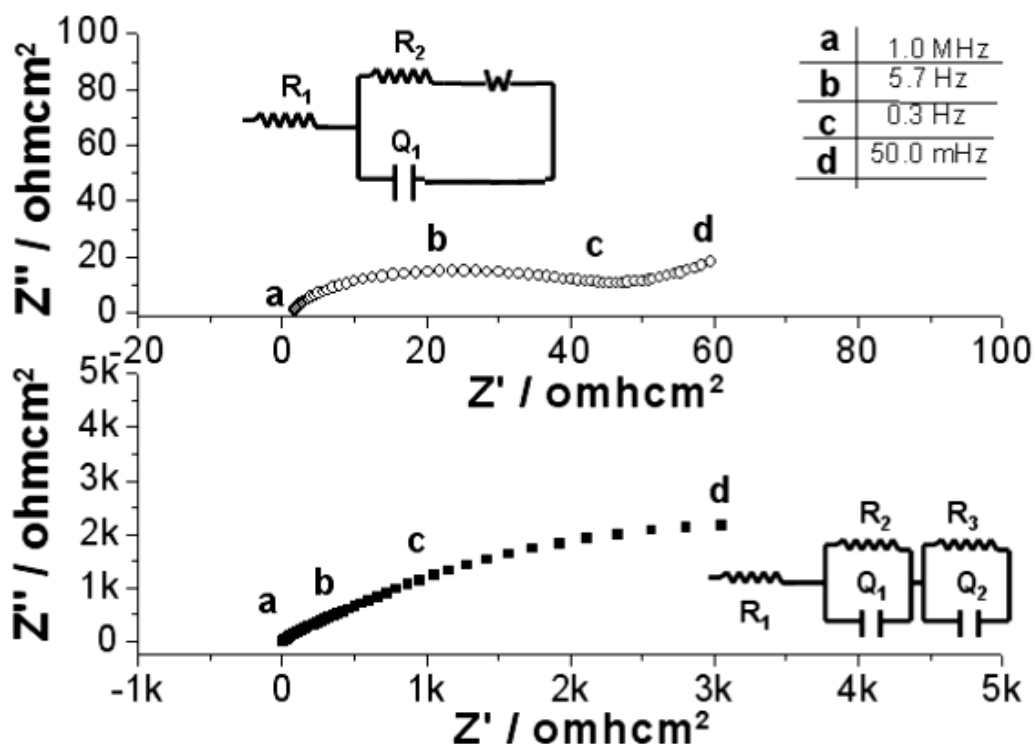


FIGURA 3. 15- Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para um eletrodo de cobalto (parte superior) e um eletrodo de aço AISI 430 (parte inferior) em H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos a 25°C .

3.4.3 MODELO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM $\text{pH} = 1,50$

O modelo de nucleação para a eletrodeposição de cobalto sobre um substrato é muito importante para o tipo de crescimento do eletrodepósito. Neste trabalho escolheu-se trabalhar com dois modelos mais simples: instantâneo ou progressivo (como foi explicado na seção 1.3.7).

A FIGURA 3.16 representa o cronoamperograma da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a $-1,50 \text{ V}$ em $\text{pH} = 1,50$, e a TABELA 3.3 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste. O melhor ajuste para a curva experimental foi com a consideração da nucleação instantânea. Neste tipo de regime de nucleação, praticamente todos os

núcleos são formados ao mesmo tempo com uma taxa constante. Isto promove uma formação mais homogênea com privilégio do crescimento lateral (ou 2D).

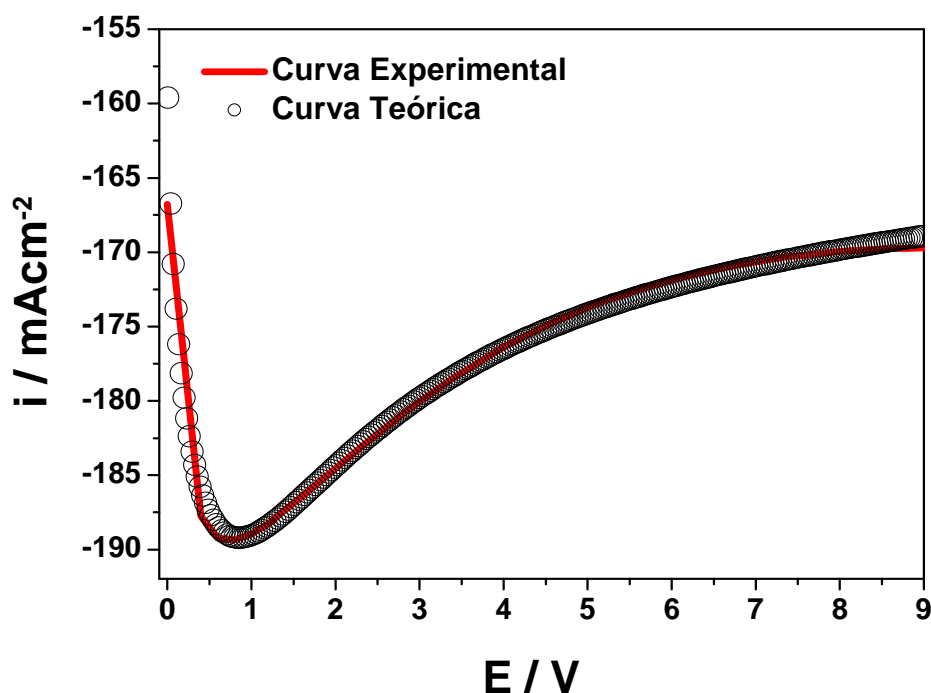


FIGURA 3. 16- Cronoamperogramas (experimental e teórico) da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a -1,50 V em pH = 1,50.

Considerando que o termo P_1 corresponde a $i = zFc(D/\pi)^{1/2}$ pode-se calcular o coeficiente de difusão do cobalto em pH = 1,50. O valor encontrado foi de $19 \times 10^{-8} \text{cm}^2$.

TABELA 3. 3- Parâmetros de ajuste das curvas teóricas no cronoamperograma para a eletrodeposição de cobalto em pH = 1,50 sobre o aço AISI 430

Parâmetro	Valor
P_1	-0,048
P_2	1,44
P_3	-0,15

3.2.5 MECANISMO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM pH = 6,00

A FIGURA 3.17 representa um voltamograma linear do aço AISI 430 em uma solução de CoSO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e Na_2SO_4 $1,00 \text{ molL}^{-1}$ em $\text{pH} = 6,00$. Neste caso, observa-se claramente que a eletrodeposição de cobalto (iniciando-se a partir de $-0,75 \text{ V}$) ocorre separadamente da redução da água (processo que tem início aproximadamente em $-1,30 \text{ V}$).

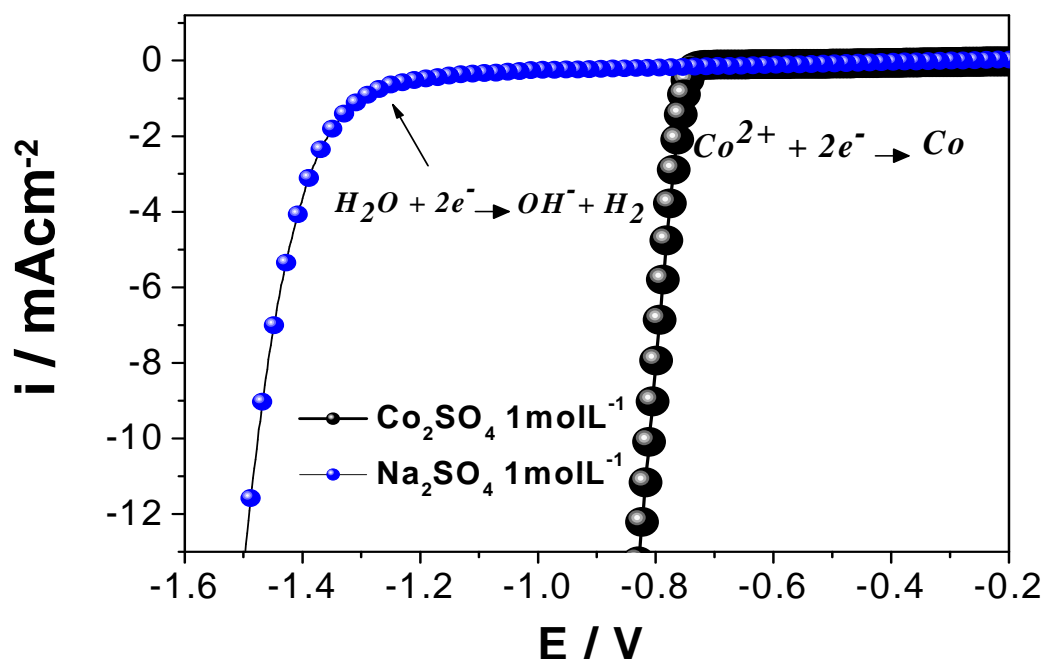
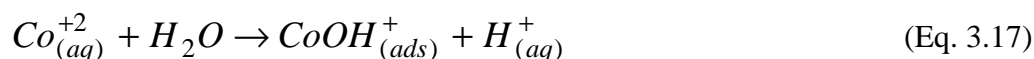
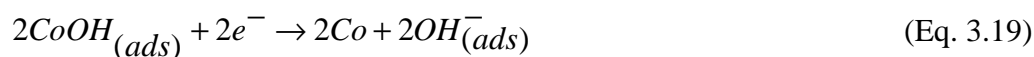


FIGURA 3. 17-Voltamogramas lineares do aço AISI 430 em solução de CoSO_4 (obtida da dissolução do LiCoO_2) e Na_2SO_4 ambas com concentração igual a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Da mesma forma como foi feito para $\text{pH} = 1,50$, a FIGURA 3.18 mostra a região de baixo campo onde prevalece o sobrepotencial de ativação. Em pH acima de $4,00$, uma solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os íon Co^{+2} sofrem hidrólise na interface eletrodo/solução como mostrado na Eq. 3.17 (JEFFREY et al, 2000; FREITAS & GARCIA, 2007; GABE, 1997)



A partir desta etapa química, a eletrodeposição de cobalto inicia-se a partir da espécie Co(OH)^+ (FREITAS & GARCIA, 2007) em duas etapas subsequentes (Eq. 3.18 e 3.19). O primeiro passo corresponde a formação da espécie descarregada $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$. O segundo passo é a redução da espécie descarregada para cobalto metálico e íons OH^- . Considerando a etapa mostrada na Eq. 3.19 como etapa determinante da reação chegamos na Eq. 3.20. Considerando $\alpha = 0.50$ o valor para o coeficiente $\partial \ln i / \partial \eta$ é aproximadamente 38.01 V^{-1} . O valor experimental encontrado para $\partial \ln i / \partial \eta$ foi de $39,2 \text{ V}^{-1}$. Isto mostra que a etapa lenta para a eletrodeposição estudada corresponde a Eq. 3.19.



$$i_n = -i_0 e^{-\frac{F\eta}{RT} \left(\frac{1}{2} + \alpha \right)} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

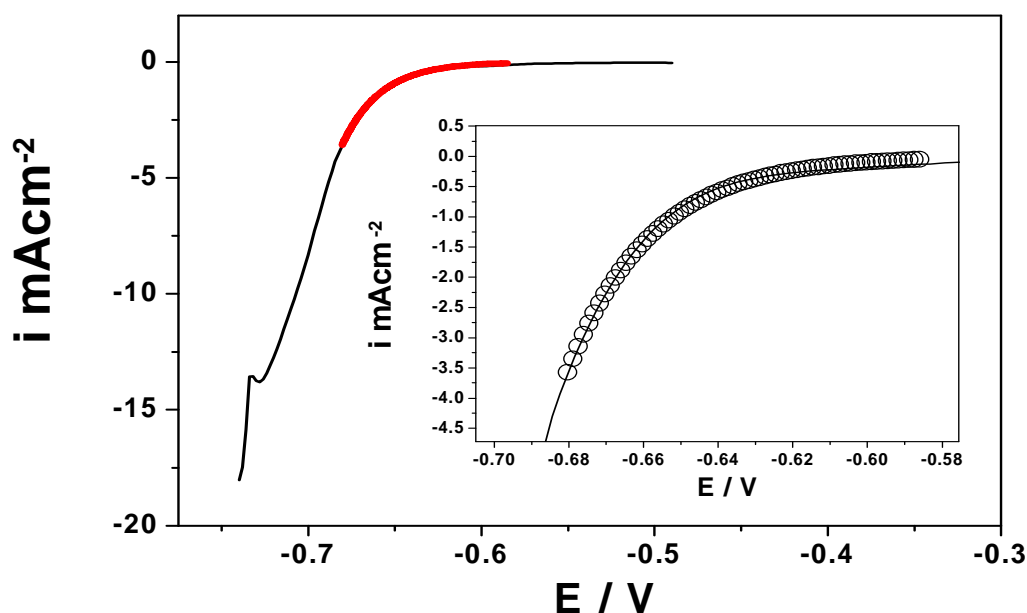


FIGURA 3. 18- Voltamograma linear e simulação da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em $\text{pH} = 6,00$, em solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Da mesma forma que foi realizada para solução em pH =1,50, na curva completa deve-se considerar o efeito de área mostrado na Eq.3.9. Assim, a equação completa está descrita em termos de linguagem de simulação (Eq. 3.21). A FIGURA 3.19 mostra a curva experimental e a curva teórica. O valor de R^2 foi de 0,99 o que mostra o bom ajuste entre os dados experimentais e a simulação. A TABELA 3.4 apresenta os parâmetros de ajuste para a curva simulada mostrada na FIGURA 3.19.

$$y = -(P2 + (P1-P2)/(1 + (x/P3)^{P4})) * P5 * \exp(-x * P6) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

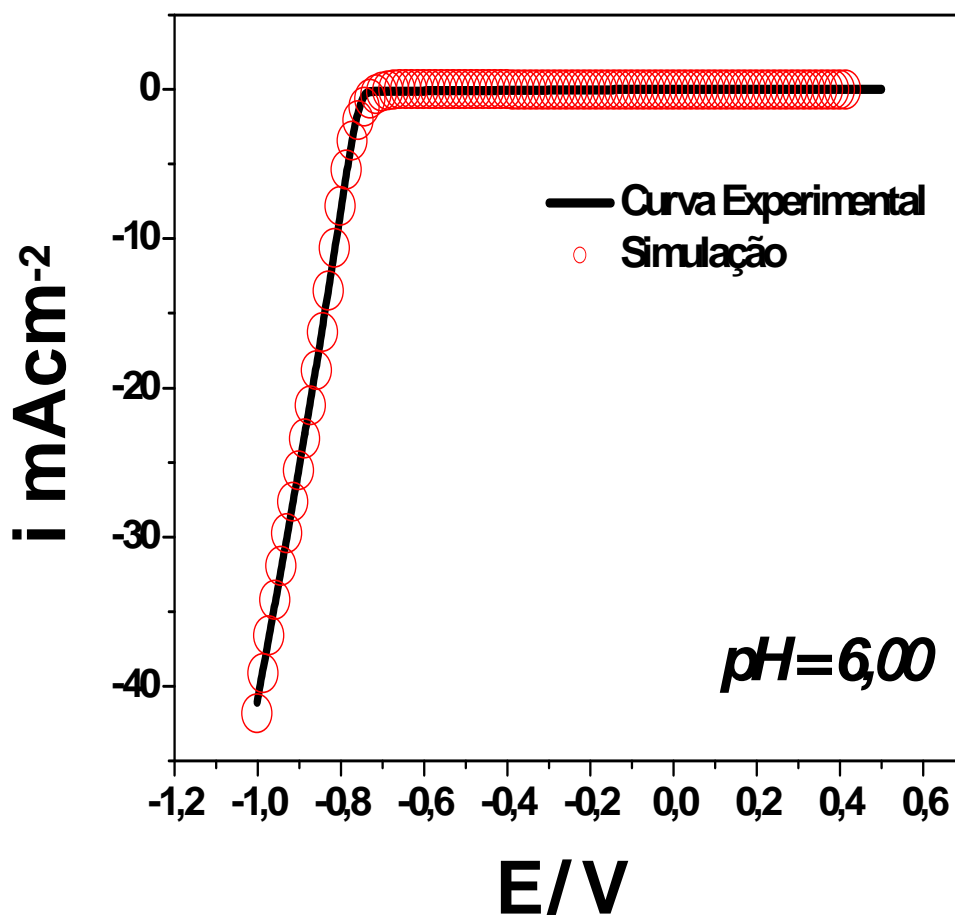


FIGURA 3. 19- Voltametria linear e simulação da eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430 produzido em $\text{pH} = 6,00$, em solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos a 25°C e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

TABELA 3. 4- Parâmetros de ajuste do voltamograma linear da eletrodeposição de cobalto, sobre o aço AISI 430 em pH = 6,00.

Parâmetro	Valor
P ₁	-0,083
P ₂	12,63
P ₃	-0,80
P ₄	28,64
P ₅	0,034
P ₆	4,56

A FIGURA 3.20 representa o cronoamperograma da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a -1,50 V em pH = 6,00, e a TABELA 3.5 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste. O melhor ajuste para a curva experimental foi com a consideração da nucleação progressiva. Neste tipo de regime de nucleação, os núcleos são formados durante todo intervalo da eletrodeposição.

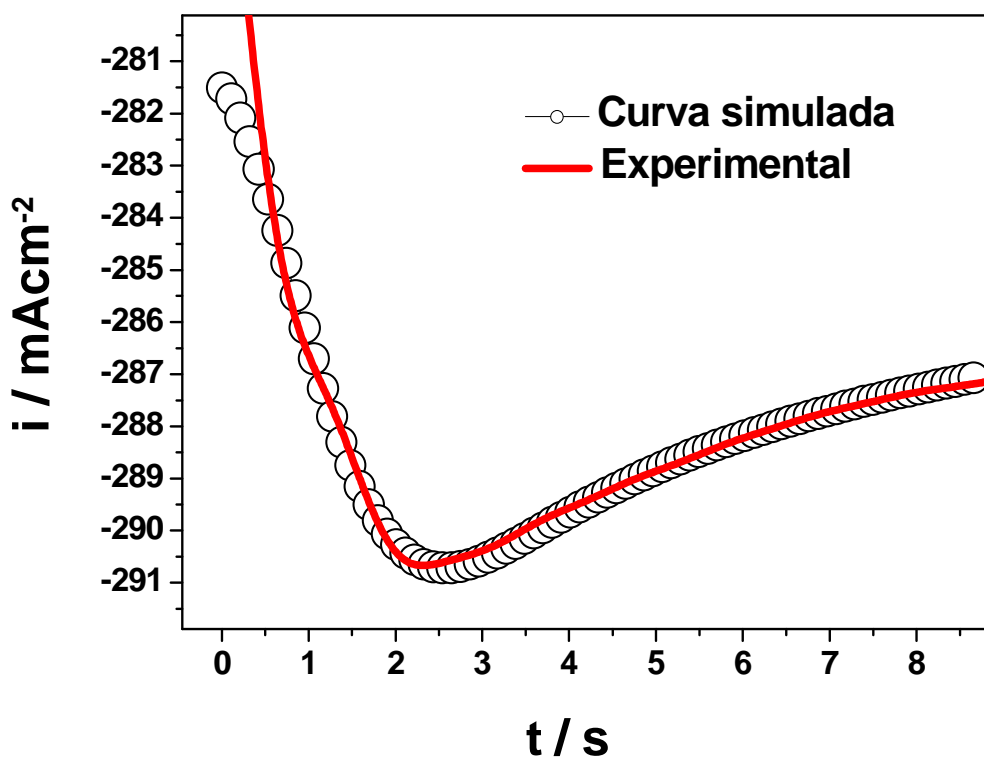


FIGURA 3. 20- Cronoamperograma (experimental e teórico) da eletrodeposição de cobalto em potencial igual a -1,50 V em pH = 6,00.

O valor encontrado para o coeficiente de difusão, neste caso, foi de $2.60 \times 10^{-8} \text{cm}^2$. Este valor é cerca de 10 vezes menor que o valor encontrado para $\text{pH} = 1,50$. Isto provavelmente deve-se à esfera de hidratação dos íons Co^{+2} em $\text{pH} = 6,00$.

TABELA 3. 5-*Parâmetros de ajuste das curvas teóricas no cronoamperograma para a eletrodeposição de cobalto em $\text{pH} = 6,00$, sobre o aço AISI 430.*

Parâmetro	Valor
P_1	-0,016
P_2	0,352
P_3	-0,2815

3.2.6 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

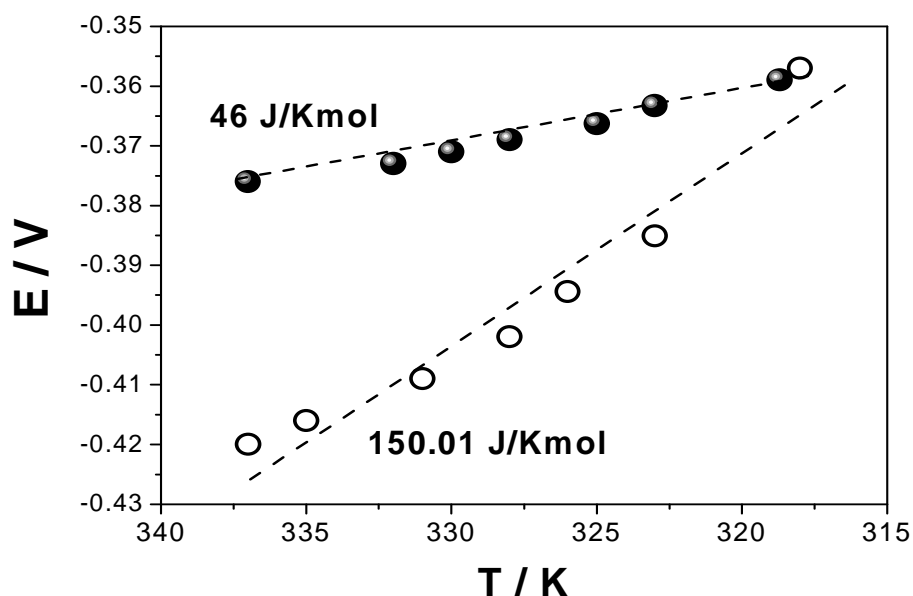
Considerando a energia livre de Gibbs para a formação dos núcleos de cobalto como $\Delta G_n = -nF\eta$, e sabendo que $\Delta G_n = \Delta H - T\Delta S$, podemos derivar uma relação para obtenção da entropia do processo de eletrodeposição de acordo com a Eq. 3.22.

$$\eta = \left(\frac{1}{nF} \right) (T\Delta S - \Delta H) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

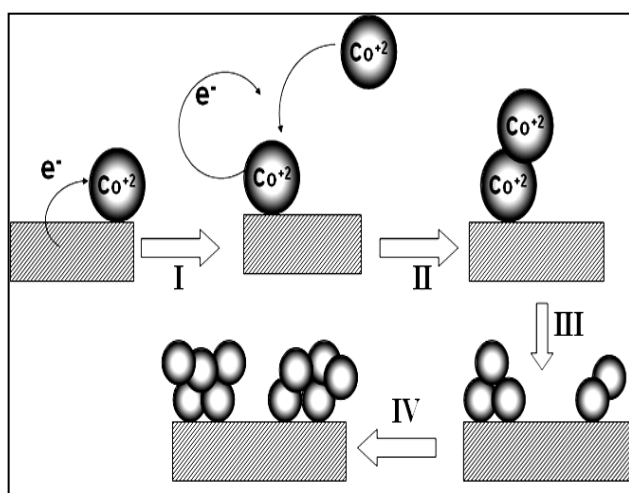
Assim, foram realizadas medidas, chamadas de ruído eletroquímico, para o sistema constituído do aço AISI 430 na solução CoSO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em diferentes valores de temperatura. Os dados coletados foram de potencial e corrente de circuito aberto em cada temperatura. O resultado está representado na FIGURA 3.21 (a). Em relação à entropia ($\Delta S = S_{\text{cristal}} - S_{\text{solução}}$) o valor para $\text{pH} = 1,50$ foi de 46 Jmol^{-1} e para $\text{pH} = 6,00$ este valor foi de 150 J mol^{-1} . Isto significa que na eletrodeposição em $\text{pH} = 6,00$ os ad-átomos na interface eletrodo solução possuem maior grau de liberdade e por isso o apresentam-se menos compacto (comparando $\text{pH} = 1,50$). Isto pode ser explicado pelo tipo de mecanismo em cada caso. Na FIGURA 3.21 (b) e (c) está representado o esquema da formação do eletrodepósito em todos os valores de pH . Em $\text{pH} = 6,00$ os ad-átomos de cobalto possuem capacidade de nuclear progressivamente, ou seja, neste

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

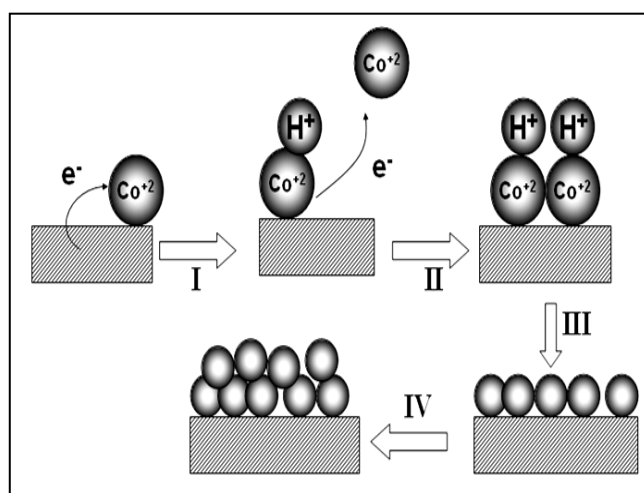
caso existe a tendência da formação de núcleos de crescimento sobre os núcleos já existentes. No caso da eletrodeposição em $\text{pH} = 1,50$ os graus de liberdade são limitados devido a adsorção dos intermediários CoH^+ (LORENZ & STAIKOV, 1995). Assim os ad-átomos tendem a ocupar os níveis mais baixos do substrato fazendo com que o eletrodepósito torne-se mais compacto e bidimensional (LORENZ & STAIKOV, 1995).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3. 21- Potencial de circuito aberto em função da temperatura para o aço AISI 430 em solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,00$ e $1,50$ Esquema da formação do eletrodepósito em $\text{pH} = 6,00$ (b) e $1,50$ (c).

A FIGURA 3.22 representa $\ln i$ versus temperatura absoluta para a reação de eletrodeposição de cobalto em $\text{pH} = 6,00$ e $\text{pH} = 1,50$ em seu respectivo potencial de repouso. A partir dos dados de $\ln i$ em função da temperatura e da relação mostrada na Eq 3.22, foi possível determinar a energia de ativação para a eletrodeposição de cobalto em $\text{pH} = 1,50$ que é $17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é significativamente maior se comparado com o mesmo processo em $\text{pH} = 6,00$ ($9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Isto explica em parte a alta eficiência para a eletrodeposição em $\text{pH} = 6,00$.

$$i_0 = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \therefore \ln i_0 = \ln A - E_a/RT \quad (\text{Eq. 3.22})$$

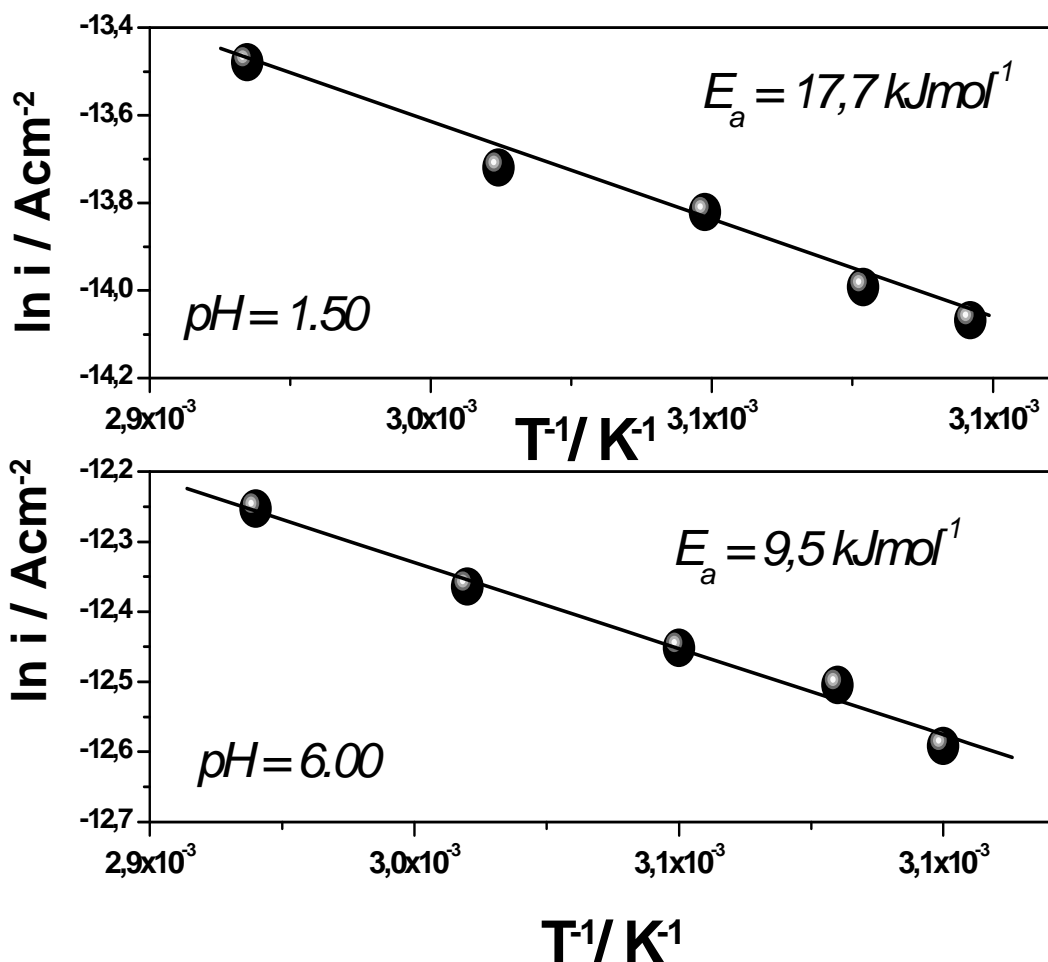


FIGURA 3. 22-Representação de $\ln i$ versus temperatur para o aço AISI 430 em solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em $\text{pH} = 6,00$ e $1,50$.

3.2.7- ESTRUTURA CRISTALINA

O cobalto metálico se apresenta na forma hcp (α -Co), cujo volume molar é $6,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, em temperatura ambiente (CALLISTER, 2001) e na estrutura fcc (β -Co), cujo volume molar é de $6,70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A estrutura fcc é estável apenas em temperatura acima de $422 \text{ }^\circ\text{C}$ (CALLISTER, 2001). Entretanto é possível a obtenção de filmes de cobalto com a estrutura fcc em baixos valores de pH (VENABLES et al, 1985; BOCKRIS & REDDY, 1973). Isto ocorre devido à reação simultânea de redução de H^+ . A adsorção dos intermediários CoH^+ favorecem a organização do cobalto na estrutura fcc (LORENZ & STAIKOV, 1995). No entanto, acima de pH 4,00, os eletrodepósitos apresentam predominantemente a estrutura hcp (LORENZ & STAIKOV, 1995; BOCKRIS & REDDY, 1973).

A FIGURA 3.23 mostra o difratograma de difração de raios-X dos eletrodepósitos de cobalto obtidos em pH = 1,50 e 6,00, em potencial igual a -1,50 V, na solução de eletrodissolução do catodo exaurido das pilhas Íon-Li (CoSO_4). Em detalhe na figura é mostrado a dissolução dos respectivos eletrodepósitos, em um eletrólito de suporte constituído de $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o cobalto eletrodepositado em pH = 1,50 são visualizados dois picos de dissolução relacionados com as duas fases cristalograficas (fcc e hcp) encontradas no cobalto eletrodepositado neste pH. A fase fcc é menos compacta e menos resistente a corrosão (FREITAS & GARCIA, 2007). Desta forma o primeiro processo de oxidação do cobalto eletrodepositado é a dissolução da fase fcc (pico “a” na FIGURA 3.23). Logo em seguida é verificada a dissolução da fase hcp (pico “b” na FIGURA 3.23).

O eletrodepósito de cobalto realizado em pH = 6,00 parece apresentar apenas a fase hcp. Desta forma, observa-se apenas um pico de dissolução na voltametria linear.

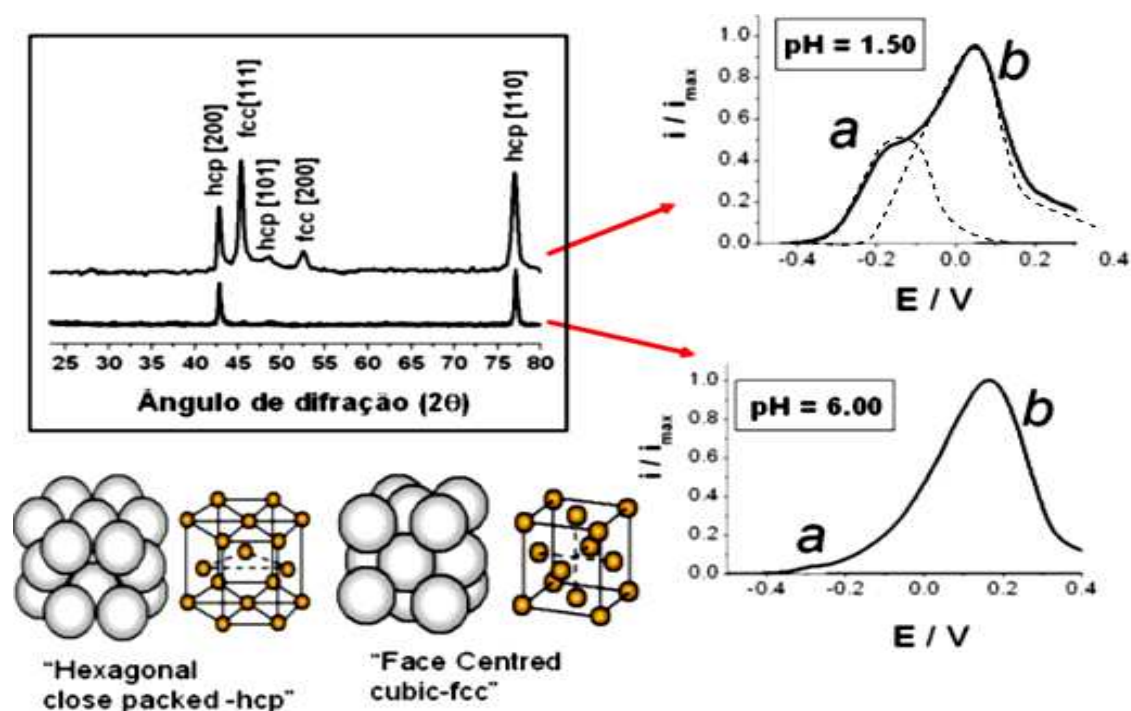


FIGURA 3. 23-Difratogramas de raios-X do aço AISI 430 com cobertura de cobalto em $pH = 6,00$ e $pH = 1,50$. Eletrodissolução normalizada dos eletrodepósitos em $HCl 0,10 mol L^{-1}$, com velocidade de varredura $1mV s^{-1}$.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DO AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO ANTES DA OXIDAÇÃO EM AR À $800^{\circ}C$

3.3.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA IDEAL

Na primeira parte do trabalho, foi determinado o potencial e pH mais indicados para a eletrodeposição de cobalto para a aplicação como filmes protetores sobre o aço interconector AISI 430. Estas condições foram potencial igual a $-1,50 V$ e $pH = 1,50$. Entretanto, é necessário determinar qual a densidade de carga deve ser utilizada. Esta informação é muito importante, pois a densidade de carga (q) esta associada com a espessura (ξ) dada pela Eq. 3. 23. A espessura por sua vez esta relacionada à energia potencial elástica (γ) do metal eletrodepositado sobre o substrato (Eq. 3.24). Quanto maior o valor γ maior será a tensão elástica sofrida pela camada eletrodepositada e assim maior a possibilidade de ocorrerem rupturas ao longo do filme (CALLISTER, 2001).

$$\xi = \left(\frac{MM}{nF\rho} \right)_a^b \int i dt = \left(\frac{MM}{nF\rho} \right)_q \quad (\text{Eq.3.23})$$

Nesta equação C é uma constante relacionada com o substrato. O termo ΔT corresponde à variação de temperatura a qual a amostra é submetida o termo $\Delta\alpha$ corresponde à diferença de coeficiente de dilatação térmica linear do metal eletrodepositado sobre o substrato.

$$\gamma = C(\Delta T \Delta\alpha)^2 \xi \quad (\text{Eq.3.24})$$

A Eq. 3.24 leva apenas em consideração um substrato sobre o outro. Entretanto, deve-se considerar também o filme de óxido formado sobre o metal eletrodepositado (FIGURA 3.24). Assim, foram realizados ensaios de eletrodeposição em placas de aço AISI 430 em potencial -1,50 e pH = 1,50 com densidade de carga iguais a 35, 50 e 100 Ccm⁻². Após isso estas peças eram submetidas a um aquecimento até 800 °C durante 5 horas e retiradas subitamente do forno para a temperatura ambiente gerando assim, propositalmente, um grande gradiente de temperatura e uma grande tensão.

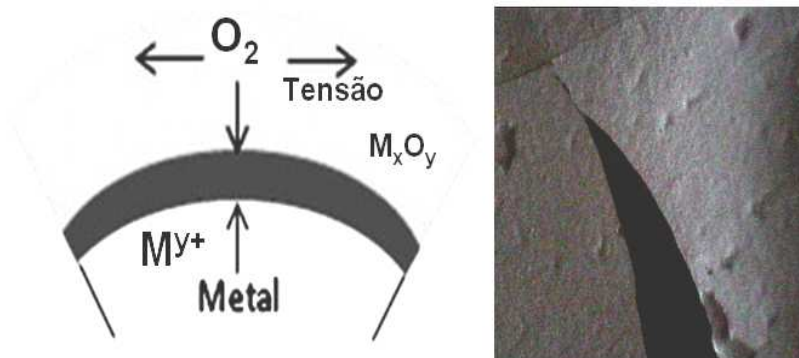


FIGURA 3. 24-(esquerda) Esquema do crescimento do filme de oxido sobre um substrato metálico em atmosfera de O₂. (direita) Micrografia óptica do descamamento de um filme de óxido de um aço AISI 430 submetido a 800 °C.

A FIGURA 3.25 mostra as micrografias ópticas das amostras após este ensaio. Nota-se que a amostra com densidade de carga (q) igual a 35,0 C cm⁻² foi a densidade de carga limite. Acima deste valor (50 e 100 C cm⁻²) a superfície do aço com o

recobrimento apresentou grandes descamações. Desta forma determinou-se que o limite de utilização de densidade de carga seria $35,0 \text{ C cm}^{-2}$.

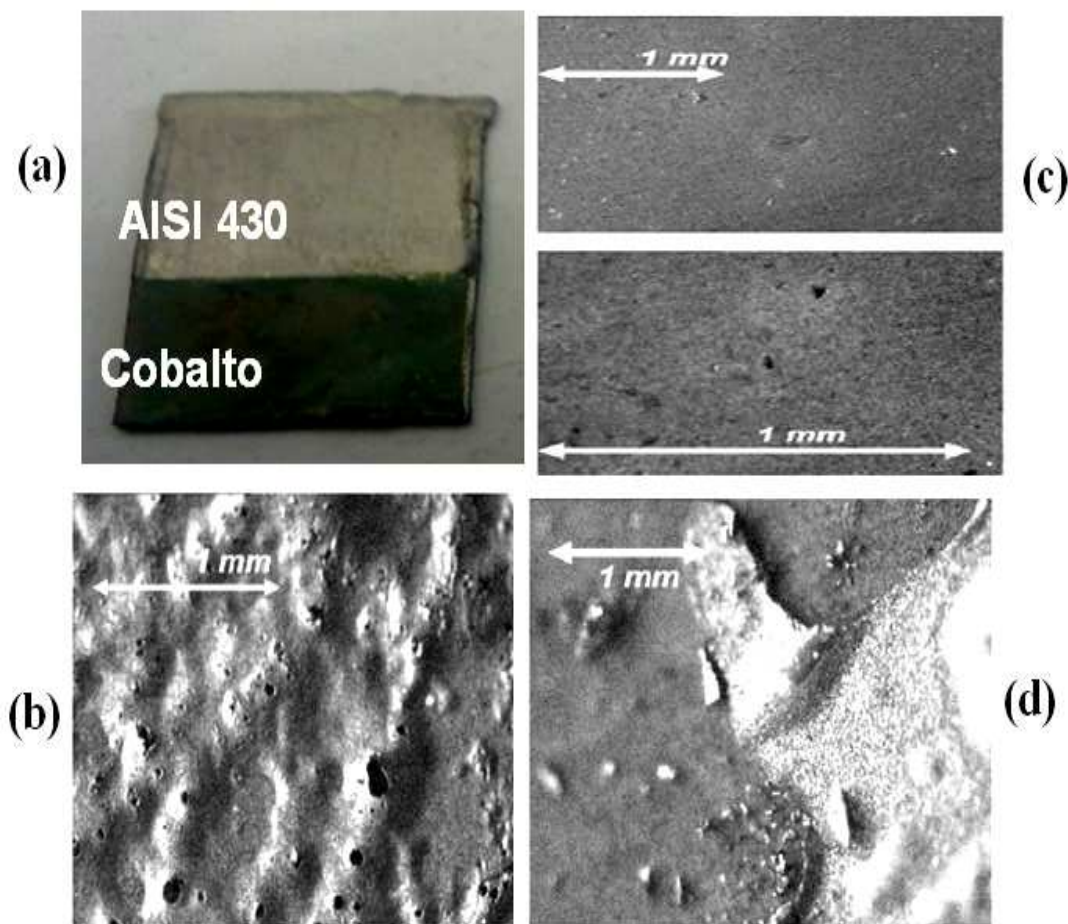


FIGURA 3. 25-(a) Fotografia do aço AISI 430 recoberto com cobalto. Micrografias ópticas das amostras após o ensaio de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 5 horas, com densidade de carga de 35 (c), 50 (b) e 100 C cm^{-2} (d).

A FIGURA 3.26 representa a interface do aço AISI 430 com recobrimento de uma camada de cobalto com densidade de carga de 35 C cm^{-2} . A espessura aproximada é de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (FIGURA 3.26). Na região coberta por cobalto observa-se uma morfologia típica para depósitos eletrolíticos de cobalto (BUDEVSKI et al 2000). Na região do aço AISI 430 observa-se um delineamento do contorno de grão típico de uma solução sólida (CALLISTER, 2001).

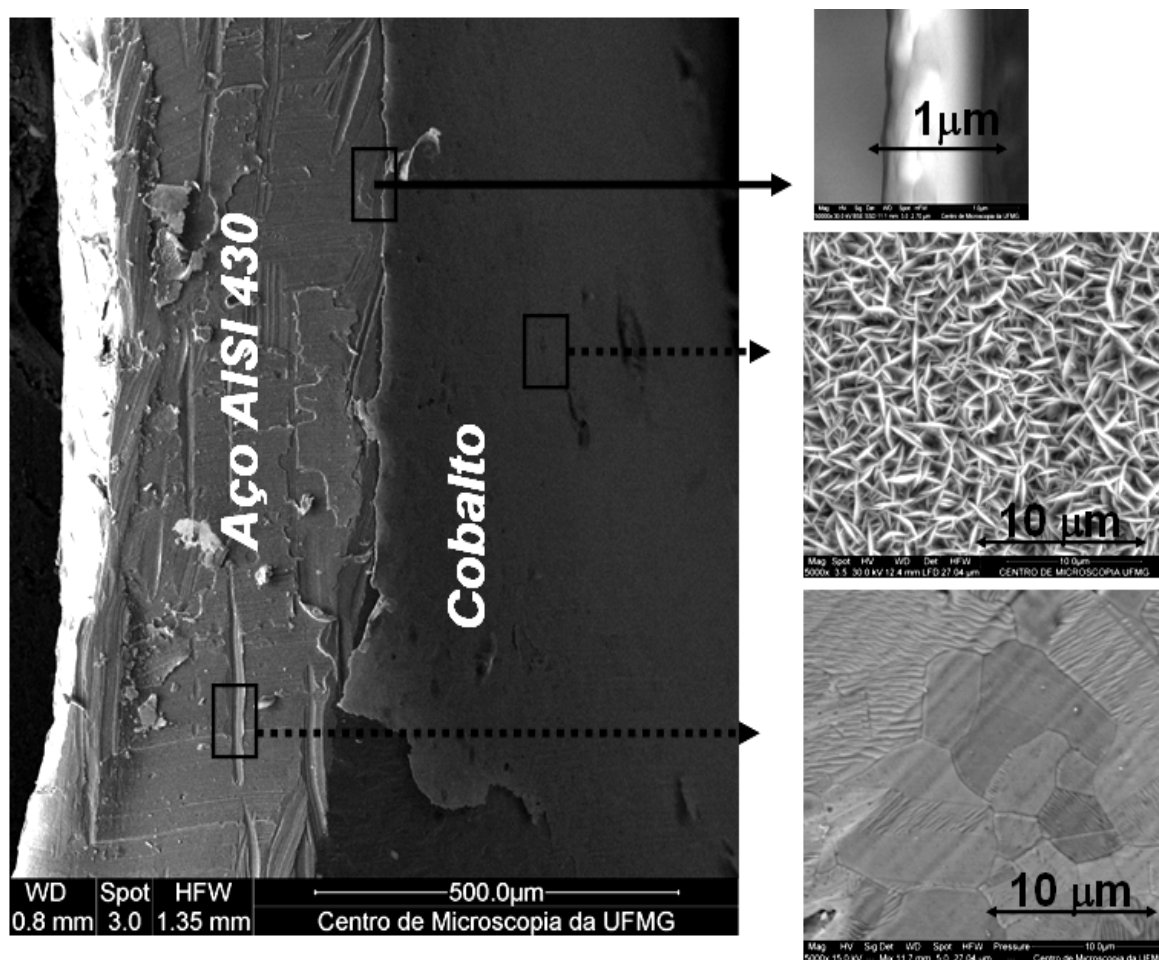
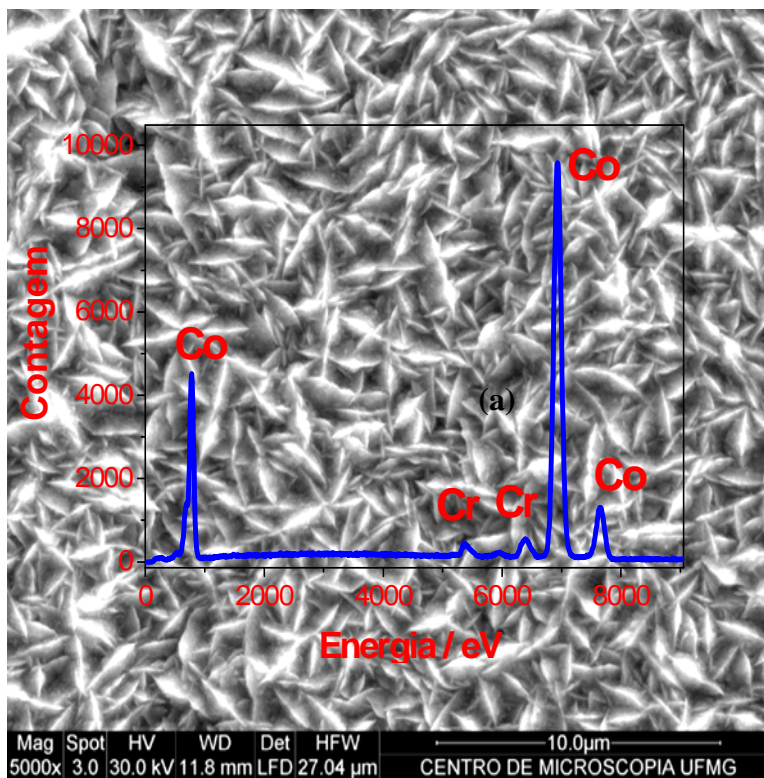
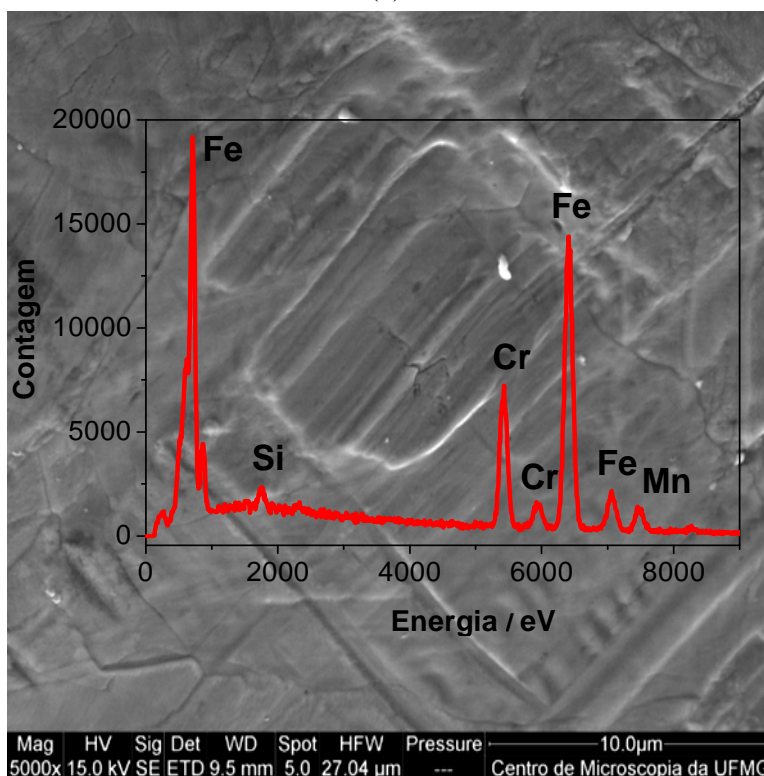


FIGURA 3. 26-Micrografias eletrônicas de varredura da interface do aço AISI 430 com recobrimento da camada de cobalto empregando uma densidade de carga de $35 C cm^{-2}$. Em detalhe são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura frontais.

Para analisar a composição química da amostra de aço recoberto com cobalto, foi realizada um EDX e um MEV na região do aço com e sem recobrimento de cobalto (FIGURA 3.27). A peça de aço AISI 430 recoberta com cobalto apresenta picos relacionados com o cobalto e picos menores relacionados com Cr, que é parte constituinte do substrato. Na amostra sem cobalto é observado o padrão de EDX de um aço AISI 430 (JUNWEI et al, 2008). Esta composição química está em acordo com a composição apresentada na TABELA 2.1 (Pág. 60).



(a)



(b)

FIGURA 3. 27- Micrografia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios – X (EDX) e com cobertura de cobalto (a) e sem cobertura de cobalto (b).

3.4 CARACTERIZAÇÕES DO AÇO AISI 430 RECOBERTO COM COBALTO APÓS A OXIDAÇÃO EM AR A 800°C

3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

Na FIGURA 3.28 é mostrada a micrografia eletrônica de varredura (MEV) da interface do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto, após 800 horas, em atmosfera de ar a 800 °C. Esta figura é apresentada diferentes regiões da interface do aço AISI 430/Co. Na parte direita superior (Região I), nota-se que o filme de óxido de cobalto formado é constituído de duas partes: uma mais interna de maior densidade e outra mais externa com maior porosidade. Isto é devido ao maior contato da parte mais externa com a atmosfera oxidante (ANNETE et al., 2007; JUNWEI et al., 2007). Por outro lado, a parte mais interna recebe menor fluxo de O₂, fazendo com que o filme torne-se mais denso. Na parte inferior da figura é mostrado um detalhe da parte mais densa (Região III) e mais porosa (Região IV). Na parte direita inferior (Região II) é mostrado um detalhe da interface. Nota-se que a camada de óxido de cobalto tem aproximadamente 2 µm.

Para determinar a composição química das amostras em estudo, foi realizada uma análise de MEV e EDX nas duas regiões em questão. Estes resultados estão mostrados na FIGURA 3.29. Na região sem o recobrimento de cobalto observa-se a presença de Cr, Fe e Mn que são elementos químicos formadores do aço AISI 430. Na parte da amostra com o recobrimento de cobalto, praticamente, apenas observou-se picos referentes à cobertura de cobalto. Os picos relativos ao Fe podem ser uma evidência da difusão do Fe para a superfície.

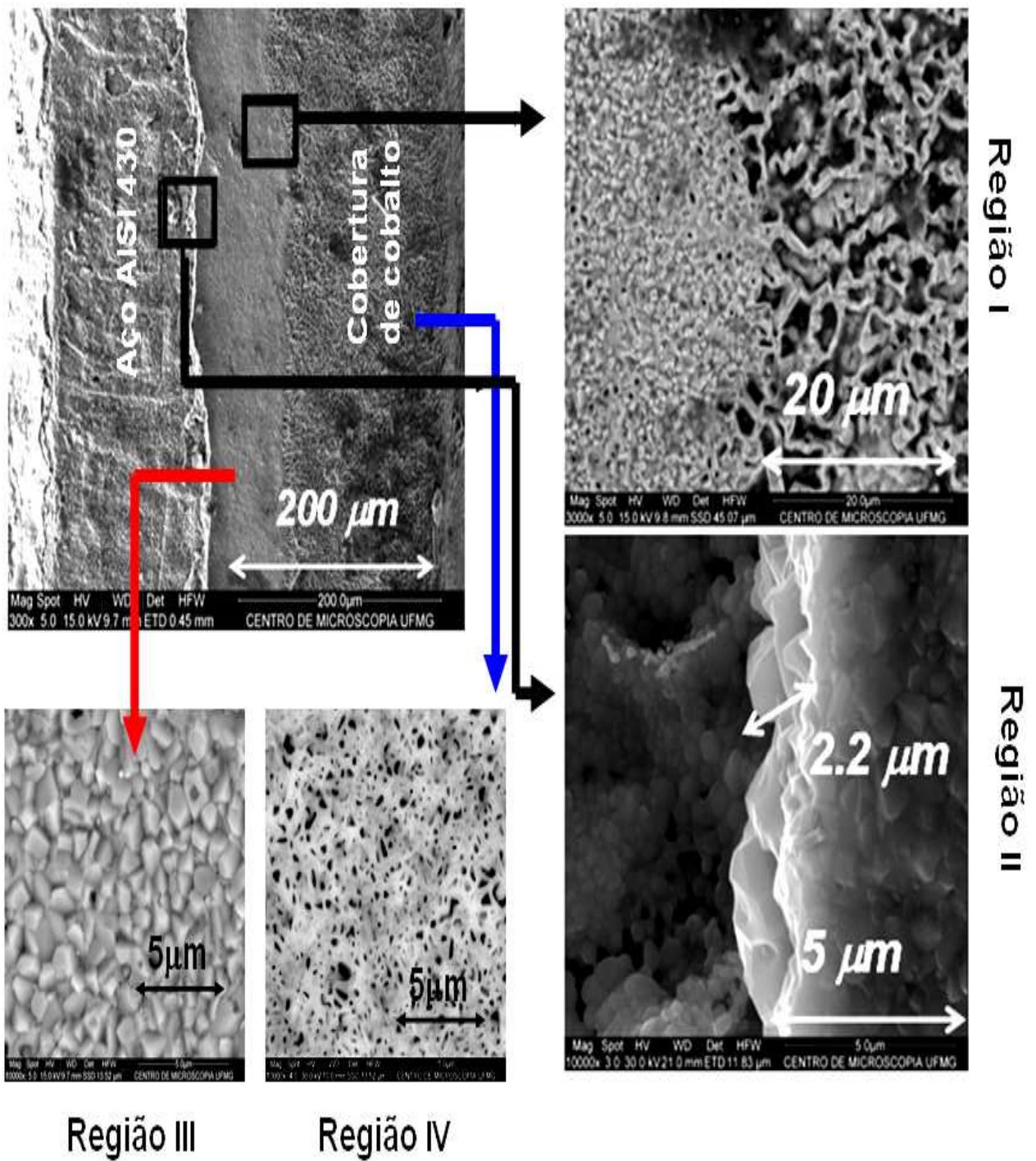


FIGURA 3. 28- Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da interface do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto, após 800 horas, em atmosfera de ar a 800 °C.

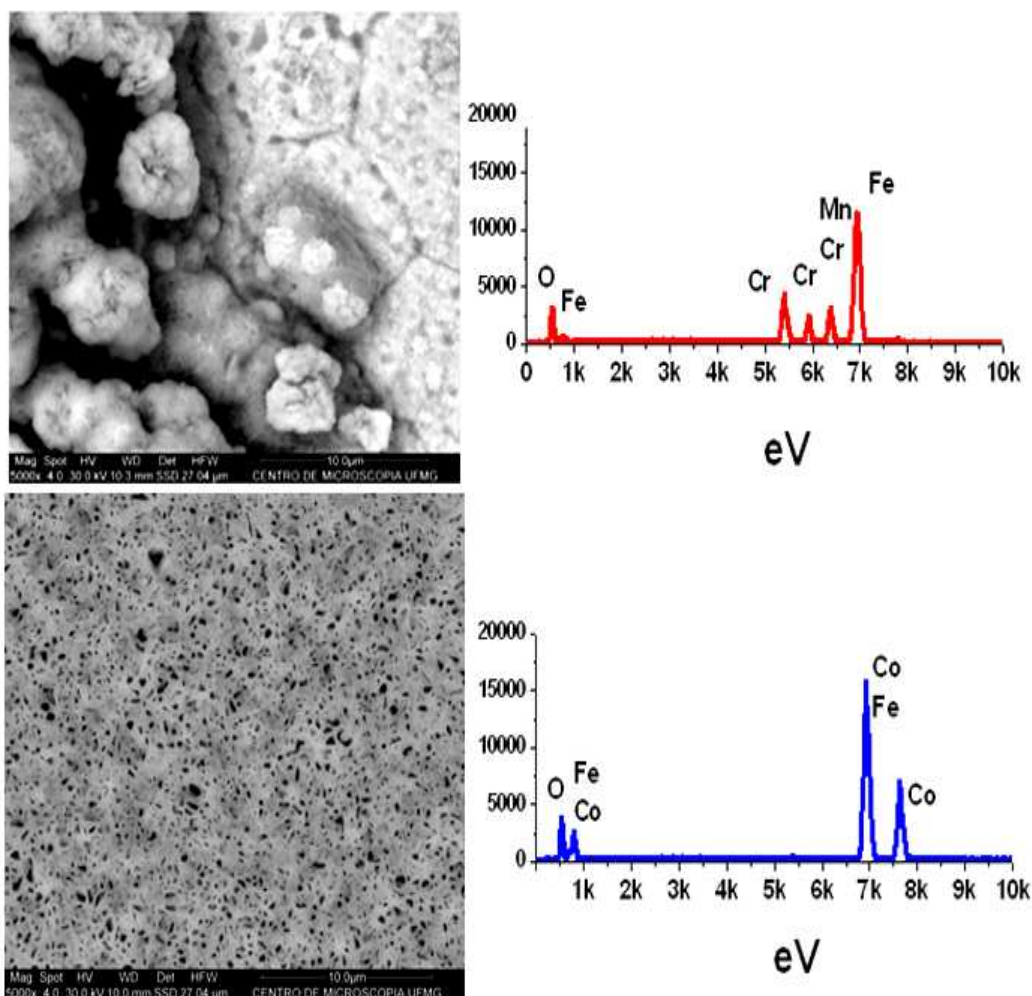


FIGURA 3. 29- MEV e EDX da superfície das amostras de aço AISI 430 sem revestimento de cobalto (parte superior) e com revestimento de cobalto (parte inferior), após 800 horas, em atmosfera de ar a 800 °C.

A FIGURA 3.30 representa, com mais detalhes, as medidas de MEV da amostra de aço sem o revestimento de cobalto. Observa-se que a superfície não apresenta homogeneidade. Isto pode ser devido ao processo de corrosão intragranular (YANG et al, 2008). A corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão devido a alterações na composição química ou de microestrutura que podem ocorrer durante tratamentos térmicos (JUNWEI, 2002). No caso dos aços inoxidáveis, por exemplo, os aquecimentos na faixa de temperatura de 400 °C a 800 °C provocam a sensitização do material, que consiste na precipitação, nos contornos de grão, de carbonetos de cromo, e disso resulta um empobrecimento em cromo na matriz adjacente ao carboneto precipitado. Esse empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada e, como consequência, o aço fica suscetível de sofrer corrosão seletiva nos

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

contornos de grão (YANG et al, 2007). Este processo pode levar à formação das irregularidades observadas no esquema mostrado na FIGURA 3.30.

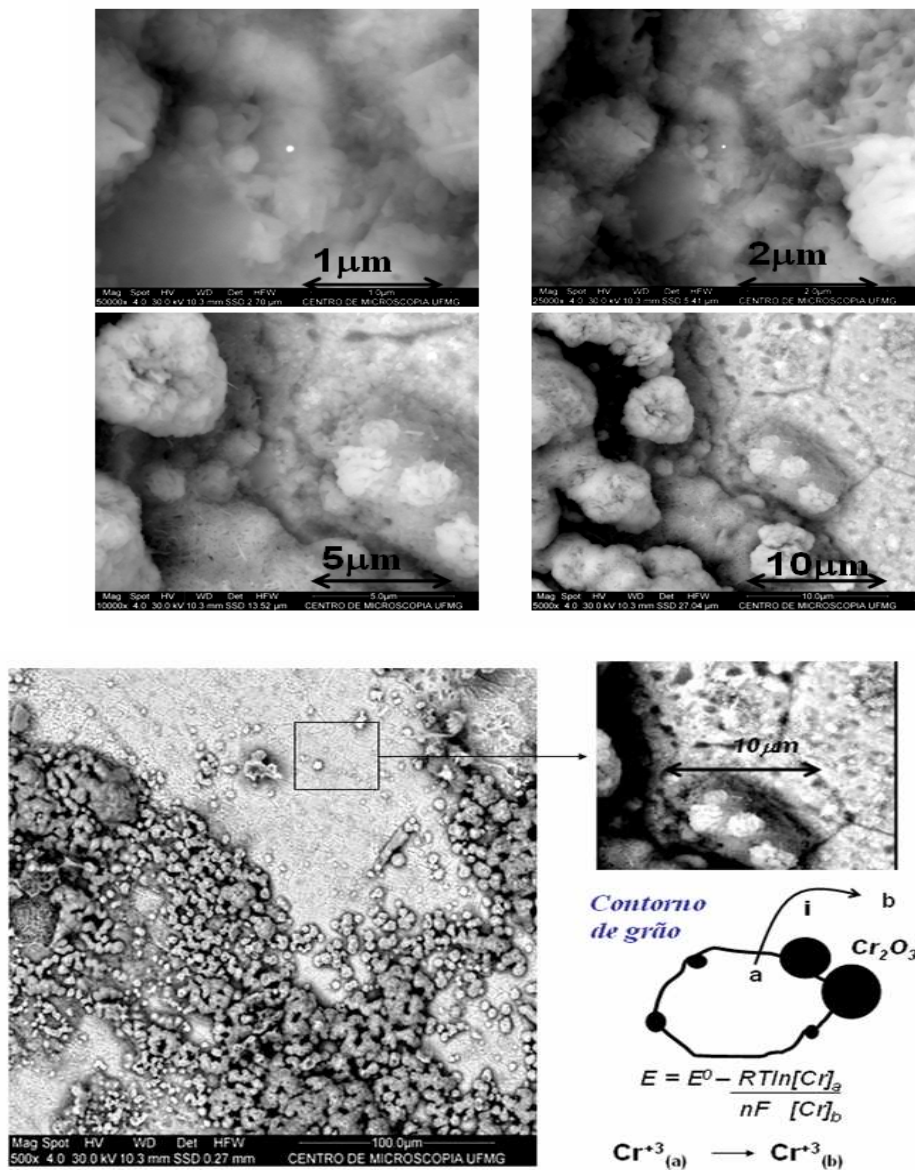


FIGURA 3. 30-Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies da amostra de aço AISI 430 sem recobrimento de cobalto, após 800 horas, em atmosfera de ar a 800 °C. Detalhe da corrosão intragranular.

Por outro lado, na amostra de aço recoberto com cobalto (FIGURA 3.31), não se observa o tipo de corrosão intragranular devido à proteção do filme de óxido de cobalto. Isto evita o processo de sensibilização evitando também a formação do Cr₂O₃ na superfície do aço como será discutido na seção seguinte (BRADY et al., 2006).

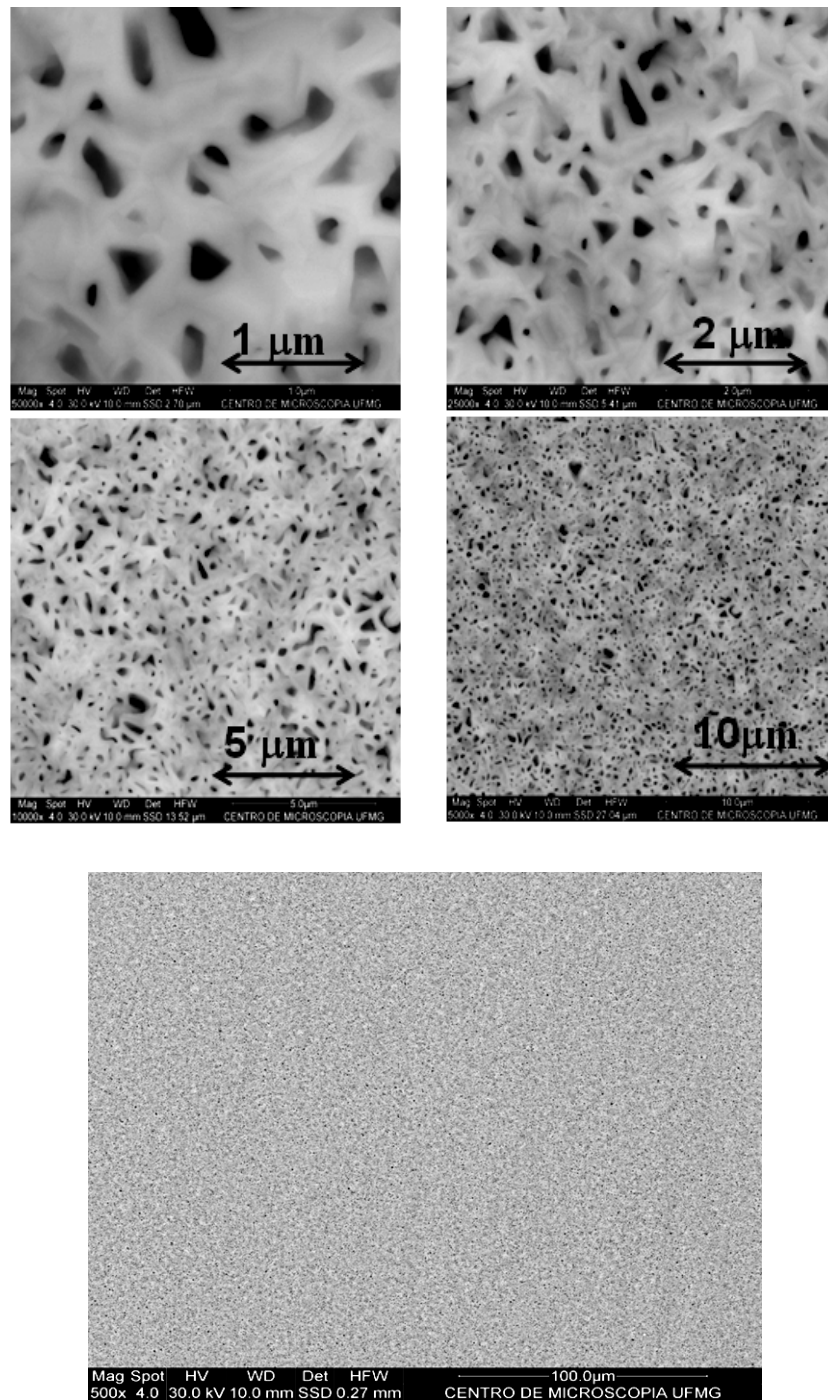
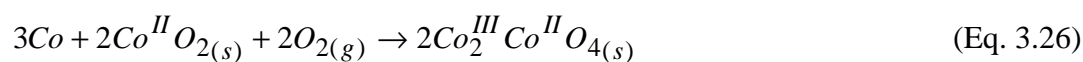


FIGURA 3. 31- Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes ampliações da superfície da amostra de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto após 800 horas em atmosfera de ar a 800 °C.

3.4.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFLECTÂNCIA DIFUSA

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X. Na FIGURA 3.31 são mostrados os difratogramas de raios-X para as regiões das amostras. A amostra de aço AISI 430 apresenta as fases de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 além da fase CrO_2 . As fases Cr_2O_3 e CrO_2 não são desejáveis devido às reações de oxidação destas fases para CrO_3 e sua posterior volatilização (NATESAN et al., 2008). No parte da amostra com cobalto eletrodepositado nota-se a presença das fases Co_3O_4 e CoO . A formação do espinélio Co_3O_4 está representada pelas Eq 3.25 e 3.26 (NIMA et al., 2010). A partir do CoO_2 forma-se o Co_3O_4 .

A camada de cobalto estabiliza o cromo no filme de óxido impedindo a formação do CrO_3 (JUNWEI et al., 2007; NIMA et al., 2010; YANG et al., 2004). Devido a maior estabilidade do Co_3O_4 a sua formação é responsável por uma superfície mais homogênea conforme foi visto no MEV da FIGURA 3.27-b. Além disso, a formação do Co_3O_4 também explica a presença de somente cobalto e oxigênio no medida de EDX (FIGURA 3.29 pág. 107).



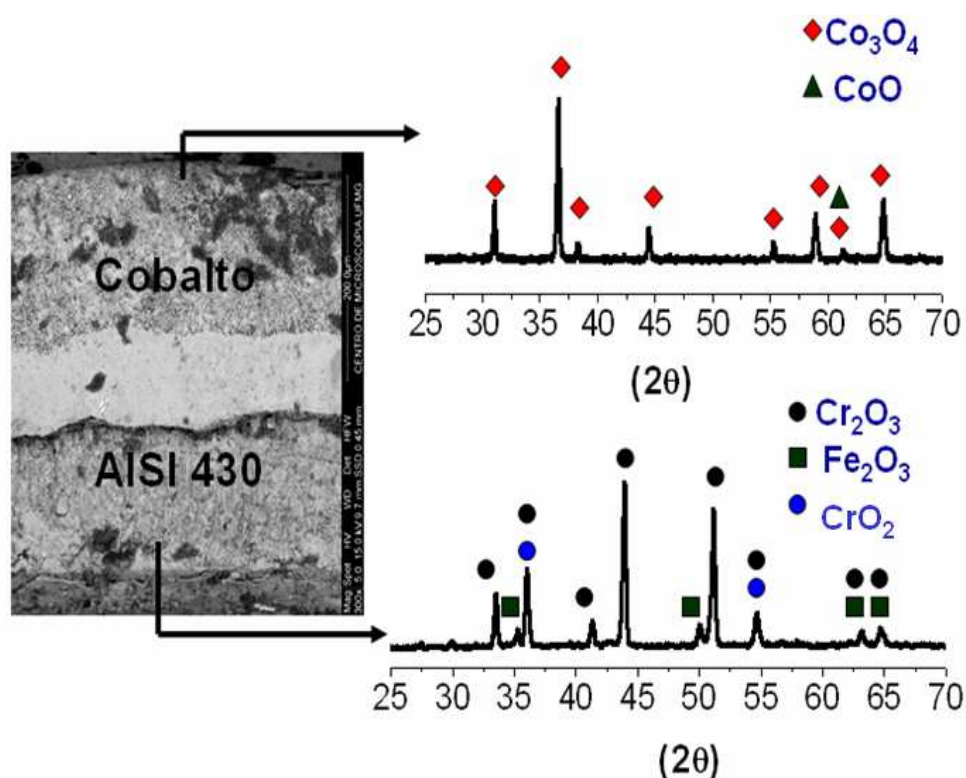


FIGURA 3. 32- Difratomogramas de raios-X do substrato do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto (parte superior) e sem recobrimento (parte inferior) após 800 horas em atmosfera ambiente a 800 °C.

A FIGURA 3.33 mostra a medida de reflectância difusa para as amostras de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto após a oxidação a 800 °C, em atmosfera ambiente, por 800 horas. O aço AISI 430 sem recobrimento parece exibir dois picos de absorção em 350 e 650 cm^{-1} . Uma análise mais detalhada desta medida deve levar em consideração a função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, onde P e S representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento (BARD & FAULKNER, 2001). O termo R_∞ representa a reflectância de uma camada de material totalmente opaca (ou seja, com uma espessura tal que a luz não a atravesse). A função de Kubelka–Munk pode ser expressa na Eq. 3.27 (BARD & FAULKNER, 2001):

$$\frac{P}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (\text{Eq. 3.27})$$

Multiplicando a função de Kubelka–Munk pela energia e elevando ao quadrado temos $(F(R_{\infty})h\nu)^2$. O coeficiente linear da função $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ em função da energia fornece o band-gap (E_g) baseado na expressão $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g)$, onde C_2 corresponde a uma constante previamente determinada (BARD & FAULKNER, 2001). Este resultado está mostrado na FIGURAS 3.34 a e b

Para a amostra com recobrimento de cobalto são observados dois valores de band-gap típicos do Co_3O_4 que são 2.26 eV e 1.48 eV (JAYA et al, 1987). O valor de 2.26 eV é devido a transferência de carga do O^{2-} para os orbitais vazios t_{2g} dos íon Co^{+3} em campo alto (JAYA et al, 1987). O valor de 1.48 eV é devido á transferência de carga do O^{2-} para os íons Co^{+2} . Na amostra recoberta com cobalto é possível identificar um valor de band-gap de 1.07 eV típico do Fe_2O_3 . Na superfície não se identificou a fase CoO pois o valor de band-gap esperado para este composto é em torno de 6,00 eV (YAMAKI et al, 2003).

Na amostra sem recobrimento de cobalto observou-se a presença de dois valores de band-gap. O valor de 1,07 eV aparece novamente (Fe_2O_3) e um valor de 0,50 eV. Este último valor é bastante baixo porém não é incomum para compostos como o CrO_2 . O CrO_2 faz parte de um grupo de materiais cerâmicos que possuem ligação condução quase-metálica. Esta propriedade resulta da existência de orbitais eletrônicas do tipo d ou f largas e deslocalizadas estendendo-se por todo o cristal o que confere um baixo valor de Band-Gap e uma alta condutividade (YAMAKI et al, 2003).

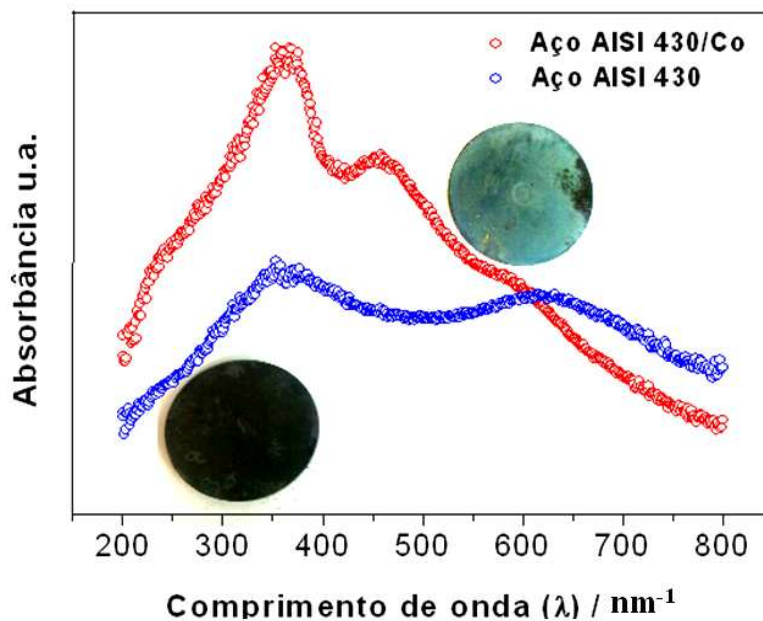


FIGURA 3. 33- Espectro de absorção na região do UV- vis utilizando DRIFT para as amostras de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto, após a oxidação a 800°C , em atmosfera ambiente, por 800 horas.

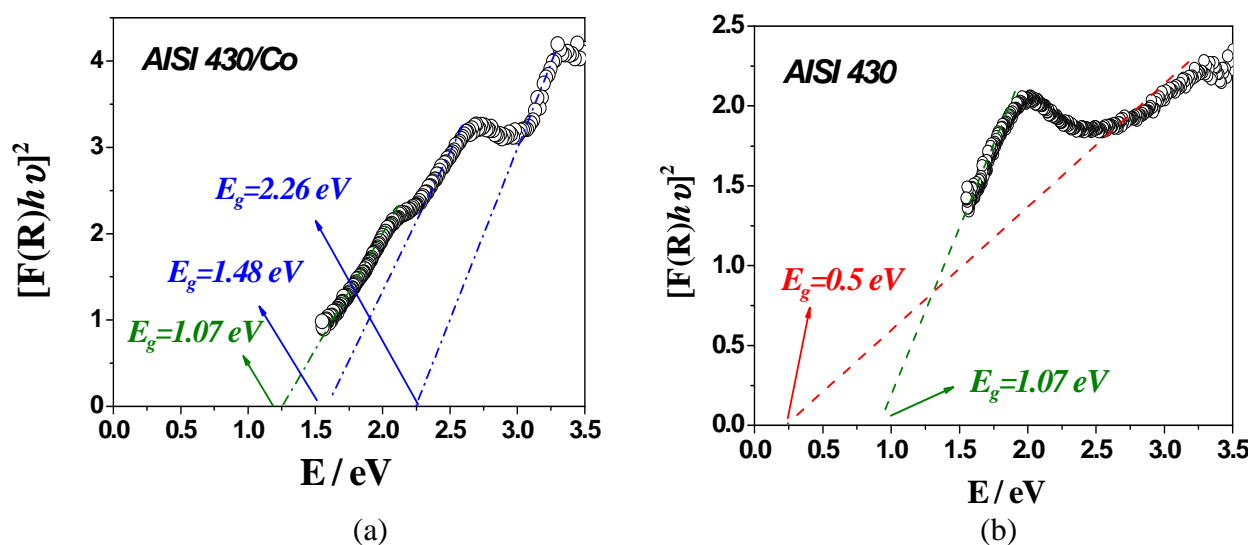


FIGURA 3. 34–Representação da função $(F(R_{\infty})hv)^2$ em função da energia (hv) para as amostras de aço AISI 430 (a) com e (b) sem recobrimento de cobalto, após a oxidação a 800°C , em atmosfera ambiente, por 800 horas.

3.4.3- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) EM MEIO ALCALINO

As amostras de aço AISI 430, com e sem cobertura de cobalto, após a oxidação a 800 °C, em atmosfera ambiente, por 800 horas foram caracterizadas com a EIE utilizando um eletrólito composto de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Este meio foi escolhido devido à estabilidade dos filmes de óxido em meio básico e a concentração de 1,0 molL⁻¹ foi utilizada para não limitar o sistema eletroquímico pela sua condutividade (BOCKRIS e REDDY, 1973). Nas FIGURAS 3.35 e 3.36 são mostrados os espectros de impedância eletroquímica para a amostra de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto e sem recobrimento de cobalto após 800 horas a 800⁰C, respectivamente.

Para a amostra com o recobrimento de cobalto o circuito mais adequado foi o R(RQ)(RQ), que está graficamente representado na FIGURA 3.35. Foi possível identificar pelo menos duas interfaces eletroquímicas (RQ). A primeira interface em alta frequência, pode estar relacionada com um certo grau de porosidade ou região interfacial entre o CoO/Co₃O₄. Entretanto, a resistência devido à difusão nos poros não é esperada em frequências tão altas (BOCKRIS e REDDY, 1973) como mostrado no detalhe da FIGURA 3.34. Assim o semicírculo, em alta frequência, deve estar relacionado com a interface CoO/Co₃O₄. A resistividade do CoO é aproximadamente da ordem de 10⁸ Ohm cm⁻¹ e a resistência de junção é 131 Ohm, logo, a camada de CoO deve ser da ordem de 20 a 30 nm. Isto justifica a dificuldade de encontrá-la na difração de raios-X e na medida de UV-vis utilizando o DRIFT. O segundo semi-círculo está relacionado com a reação de oxidação do filme superficial de Co₃O₄ (Eq. 3.28)



Utilizando o mesmo raciocínio observa-se que o valor de R₂ para a amostra sem recobrimento de cobalto é praticamente a metade se comparado com a amostra com recobrimento. Isto provavelmente se deve à junção elétrica entre dois óxidos mais condutores: Cr₂O₃/Fe₂O₃. Neste caso, os dois apresentam uma resistividade da ordem de 10³ Ohm cm⁻¹ o que justifica o baixo valor de resistência de junção (26 Ohm cm²). O

segundo semi-círculo, como no primeiro caso, está relacionado com a reação de corrosão do filme superficial. Neste caso pode haver uma corrosão mista entre o filme de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 . Considerando as Eq. 3.29 e 3.30, a energia livre de Gibbs indica que a resistência para a corrosão do filme superficial deveria ser maior do que o aço recoberto. Deve-se destacar que o filme na amostra de aço AISI 430 não recoberto apresenta-se heterogêneo deixando falhas, o que expõe o substrato. Neste caso a corrosão do Fe (Eq. 3.31) da liga é o suficiente para justificar o valor de R_2 do aço sem recobrimento em relação ao R_2 do aço com recobrimento. Todos os valores relativos à EIE dos substratos podem ser observados na TABELA 3.7.

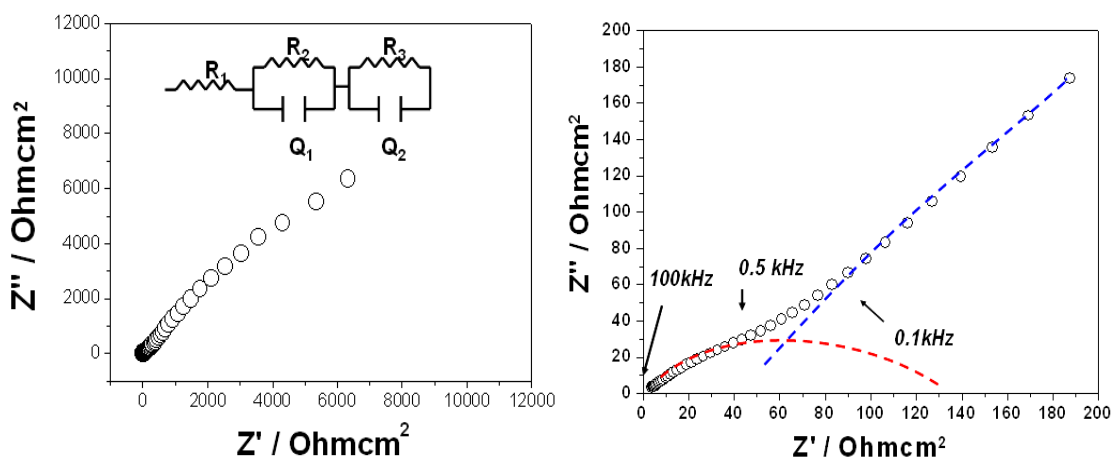
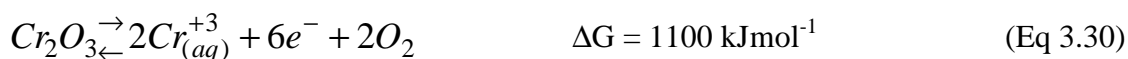


FIGURA 3. 35-Espectro de Impedância Eletroquímica do aço AISI 430 com recobrimento de cobalto após a oxidação, a 800 °C, em atmosfera ambiente, por 800 horas. O eletrólito utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹.

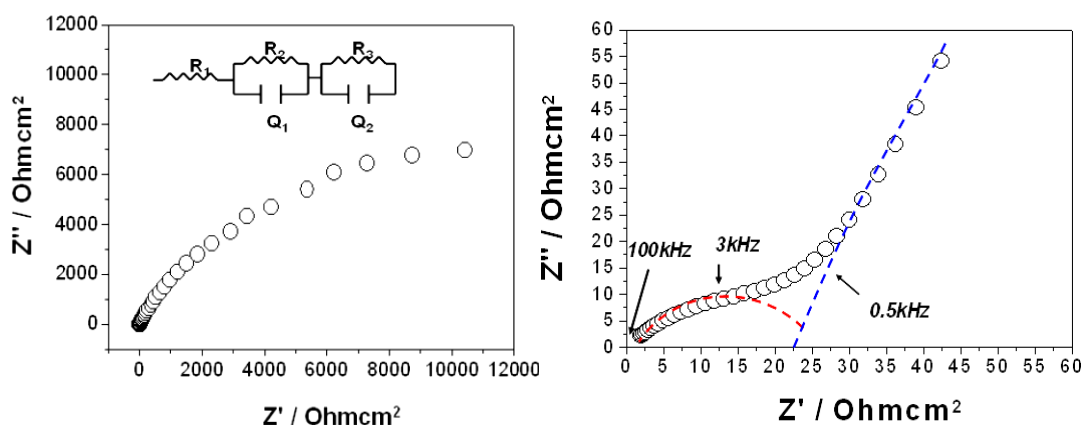


FIGURA 3. 36-Espectro de Impedância Eletroquímica do aço AISI 430 sem recobrimento de cobalto após a oxidação, a 800 °C, em atmosfera ambiente, por 800 horas. O eletrólito utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹.

TABELA 3. 6- Parâmetros de ajuste das medidas dos Espectros de Impedância Eletroquímica do aço AISI . O eletrólito utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹.

	R ₁ /Ohm	R ₂ /Ohm	R ₃ /kOhm	Q ₁ / Fcm ⁻¹	n	Q ₂ / Fcm ⁻¹	n
Sem recobrimento de Co	0,20	26,00	19,72	0,55x10 ⁻³	0,65	2,3x10 ⁻³	0,82
Com recobrimento de Co	0,19	131,0	27,72	1,61x10 ⁻³	0,62	2,3x10 ⁻³	0,84

3.4.4 GANHO DE MASSA E RESISTÊNCIA ESPECÍFICA PELA ÁREA (REA)

As medidas de ganho de massa em alta temperatura são importantes devido à determinação do grau de oxidação do substrato em função do tempo. A resistência específica pela área (REA) também é uma propriedade importante para os interconectores elétricos das PaCOS (seção 1.2). Como mostrado na introdução, o valor para a REA dos interconectores elétricos das PaCOS deve estar abaixo de 0.10 Ohm cm² (YOSHIDA et al. 2006).

Inicialmente, comparando as amostras de aço AISI 430 sem e com o recobrimento de cobalto quanto ao ganho de massa (FIGURA 3.36), nota-se em ambos os casos o

predomínio do tipo de crescimento parabólico ($\Delta m = K' \sqrt{t}$). Entretanto em todo o intervalo observado, a amostra sem o recobrimento apresentou maior ganho de massa se comparado ao aço com recobrimento de cobalto. A constante de crescimento do filme de óxido, K' , foi calculada e seu valor foi de $0.01 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para o aço recoberto e $0.047 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para o aço sem recobrimento. Isto já era esperado, pois a camada de Co_3O_4 formada sobre o aço recoberto é mais homogênea o que impede o processo de sensitização e a difusão do O_2 para o interior do substrato metálico. Este fato mostra que a camada de Co_3O_4 formada na amostra de aço é mais resistente à corrosão se comparada ao aço sem recobrimento de cobalto.

Na FIGURA 3.37 são apresentadas as medidas de REA para o aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ambiente por um período de 1000 horas. Considerando o intervalo até 400 horas, as duas amostras apresentam um comportamento razoável (dentro do limite aceitável para as PaCOS que é $0,10 \text{ Ohm cm}^2$) em relação aos parâmetros de resistência elétrica. A amostra sem recobrimento apresenta um valor de $0,115 \text{ Ohm cm}^2$ enquanto a amostra com recobrimento este valor é de $0,03 \text{ Ohm cm}^2$ (FIGURA 3.37). Entretanto a partir de 400 horas, a amostra sem o recobrimento ultrapassa o valor limite atingindo a marca de $0,40 \text{ Ohm cm}^2$ o que é inaceitável para aplicação como interconector elétrico para as PaCOS. Este efeito deve ser atribuído a falta de contato elétrico superficial. Por outro lado a amostra com recobrimento de cobalto apresenta-se abaixo de $0,10 \text{ Ohm cm}^2$ em todo o intervalo de tempo.

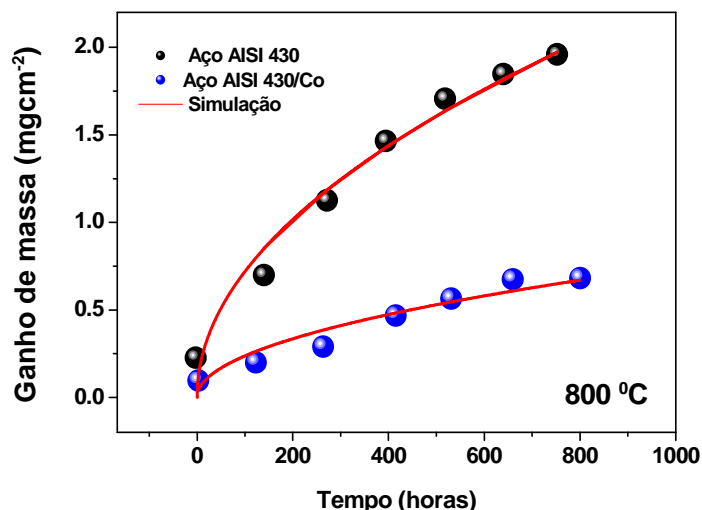


FIGURA 3. 37-Ganho de massa da amostra de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto à 800 °C em atmosfera ambiente por 800 horas.

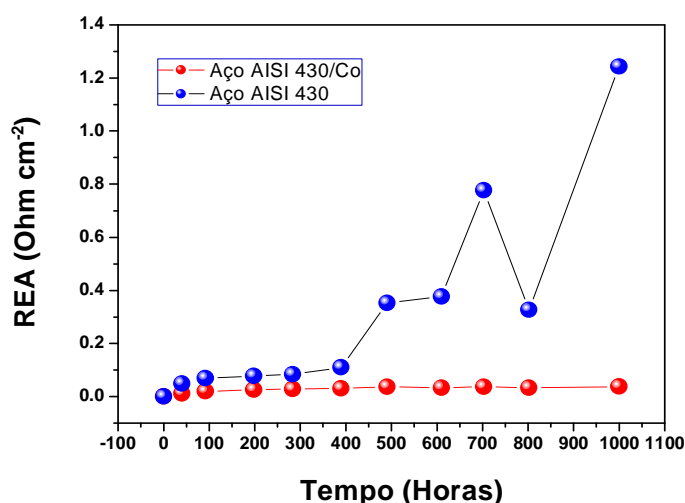


FIGURA 3. 38-Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 sem e com recobrimento de cobalto à 800 °C em atmosfera ambiente por 1000 horas.

Apesar da amostra de aço AISI com o recobrimento se comportar bem nas primeiras 800 horas, o limite de operação para o interconector deve ser 40.000 horas. Simulando o comportamento do aço AISI com recobrimento para 40.000 horas levando-se em consideração o crescimento parabólico (FIGURA 3.39- a) chega-se a um valor maior que 0,10 Ohm cm². Assim, este tratamento superficial ainda não torna o aço AISI 430 um candidato a interconector metálico comercialmente viável para as PaCOS (FIGURA 3.39- b). Este problema pode ser facilmente resolvido com a deposição de um

filme de cobalto mais denso. Isto pode ser conseguido a partir da eletrodeposição galvanostática.

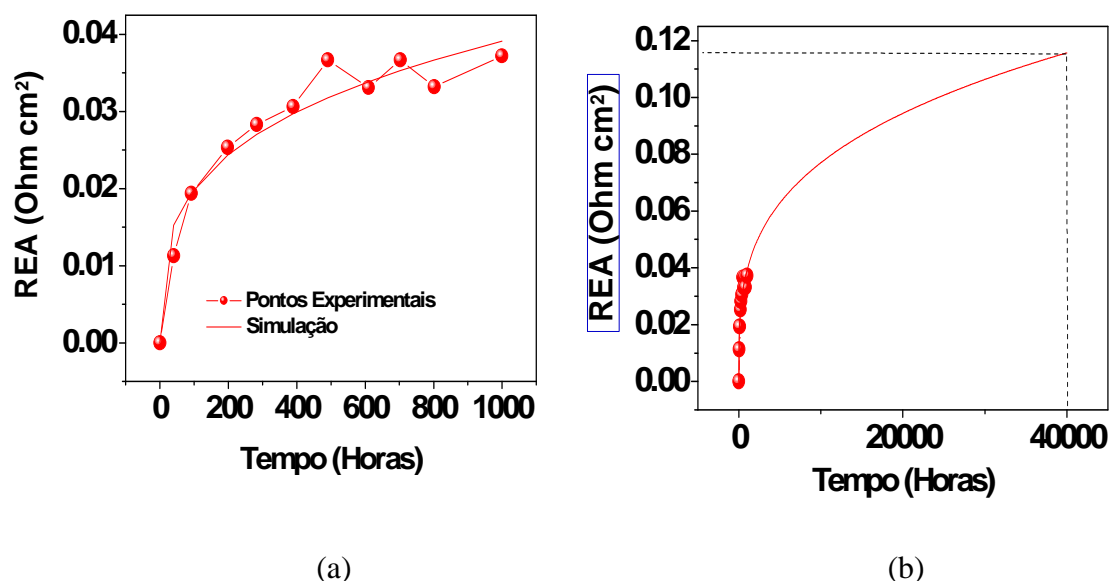


FIGURA 3. 39- Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 sem e com recobrimento de cobalto a 800 °C, em ar, por 1000 horas. (a) Primeiras 1000 horas (b) estimativa de 40,000 horas.

A FIGURA 3.40 mostra uma comparação das imagens de MEV dos eletrodepósitos obtidos pelos métodos potenciostático e galvanostático, ambos realizados em pH = 1,50 utilizando o eletrólito de CoSO₄ 1,0 molL⁻¹. A densidade de corrente utilizada foi de -60 mA cm⁻² (esta densidade de corrente polariza o eletrodo de trabalho de aço AISI 430 em -1,50 V). Nota-se que eletrodepósito galvanostático produz um filme com uma granulometria ainda menor se comparado ao eletrodepósito potenciostático realizado nas mesmas condições de densidade de carga (35 C cm⁻²). Após a oxidação em atmosfera ambiente a 800 °C por 800 horas também se observa que o eletrodepósito galvanostático possui muito menos porosidade superficial comparando-se ao eletrodepósito potenciostático submetido às mesmas condições. Desta forma a REA para as duas amostras são distintas. A FIGURA 3.41 mostra o resultado da medida de REA para o aço AISI 430 revestido com cobalto obtido galvanostaticamente. Observa-se que, no caso do filme galvanostático, a perspectiva é que a resistência ao final de 40.000 horas corresponde a 0,054 Ohmcm². Isto capacita o aço AISI 430, com cobalto eletrodepositado galvanostaticamente, a ser um interconector para as PaCOS.

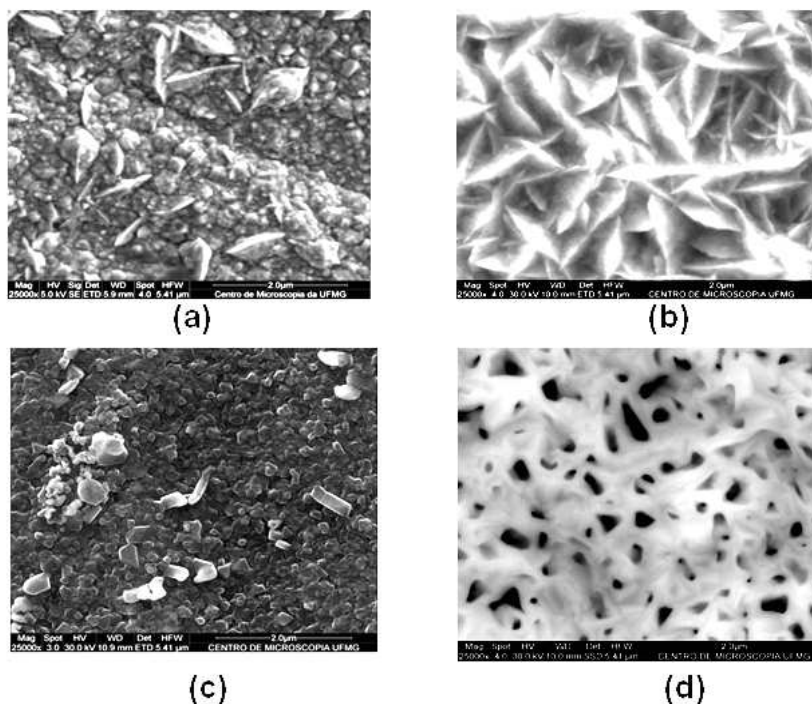


FIGURA 3. 40- MEV das superfícies das amostras de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto obtido pela técnica galvanostática ($i = -100\text{mA cm}^{-2}$)(a) e potenciostática (b). Amostras após 800 horas em atmosfera de atmosfera ambiente a 800°C onde (c) corresponde ao cobalto galvanostático e (d) potenciostático.

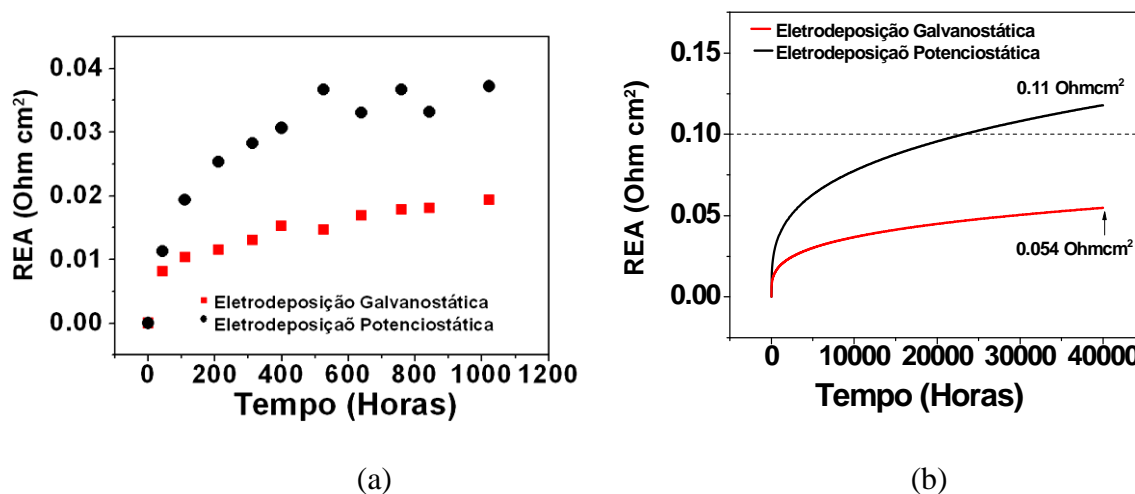


FIGURA 3. 41 - Resistência elétrica pela área (REA) das amostras de aço AISI 430 com recobrimento de cobalto galvanostático e potenciostático, a 800°C , em ar, por 1000 horas. (a) Primeiras 1000 horas (b) estimativa de 40,000 horas.

3.5 MEDIDA DE MEIA CÉLULA

Finalmente, de posse do recobrimento otimizado, foi montada uma célula eletroquímica correspondente a uma pastilha de YSZ (definida na pág. 16) coberta com Pt de uma lado e LSCF do outro lado (esquema mostrado na FIGURA 2.9 pág. 67). Os interconectores utilizados foram uma tela de Pt (no lado correspondente a Pt) e uma placa de 2,00 cm² de aço AISI 430 com e sem recobrimento de cobalto. As células são assim descritas Pt/Aço AISI 430/LSCF/YSZ/LSCF/Pt (célula com interconector não recoberto) e Pt/Aço AISI 430/Co/LSCF/YSZ/LSCF/Pt (célula com interconector recoberto com cobalto). A FIGURA 3.42 -a, mostra uma medida de impedância eletroquímica realizada a 800 °C em atmosfera ambiente após 1 hora. Observa-se claramente que a amostra com cobertura de cobalto apresenta uma resistência de polarização menor comparado com a amostra sem o recobrimento. Além disso, na amostra com o recobrimento, o circuito equivalente é R(RQ)(RQ). O semicírculo maior em alta frequência corresponde a junção Co/Co₃O₄ (YANG et al 2007). Analisando quantitativamente, a FIGURA 3.42- b apresenta a resistência de polarização ao longo do tempo para as primeiras 45 horas. Nota-se que em todo o intervalo de tempo, a resistência de polarização para a amostra sem recobrimento é cerca de seis vezes maior se comparado com a amostra recoberta. Este resultado pode ser explicado pelo MEV e EDX das amostras após o ensaio eletroquímico (FIGURA 3.40). A FIGURA 3.40 -b mostra o MEV e o EDX da amostra de aço com recobrimento (a) e sem recobrimento (b) após oxidação, a 800^oC, por 45 horas. Nota-se claramente que a amostra não recoberta apresenta a presença de Cr. O cromo é proveniente da volatilização do CrO₃ (vide seção 1.1.2). Este processo contribui para a diminuição da porosidade bem como a formação de fases isolantes que diminuem a condutividade (JUNWEI et al 2008; YANG et al 2007). Isto resulta em um aumento da resistência de polarização como observado experimentalmente (FIGURA 3.43-b). Por outro lado, na amostra com o recobrimento galvanostático de cobalto, não se observa a presença de cromo (FIGURA 3.43-b). Isto indica que o filme protetor de Co₃O₄ formado é denso o suficiente para impedir a migração do Cr para a superfície da amostra. Isto resulta em um filme de LSCF livre de cromo, facilitando a manutenção de uma baixa e constante resistência de polarização.

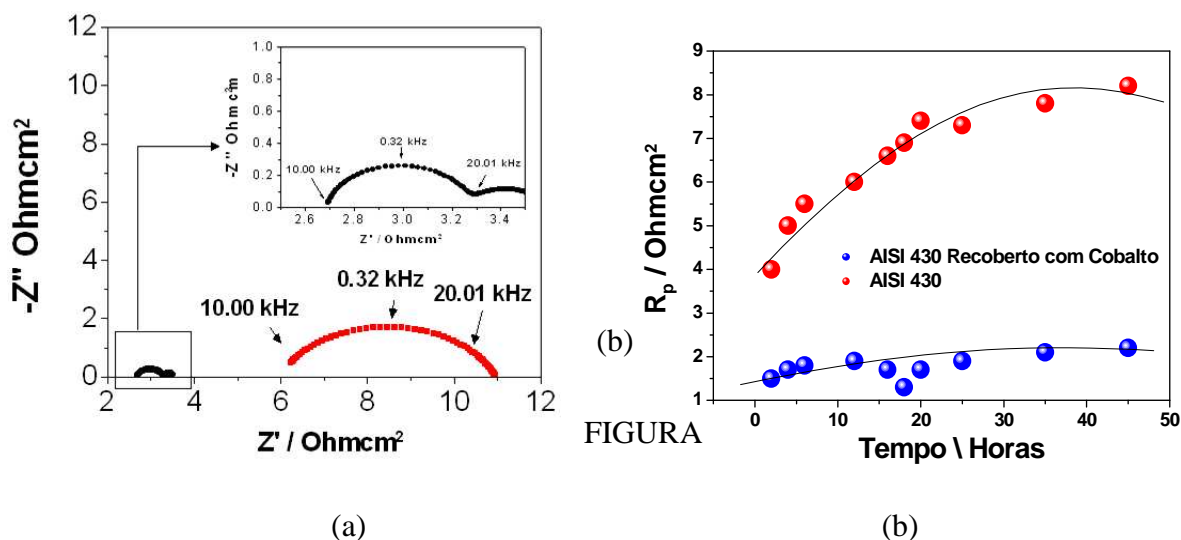


FIGURA 3. 42 - (a) Espectro de Impedância Eletroquímica da célula Pt/Aço AISI 430/LSCF/YSZ/LSCF/Pt e Pt/Aço AISI 430/Co/LSCF/YSZ/LSCF/Pt, a 800 °C, em ar, após uma hora. (b) Resistência de polarização ao longo do tempo para as primeiras 45 horas.

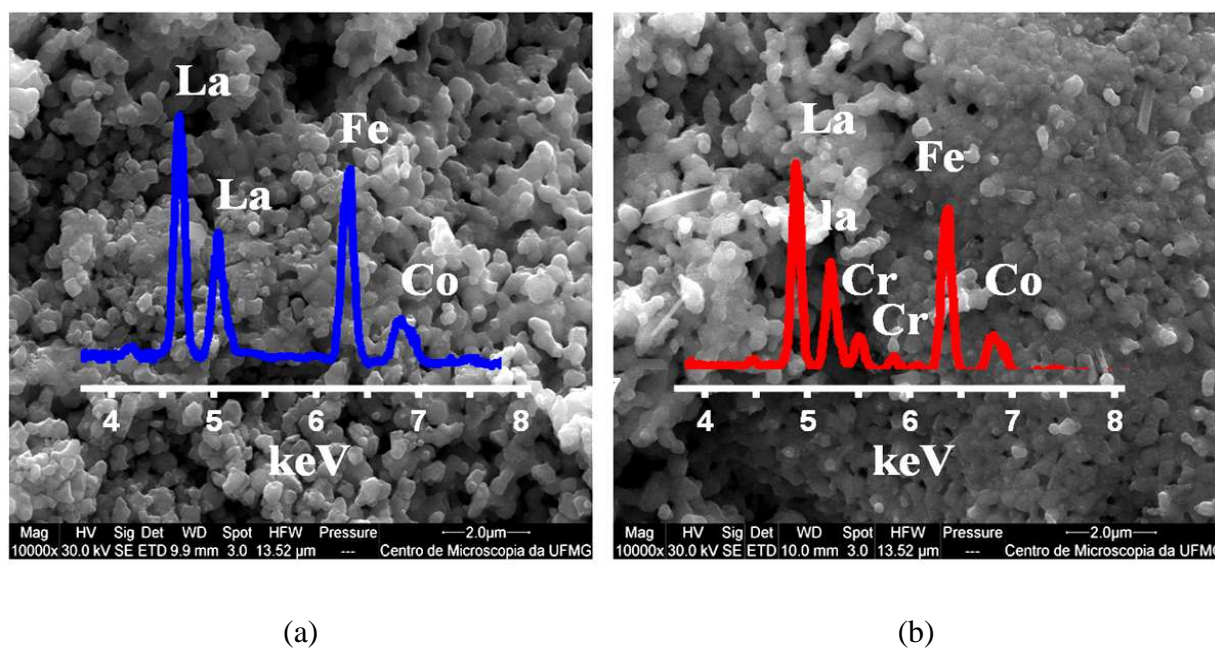


FIGURA 3. 43- Micrografia Eletrônica de Varredura e Energia dispersiva de raios-X (EDX) das superfícies do LSCF em contato com o aço AISI 430 com recobrimento de cobalto (a) e sem recobrimento de cobalto (b) Amostras após 45 horas, em atmosfera de ar, a 800 °C.

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

I- Característica do catodo exaurido das pilhas de íon-Li

A composição química dos catodos exauridos das pilhas de íon-Li encontrada a partir das medidas de difração de raios- X, juntamente com a análise de Rietveld, foi basicamente 90% de LiCoO_2 e 10 % de Co_3O_4 . Na determinação do raio hidrodinâmico do catodo observou-se que um grupo de partículas com dimensão de 100 nm e outro grupo mais disperso variava entre 200 a 800 nm. O ponto isoelétrico do catodo esta em torno de $\text{pH} = 3,00$. Isto denota um excesso de partículas negativas na superfície do pó.

II- Eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430

Na TABELA 4.1 é mostrado um resumo das propriedades do eletrodeposito de cobalto obtidas neste trabalho a partir de uma solução de CoSO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes valores de pH . Embora a eficiência da eletrodeposição seja menor em $\text{pH} = 1,50$, esta condição de pH exhibe vantagens cruciais para a sua escolha como pH de eletrodeposição de cobalto para a aplicação como camada protetora do aço AISI 430. O cobalto obtido em $\text{pH} = 1,50$ é mais regular (morfologia mais compacta) o que deve garantir uma proteção mais efetiva. Além disso, em $\text{pH} = 1,50$ é obtido uma mistura de fases (fcc e hcp). Esta mistura é importante, pois a fase hcp possui um coeficiente de dilatação térmica linear de $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ enquanto a fase fcc tem um valor de $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

TABELA 4. 1-Resumo dos parâmetros obtidos para cobalto eletrodepositado em $\text{pH} = 1,50$ e $\text{pH} = 6,00$.

	Morfologia	Nucleação	Eficiência máxima	Estrutura cristalina	Energia de ativação	Variação de entropia
pH = 1,50	Regular	Instantânea	77%	hcp + fcc	$17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	$46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
pH = 6,00	Irregular	Progressiva	95%	hcp	$9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

III- Oxidação do aço AISI 430 com e sem cobalto a 800⁰C em atmosfera de ar

A densidade de carga (q) igual a 35,0 C cm⁻² foi a densidade de carga limite utilizada na eletrodeposição de cobalto sobre o aço AISI 430. Acima deste valor a superfície do aço com o recobrimento apresentou grandes descamações quando submetida às condições do catodo das PaCOS. A espessura aproximada do depósito de cobalto sobre o aço AISI 430 foi de 1µm. Na amostra de aço AISI submetido a 800⁰C com recobrimento de cobalto o filme de óxido formado sobre a superfície é constituído basicamente de Co₃O₄. Por outro lado, no aço sem o recobrimento de cobalto a composição do filme de óxido é basicamente de Cr₂O₃ e Fe₂O₃. A camada de óxido de cobalto(Co₃O₄) estabiliza o cromo no filme de óxido impedindo a formação do CrO₃. Considerando o intervalo até 400 horas, as duas amostras apresentam uma REA abaixo do limite permitido para os interconectores elétricos das PaCOS. A amostra sem recobrimento apresenta um valor de 0,115 Ohm cm² enquanto a amostra com recobrimento este valor é de 0,03 Ohm cm². A partir de 400 horas, a amostra sem o recobrimento ultrapassa o valor limite atingindo a marca de 0,40 Ohm cm². Observa-se que no caso do filme galvanostático de cobalto a perspectiva é que a resistência ao final de 40,000 horas seja 0,054 Ohm cm².

IV- Teste do interconector AISI 430 com recobrimento de cobalto em um protótipo de PaCOS com catodo de La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ (LSCF)

No teste realizado com a amostra de aço AISI sem cobertura de cobalto, presença de Cr foi detectada sobre o LSCF. Este cromo é proveniente da volatilização do CrO₃. Este processo contribui para a diminuição da porosidade bem como a formação de fases isolantes que diminuem a condutividade. Isto resulta em um aumento da resistência de polarização como observado experimentalmente. Na amostra com o recobrimento galvanostático de cobalto, não se observa o sinal referente ao Cr sobre o LSCF. Isto indica que o filme protetor de Co₃O₄ formado é denso o suficiente para evitar a migração do Cr impedindo assim a formação do CrO₃. Isto resulta em um filme de LSCF livre de cromo e com a integridade elétrica o que facilita a manutenção de uma baixa e constante resistência de polarização.

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

Em suma, com esta tese, conclui-se que o aço AISI 430 recoberto com cobalto eletrodepositado galvanostaticamente é um ótimo candidato para ser interconector elétrico para pilhas a combustível de óxido sólido que funcionam a 800 °C.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-ALENCAR M, “Eficiência teórica de pilhas a combustível do tipo PaCOS ” **Revista Matéria**, (12): 102, 2007.

-ANNETTE N.H.B, MONICA B, GARCIA G.A, SØREN L, SOMERS M. A. J, “Oxidation of Fe–22Cr Coated with Co_3O_4 : Microstructure Evolution and the Effect of Growth Stresses” **Oxidation of Metals**, (68): 23, 2007.

-BARD, A.J & FAULKNER L.R, **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**. New York, J. Wiley & Sons, 2001. cap. 1,3,4,6 e 12.

-BERNARDES M.A, ESPINOSA R.C.D, TENORIO S.J.A, “Recycling of batteries: a review of current processes and technologies”. **Journal of Power Sources**, (130): 291, 2004.

-BRADY M. P, PINT B. A, LU Z. G, ZHU J. H, MILLIKEN C. E, KREIDLER E. D, MILLER L, ARMSTRONG T. R, WALKER L. R, “ Comparison of Oxidation Behavior and Electrical Properties of Doped NiO- and Cr_2O_3 -Forming Alloys for Solid-Oxide, Fuel-Cell Metallic Interconnects”, **Oxidation of Metals**, (65): 237, 2006.

-BOCKRIS, J.O. & REDDY, A.K.N. **Modern Electrochemistry**. Vol. 2 New York, Plenum Press, 1973. p. 1231.

-BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W.J. “Electrocrystallization nucleation and growth phenomena”. **Electrochimica Acta**, (45): 2559, 2000.

-CABOURO G, CHEVALIER S, PICCARDO P. “Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: reactivity and electrical property”. **Journal of Power Sources**, (156):39, 2006.

-CAPELA J.M.V, CAPELA M.V, MAGNANI R, “Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica” **Eclética Química**, (28): 63, 2003.

CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-CHU C.L, LEE J, LEE T.H, CHEN, Y. N, “Oxidation behavior of metallic interconnect coated with La–Sr–Mn film by screen painting and plasma sputtering”. **Journal Hydrogen Energy**, (32): 3672, 2007.

-CSA. **Solid Oxide Fuel Cells**. Disponível em <http://www.csa.com.php> Acessado em: 03 de maio 2010 (acessado em março de 2012).

- Cobalt Development Institute, Cobalt news 2012/02. Disponível em <http://www.thecdi.com> (acessado em março de 2012).

-Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução no.341, novembro 3, 2003, Diário Oficial da União (DOU), Brasil, Dezembro 22, 2003.

- Lee C.K. Rhee K.I, “Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries”, **Journal of Power Sources**, 109 : 17, 2002.

-DOH C.H, JIN B.S, LIM J.H, MOON S, “Electrochemical Characteristics of Lithium Transition-Metal Oxide as an Anode Material in a Lithium Secondary Battery”. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 19 (5): 749, 2002.

-DEAKIN M.R. & BUTTRY D.A, "Electrochemical Applications of the Quartz Crystal Microbalance". **Journal of Analytical Chemistry**. 61(20): 1147A, 1989.

-FERGUS J.W, “Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells”. **International Journal of Hydrogen Energy** : (32), 3664, 2007.

-FLORIO D. Z, VARELA A. J, FONSECA C. F, ELIANA N. S. M, REGINALDO MUCCILLO R, “Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos” **Quimica Nova**, (30): 1339, 2007.

CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FONTANA S, CHEVALIER S, CABOCHE G, “Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: Effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys” **Journal of Power Sources**, (193): 136 (2009).

-FREITAS M.B.J.G, GARCIA E.M, “Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries”. **Journal of Power Sources**, (171): 210, 2007.

- SAMSONOV G.V, The Oxide Handbook, second edition, translated from Russian by K.Johnston, IFI / Plenum Date Company 1982.

-GABE, D.R.; “The role of hydrogen in metal electrodeposition processes”. **Journal of Applied Electrochemical**, (27): 908, 1997.

- GENTIL, V.; Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: ELTC.1987.

-HUANG, W. H; GOPALAN, S.; PAL U.B; BASU, S.N. “Evaluation of electrophoretically deposited $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ spinel coatings on Crofer 22 APU for solid oxide fuel cell interconnects”. **J. Electrochem**: (155), 1161, 2008.

-JANDOVA, J.; VU H.; DVORAK, P. “Treatment of sulphate leach liquors to recover cobalt from waste dusts generated by the glass industry”. **Hydrometallurgy**, (77): 67 2005.

-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.

-JEONG, S.K.; MINORU, I.; YASUTOSHI, I.; TAKESHI A.; ZEMPACHI O. “Recovery of valuable elements from spent Li-batteries”. **Journal of Power Sources**, (175): 540, (2008)

-Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. JCPDS 16-4270; JCPDS 14-6750; JCPDS 73-1701; JCPDS 04-0787; JCPDS 23-0064; JCPDS 04-0836; JCPDS 72-2303.

-JUNWEI, W., “SOFC metallic Interconnect introduction” Dissertação de mestrado, West Virginia University/Mechanical Aerospace Engineering, 2002.

-JUNWEI, W.; JIANG, Y.; JOHNSON C.; LIU, X, “DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application” **Journal of Power Sources**, (177): 376, 2008.

-LORENZ W.J.; STAIKOV G. “2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization - an atomistic view by in situ STM” **Surface Science**, (335): 32, 1995.

-MARC D. G. & HENRY M. E. M Publicado 2007. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. Cambridge, Cambridge University Press, 2007. p102.

-MATSUSHIMA, H.; ISPAS, A.; BUND, A.; PLIETH, W.; FUKUNAKA, Y. “Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films”. **Journal of Solid State Electrochemical**, (11): 737, 2007

-Metal Prices & News on the Internet, <http://www.metalprices.com>, acessado em 12/2010.

-MOSHTEV, R.; JOHNSON, B. ”State of the art of commercial Li ion batteries”. **Journal of Power Sources**, (91): 86, 2000.

-MOUANGA M.; RICQ L.; BERÇOT P. “Electrodeposition and characterization of zinc–cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive” **Surface & Coatings Technology**, (202): 1645, 2008.

-NAKANO, H.; NAKAHARA, K.; KAWANO, S.; OUE, S.; AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H. “Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt”. **Journal of Applied Electrochemistry**, (32): 43, 2002.

CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-NATESAN, K.; ZENG, Z., “ Study of Metallic Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications” Work supported at Nuclear Engineering Division The U.S. Department of Energy March 2009.

-NOEL, M.; SURYANARAYANAN, V. “Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes”. **Journal of Power Sources**, (111): 193, 2002.

-PARDAVÉ, M. P.; SCHARIFKER, B.R.; ARCE, E.M.; ROMO, M. R. “Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition”. **Electrochimica Acta**, (50): 4736, 2005.

-PERLES, C. E. “Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion[®] para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC” **Polímeros** ,(18): 4, 2008.

-RAMOS, J. T., “Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono” Dissertação de mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

-SACKEN, U.; NODWELL, E.; SUNDHER, A.; DAHN, J.R. “Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides”. **Journal of Power Sources**, (54): 240, 1995.

-SANTOS, J.S.; MATOS, R.; STRIXINO, F. T.; PEREIRA, E.C. “*Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid*”. **Electrochimica Acta**, (53): 644, 2007.

- SANTOS, M.C.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, L.A. "Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes anions co-adsorvidos". **Quim. Nova**. 24(4): 465, 2001.

-SCHMID, M.; LUNDGREN, E.; LEONARDELLI, G.; HAMMERSCHMID, A.; STANKA, B.; VARGA, P. “Exchange processes in interlayer diffusion – kinks, corners and the growth mode”. **Applied Physicist A**, (72): 405, 2001.

-SILVA, A. L. da C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006. 635p.

SHAIGAN, N.; QUA, W., DOUGLAS, G. IVEY, W.C. “A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects” **Journal of Power Sources**, (195): 1529 (2010).

-SWAIN, B.; JEONG, J.; LEE, J.; LEE, G.H.; SOHN, J.S. “Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries”. **Journal of Power Sources**, (167): 536, (2007).

-TARÔCO, H. A., ANDRADE, S. T. P., BRANT, M. C., DOMINGUES, R. Z. S E MATENCIO, T. “Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)” **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 5, 1297-1305, 2009.

-TICIANELLI, A.E. & GONZALEZ, R.E. *Eletroquímica Princípios e Aplicações*. 2^a.ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

-VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. “Materiais para Cátodos de Pilhas Secundárias de Lítio”. **Química Nova**, 25 (2): 287, 2002.

-VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R.M. "Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo". **Quim. Nova**. 23(5): 664, 2000.

-VENABLES J. A.; SPILLER G. D. T.; M, HANBUCKEN. “Nucleation and growth of thin films”. **Rep. Prog. Phys.**, (47): 399,1984.

-XIAOHUA D.; PING W.; BATENI M. R; PETRIC A, “Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects” **Journal of Power Sources**,160 (2006) 1225–1229

CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-YAMAKI J, BABA Y, KATAYAMA, N, TAKATSUJI, H, EGASHIRA M.; S. OKADA. “Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode”. **Journal of Power Sources**, (119): 789, 2003.

-YANG Z.G, XIA GG, LI XS, STEVENSON JW. $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **Int J Hydrogen Energy**, (32):3648. 2007.

-YANG ZG. “Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells”. **Int Mater Rev**, (53): 39, 2008.

-ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, TRABANELLI G, Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2852-2865, 2004.

-W .D. Callister.Jr, “**Materials Science and Engineering: An Introduction**”. John Willey & Sons, 2000.