
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO – OESTE

UNICENTRO - PR

**MATERIAIS ELETROATIVOS BASEADOS EM
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL APLICADOS A
ELETROCATÁLISE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CÍCERO VENÂNCIO NUNES JR.

Guarapuava – PR

2013

CÍCERO VENÂNCIO NUNES JR

**MATERIAIS ELETROATIVOS BASEADOS EM
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL APLICADOS A
ELETROCATÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

Guarapuava – PR

2013

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

Nunes Jr, Cícero Venâncio
N972m Materiais eletroativos baseados em hidróxido de níquel aplicados a
eletrocatalise / Cícero Venâncio Nunes Jr. -- Guarapuava, 2013
xiv, 82 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química
Aplicada, 2013

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Hebert Winnischofer, Fábio Luiz Melquiades

Bibliografia

1. Materiais eletroativos. 2. Hidróxido de níquel. 3. Eletrocatalise. I. Título.
II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada .

CDD 542

“Thomas Edison bateu o recorde de 1.093 patentes de invenções originais durante a sua vida(...) Qual era o segredo do sucesso de Edison? Ele explicou que era jamais desistir até ser vitorioso no seu intento.

“Não desistir – esse é o único caminho”.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu Orientador e Professor Doutor Fauze Jacó Anaissi grande incentivador da ciência, por mostrar diferentes pontos de vista dentro da Química, pela orientação desde à graduação, pela atenção, calma e amizade.

Ao Professor Doutor Mauro Chierici Lopes e Professor Doutor Fabio Luiz Melquiades pela participação na banca de qualificação e pelas sugestões para o aperfeiçoamento desse trabalho.

À professora Eryza G. de Castro, pela amizade, incentivo, paciência e dedicação.

Aos Profs. Drs. Koiti Araki e Marcelo M. Tusi, pela contribuição com discussões proveitosas.

Ao técnico Alceu Totti pelas medidas de Fluorescência de raios X por dispersão em energia na USP, no laboratório de Química Supramolecular.

Ao laboratório de equipamentos multiusuários da UEPG pelas medidas de espectroscopia Raman.

Um agradecimento especial para meu amigo Marins, pelos conselhos, incentivo e companheirismo.

À minha namorada Andressa por toda ajuda, paciência e amor.

Aos meus pais, Cícero e Rosihane e irmão Robson por todo apoio, carinho, paciência e incentivo.

Aos colegas do LabMat: Filipão, Marcião, Marilze, Juan, Andréia, Cristiane, Franciely, Karine, Mariane, Priscila, Tamara, Janaina, Marcelo, Giancarlo, Gustavo ao Prof. Rafael e Prof. Toshio por toda ajuda, amizade e por proporcionarem bons momentos de descontração, discussões científicas e não científicas.

Aos professores e funcionários da graduação e pós-graduação do departamento de Química, principal estrutura.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPITULO 1 – Introdução e Objetivos.....	1
INTRODUÇÃO	2
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL.....	2
Hidróxido de níquel e aditivos: Melhora na Performace Eletroquímica	5
Hidróxido de níquel utilizado em célula a combustível.....	7
Argilas	9
Processo sol-gel.....	11
OBJETIVOS.....	16
Objetivos gerais	16
Objetivos específicos	16
CAPITULO 2 – Parte Experimental	17
EXPERIMENTAL.....	18
SÍNTESES	18
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS.....	21
CAPITULO 3 – MATERIAL MISTO ARGILA BENTONITA/HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (BNi).....	23
MATERIAIS MISTO ARGILA BENTONITA/Ni(OH) ₂ (BNi).....	24
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO BNi	24
Comportamento térmico do BNi – (TG/DTA).....	27
Comportamento eletroquímico	31
<i>Comportamento eletroquímico dos polimorfos do Ni(OH)₂</i>	32
CONCLUSÕES PARCIAIS.....	45
CAPITULO 4 – OXIDOS-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Ni/Co.....	46
OXIDOS-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiCo(OH) ₂	47
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	47
CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCOPICA	50

Análise Térmica Simultânea - TG/DTA	55
Comportamento eletroquímico	57
CONCLUSÕES PARCIAIS	61
CAPITULO 5 - APLICAÇÕES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS	62
Hidróxido de Níquel utilizado na eletrocatalise de alcoóis para a célula a combustível	63
Experimental.....	63
Voltametria Cíclica e Cronoamperometria.....	63
Resultados e Discussões	63
CONCLUSÕES PARCIAIS	68
CAPITULO 6 – Conclusões, Perspectivas Futuras, Produção Científica e Bibliografia.....	69
CONCLUSÕES	70
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	71
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔE: Diferença entre potencial de pico anódico e catódico

v: Estiramento

δ: Deformação

BNi: Material misto Argila Bentonita/Hidróxido de níquel

BNi – VD: Material misto BNi seco no dessecador

BNi – Lyo: Material misto BNi liofilizado

But: Butanol

Dafc: *Direct Alcohol Fuel Cells*

DRX: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Epa: Potencial de pico anódico

Epc: Potencial de pico catódico

EQM: Eletrodo quimicamente modificado

ERH: Eletrodo de referência de hidrogênio

Gly: Glicerina

HDL: Hidróxido duplo lamelar

Ip: Corrente de pico

Kps: Produto de solubilidade

MECQ: Microbalança de cristal de quartzo

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NiCo: Óxido hidróxido duplo lamelares de α -NiCo(OH)₂

OHD: Óxido hidróxido duplo lamelar

Raman: Espectroscopia Raman

TG/DTA: Análise térmica simultânea

VC: Voltametria cíclica

XRF: Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comportamento eletroquímico do Ni(OH)_2 e NiO(OH) e suas interconversões durante os processos de carga e descarga [11].	2
Figura 2. Voltametria cíclica (VC) do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$: (a) micro-partículas e (b) nanopartículas [29].	5
Figura 3. VC com adição de Co^{+2} em várias proporções [34].	6
Figura 4. (a) Representações esquemáticas das folhas tetraédricas e octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais. (b) Representação esquemática da estrutura da esmectita (argilomineral 2:1) [43].	9
Figura 5. Representação esquemática do intumescimento da argila na presença de água. Adaptado de [49].	10
Figura 6. Estabilização da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, obtida via sol gel, pela incorporação nas argila [26].	11
Figura 7. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização: a) para sistemas coloidais, b) poliméricos [52].	12
Figura 8. Ilustração dos tipos de estruturas de géis: (a) estruturas lamelares da montmorilonita; (b) redes poliméricas covalentes com estruturas desordenadas da poliácridamida; (c) redes poliméricas com domínios cristalinos; (d) géis particulados de sílica [53].	13
Figura 9. Exemplificação das partículas após o processo de evaporação (a) e secagem por liofilização (b). Adaptado de [57;58].	15
Figura 10. a) Materiais mistos após 24hrs do preparo, e b) após 1 semana.	20
Figura 11. DRX do BNi-8 anos(material seco a temperatura ambiente (—) e material liofilizado(—)).	26
Figura 12. Imagens de MEV para o BNi: A e C material seco no dessecador (BNi-VD), B e D material seco no liofilizador (BNi-Lyo).	28
Figura 13. Análise térmica simultânea (TG/DTA) das amostras de BNi-Lyo e BNi-VD em atmosfera de ar comprimido e N_2 .	30
Figura 14. VCs do eletrodo de Pt não modificado em solução aquosa de KOH (1,0 M), 20 ciclos sucessivos na velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).	31

Figura 15. VCs do eletrodo de Pt modificado com a fase β -Ni(OH) ₂ e α -Ni(OH) ₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 50 ciclos sucessivos.....	33
Figura 16. Vcs do eletrodo de Pt modificado com a fase β -Ni(OH) ₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M); eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); em diferentes velocidades de varredura.	33
Figura 17. VCs do eletrodo de Pt modificado com a fase α -Ni(OH) ₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), em diferentes velocidades de varredura.	34
Figura 18. VCs comparativo do eletrodo de Pt modificado com as fases β -Ni(OH) ₂ e α -Ni(OH) ₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M); eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 51° ciclo.....	35
Figura 19. VCs do eletrodo de platina modificado com o BNi em solução aquosa de LiCl (0,5 mol.dm ⁻³), em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).	36
Figura 20. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi em: LiOH, NaOH e KOH todos os eletrólitos em diversas concentrações: 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 mol.dm ⁻³ ; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	37
Figura 21. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi; comportamento eletroquímico após 500 ciclos: (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH, (1mol.dm ⁻³), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	41
Figura 22. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo; eletrólito suporte: KOH (1mol.dm ⁻³). O voltamograma ao fundo representa o 100° ciclo e o voltamograma a frente o 500° ciclo; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	42
Figura 23. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo no eletrólito de KOH (1,0 mol.dm ⁻³), $v = 5, 50, 100$ e 200 mVs^{-1} , eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).	43
Figura 24. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo; eletrólito suporte: KOH (1,0 mol.dm ⁻³); $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl, 3,0 M). VC: (a): 500 ciclos; (b): após 12 horas +1500 ciclos.	44
Figura 25. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi – Lyo; eletrólito suporte: KOH (1,0 mol.dm ⁻³); $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; após 12 horas, 100 primeiros ciclos.	45
Figura 26. DRX do pó do NiCo liofilizado.	49

Figura 27. Espectros de EDXRF (a) e EDS (b) para os diferentes OHD de NiCo indicando a variação de contagem em função da mudança de composição proposta na Tabela 8.	51
Figura 28. Espectros Raman obtidos para as amostras de NiCo em diferentes proporções.	54
Figura 29. Análise térmica simultânea (TG/DTA) das amostras na forma de pó NiCo : (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80.....	56
Figura 30. VCs do eletrodo modificado com os NiCo, em solução aquosa de KOH (1,0 M), $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), 50 ciclos sucessivos.....	58
Figura 31. VCs do eletrodo de Pt modificado com o gel de cobalto, em solução aquosa de KOH (1,0 M), $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), 50 ciclos sucessivos.....	59
Figura 32. Comparativo do 51° VC para os OHD (100, 90/10; 80/20, 60/40) em meio de KOH (1,0 mol.dm ⁻³).....	60
Figura 33. VC dos diversos materiais antes da adição dos alcoóis.....	64
Figura 34. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH (1mol.dm ⁻³), após a adição de METANOL. (b) cronoamperometria nos diferentes eletrocatalisadores.	65
Figura 35. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH (1,0 mol.dm ⁻³), após a adição de ETANOL (b) cronoamperometria dos diferentes eletrocatalisadores.	66
Figura 36. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH (1,0 mol.dm ⁻³), após a adição de GLICEROL. (b) cronoamperometria nos diferentes eletrocatalisadores.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. característica de alguns íons utilizados como aditivo do Ni(OH) ₂ [35]....	7
Tabela 2. Proporções para os diversos materiais preparados.	20
Tabela 3. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.	29
Tabela 4. Valores de ΔEp para os diferentes eletrólitos (Fig. 20) em suas respectivas concentrações.	38
Tabela 5. Valores de ΔEp nos diversos ciclos em solução alcalina LiOH, NaOH e KOH. Velocidade de varredura: 50 mVs ⁻¹	40
Tabela 6. Valores de ΔEp para o 100° e 500° ciclo em solução alcalina de KOH (1mol.dm ⁻³). Velocidade de varredura: 50 mVs ⁻¹	42
Tabela 7. Valores de 2θ e distâncias basais para os planos (003), (101) e (110). 48	
Tabela 8. Porcentagens dos componentes presentes nos NiCos obtidas por EDXRF.	50
Tabela 9. Atribuições para os espectros Raman obtidos para α-Ni(OH) ₂ e com diferentes quantidade de cobalto na forma de pó, λ _(exc) = 514nm.	53
Tabela 10. Valores de ΔEp no 50° ciclo em diferentes proporções de níquel e cobalto em solução alcalina (KOH).	60

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o estudo da estabilidade da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, intercalado na argila bentonita (BNi), material sintetizado em 2004, verificando o seu comportamento estrutural térmico e eletroquímico após esses anos. Por motivos de comparações foi sintetizado outro material com o uso do aditivo cobalto (NiCo) em diversas proporções – 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80.

O BNi é estável na fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ mesmo após esses anos, isso fica claro na sua análise estrutural, térmica e eletroquímica. Para a caracterização o BNi foi seco a temperatura ambiente e por liofilização. Os difratogramas apresentam picos de reflexão característicos do material intercalado na argila. O material liofilizado apresenta maior distância basal no pico de reflexão (001), favorecendo assim um melhor processo difusional entre as espécies envolvidas, isso se evidencia no comportamento eletroquímico do material liofilizado (BNi-Lyo), onde o mesmo apresenta uma maior reversibilidade. Quando comparada sua morfologia, o BNi-Lyo mostra-se mais poroso em relação ao seco a temperatura ambiente.

Os NiCos, em suas diversas proporções, foram estudados e suas composições foram próximas a experimental quando estudadas por EDXRF. O NiCo estabiliza a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e dentre as proporções a que apresenta melhor resposta é o NiCo 60:40, que através do seu difratograma apresenta maior distância basal para o plano de reflexão (003). Verificando o comportamento eletroquímico o cobalto promove o deslocamento redox do hidróxido de níquel para potenciais catódicos fugindo da evolução de oxigênio e se afastando do potencial da fase β .

Ambos materiais mostraram boas respostas na catálise de alcoóis (metanol, etanol e glicerol).

ABSTRACT

This work aimed to study the α - Ni(OH)₂ phase stability, intercalated in bentonite clay (BNi), a material synthesized in 2004, verifying its structural, thermal and electrochemical behavior after these years. On grounds of comparison, other material was synthesized using the additive cobalt (NiCo) in various proportions - 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80.

BNi is stable in the phase α - Ni(OH)₂ even after these years. This is clear in its structural, thermal and electrochemistry analysis. For characterization BNi was dried at room temperature and by freeze drying. The diffractograms show peaks of reflection characteristic of the material interspersed with clay. The lyophilized material has a higher basal spacing in the reflection peak (001), thus favoring a better diffusion process between the involved species. This is evidenced by the lyophilized material behavior (BNi-Lyo), which shows more reversible electrochemical behavior. When its morphology is compared, the BNi-Lyo is more porous compared to the BNi dried at room temperature.

The NiCo, in its various proportions, were studied and their compositions were close to the experimental when studied by EDXRF. The NiCo stabilizes the phase α - Ni(OH)₂. Among the proportions, the one that shows better answer is NiCo 60:40, which through its diffractogram presents greater basal spacing to reflection the plane (003). Checking the electrochemical behavior, cobalt promotes the redox displacement of the nickel hydroxide to potential cathode, fleeing the evolution of oxygen and moving away from the phase β potential.

Both materials showed good responses in the catalysis of alcohols (methanol, ethanol, glycerol).

CAPITULO 1 – Introdução e Objetivos

INTRODUÇÃO

HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

O hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) sempre despertou interesse por parte dos pesquisadores devido a sua versatilidade em aplicações eletroquímicas. Existem trabalhos empregando o seu uso em: baterias [1], dispositivos eletrocromáticos [2], supercapacitores [3;4], eletrocatalisadores na oxidação de alcoóis [5] e sensores de moléculas orgânicas [6].

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pertence a classe de materiais inorgânicos denominados sólidos lamelares [7;8]. De acordo com a ordenação das lamelas, que são distribuídas ao longo do eixo cristalográfico (hkl), o hidróxido de níquel apresenta distintas variedades estruturais (polimorfos), que podem estar no estado reduzido ou oxidado. No estado reduzido, os polimorfos apresentam coloração verde e são denominados $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. As espécies $\gamma\text{-NiOOH}$ e $\beta\text{-NiOOH}$ são as formas no estado oxidado, com coloração marrom escuro. Logo, podem ser usados como dispositivos eletrocromáticos [7;9;10]. Na Figura 1 são apresentados as reações e mudanças estruturais envolvidas no processo redox do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que levam aos diferentes polimorfos. Todas apresentam uma estrutura lamelar característica da brucita e sua estrutura é uma célula unitária hexagonal, com exceção da fase $\gamma\text{-NiOOH}$ que apresenta estrutura romboédrica.

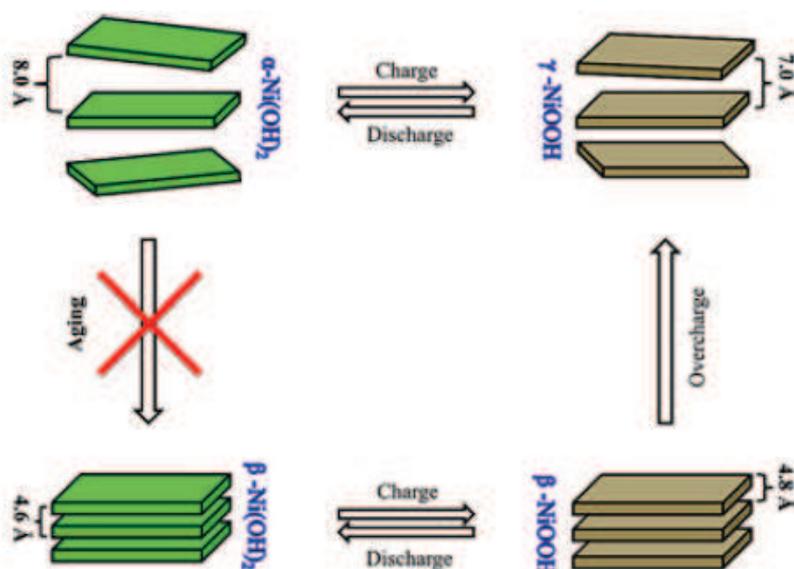


Figura 1. Comportamento eletroquímico do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{NiO}(\text{OH})$ e suas interconversões durante os processos de carga e descarga [11].

A característica de cada polimorfo depende do grau de organização lamelar ao longo do eixo cristalográfico \underline{c} , e suas respectivas distâncias basais. Por exemplo, a fase- β que apresenta sistema cristalino hexagonal, consiste de um empilhamento de lamelas neutras de composição $\text{Ni}(\text{OH})_2$ perfeitamente ordenado ao longo do eixo \underline{c} . A sua estrutura pode ser descrita como hexagonal de empacotamento compacto, possuindo parâmetros da cela unitária $a=b$ 3,126Å e o eixo cristalográfico \underline{c} com distância interlamelar de aproximadamente 4,6 Å. Nesse sistema os íons OH^- formam o arranjo hexagonal, e os íons Ni^{2+} ocupam os interstícios octaédricos, em camadas alternadas [12;13;14].

O α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ possui o sistema cristalino hexagonal formado da mesma maneira que o da fase- β , onde os íons hidroxila formam o arranjo hexagonal e os íons níquel ocupam os interstícios octaédricos. A única diferença é que a fase α apresenta moléculas de água situadas acima ou abaixo de alguns Ni^{2+} ao longo do eixo trigonal. As lamelas são organizadas aleatoriamente ao longo do eixo \underline{c} , dando origem ao que se chama de estrutura tipo turbostrática, caracterizada por grande desorganização das lamelas do eixo cristalográfico \underline{c} .

Esta orientação sem um padrão definido das lamelas é atribuída às moléculas de água em seu interior, unidas por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel e também apresenta espécies aniônicas levando a uma estrutura desordenada com separação interlamelar de 8,05 Å. Os parâmetros de rede para esta estrutura são $a = 3,08$ Å e $c = 8,05$ Å [15;16;17;18]. Dependendo da espécie, bem como o seu tamanho e da suas ligações, ocorre um aumento ou diminuição da distância basal do α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [12].

A fase β - $\text{NiO}(\text{OH})$ é derivada da fase β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresentando um pequeno decréscimo na distância do plano Ni-Ni, os parâmetros de rede para esta célula unitária são $a = 2,81$ Å e $c = 4,84$ Å. Percebe-se um aumento no eixo \underline{c} de 0,2 Å, que se deve ao fato da perda de um próton que aumenta repulsão entre os oxigênios adjacentes das camadas de NiO_2 [16;19].

A fase γ - NiOOH possui moléculas de água intercaladas entre o plano (001) fazendo com que a estrutura tenha um espaçamento interlamelar de aproximadamente 7 Å com parâmetros de rede $a = 2,82$ Å e $c = 20,65$ Å. A fase γ - NiOOH pode ser obtida da β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em concentrações alcalinas e também por sobrecargas de β - NiOOH [19;20], que provoca o fenômeno de “enchimento” dos eletrodos, conhecido como “efeito γ ”, que leva a deterioração do material ativo,

sendo um dos principais problemas apresentados pelas baterias de hidróxido de níquel [7;21].

A conversão da fase β -NiOOH para γ -NiOOH leva a um aumento de volume de aproximadamente 44 % no sentido do eixo cristalográfico c , devido ao fato da fase γ -NiOOH possuir uma distância basal maior que a fase β -NiOOH, causando um grande estresse mecânico ao material devido a esse aumento, o que gera tensões intra e inter-partículas [22;23].

O material classicamente utilizado no processo de carga e descarga elétrica envolve as fases β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH em meio alcalino. Isto porque possui uma capacidade de carga teórica máxima de 289 mAhg⁻¹. Comparativamente a conversão da fase α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH apresenta uma capacidade teórica de até 433 mAhg⁻¹. Logo, o processo α^{II}/γ^{III} apresenta maior capacidade de carga específica, portanto é capaz de transferir maior número de elétrons por unidade de massa [24].

Por ser estável termodinamicamente, o par redox $\beta(II)/\beta(III)$ é o mais utilizado nas baterias comerciais. Porém, o par redox $\alpha(II)/\gamma(III)$ tem melhores propriedades eletroquímicas, maior capacidade de carga, melhor condutividade iônica, e também um maior espaçamento interlamelar que promove uma melhor difusão das espécies se comparada a fase- β , porém não possui estabilidade quando submetida a meio alcalino e a vários processos de carga e descarga, sendo transformado em β -Ni(OH)₂.

Segundo Vidotti e col. [25] o hidróxido de níquel oferece certos inconvenientes, em particular um processo de carga limitado. Os potenciais das reações Ni(OH)₂/NiOOH estão muito próximos da evolução de oxigênio, afetando desta forma, seu desempenho, além da conversão entre fases [26]. Por essas questões, o uso da fase α -Ni(OH)₂ é melhor, pois permite reduzir o potencial de oxidação Ni(OH)₂ em uma região sem a interferência da evolução de oxigênio, tornando a eficiência de carga maior.

Nesse sentido muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no intuito de estabilizar a fase alfa, utilizando diversos aditivos químicos e rotas de síntese que envolve principalmente a nanoestruturação do Ni(OH)₂. Essa rotas vão desde a precipitação direta [27] com bases ou ainda com uréia, até tratamento sonoquímico [28].

Neste contexto, Kiani e col. [29], realizaram um estudo em que desenvolveram uma rota de síntese para obtenção de micro e nanopartículas no intuito de condicionar o potencial redox da fase β -Ni(OH)₂ em potenciais mais catódicos (sem a evolução do oxigênio). E essa rota consiste no método de co-precipitação em que as micro-partículas de β -Ni(OH)₂ foram obtidas pela agitação magnética, enquanto que as nano-partículas foram obtidas por sonicação. Na Figura 2 é mostrado o perfil voltamétrico, comprovando que as partículas no tamanho nano são mais eficientes e não sofrem a influência do potencial da evolução do oxigênio. O tamanho menor, ou maior área superficial das partículas nano proporciona mais possibilidades para as partículas entrarem em contato com o eletrólito suporte, e portanto uma melhor difusão de prótons é alcançada, logo a reação no eletrodo é acelerada, onde o processo de carga e descarga ocorre mais facilmente.

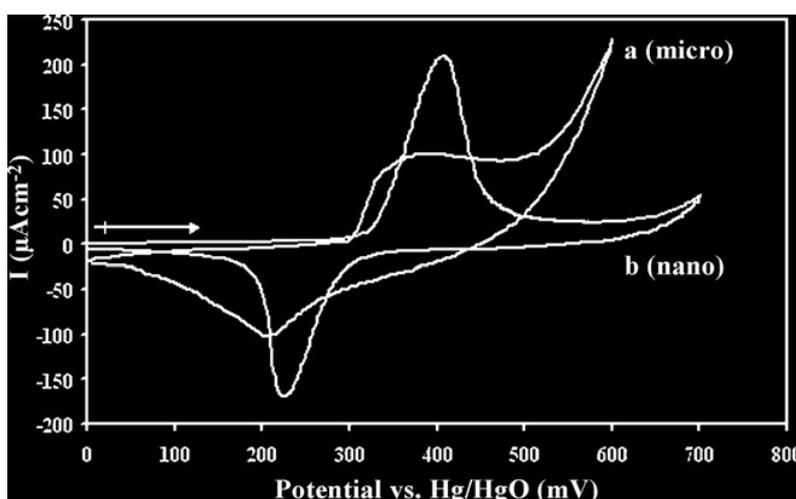


Figura 2. Voltametria cíclica (VC) do β -Ni(OH)₂: (a) micro-partículas e (b) nano-partículas [29].

Hidróxido de níquel e aditivos: Melhora na Performace Eletroquímica

Como conhecido, os processos de carga/descarga do α -Ni(OH)₂ levam a um material com maior capacidade de carga e maior durabilidade. Entretanto essa fase apresenta baixa estabilidade necessitando a incorporação de aditivos. Sabe-se que a conversão da fase alfa para a beta é termodinamicamente favorável, porém o uso de aditivos faz com que essa transformação ocorra em menor velocidade [7].

Muitos estudos foram feitos com a utilização de aditivos no hidróxido de níquel a fim de incorporar íons em sua estrutura [3;11;30;31;32]. Dentre os íons

utilizados para estabilizar a fase- α , destacam-se os relacionados na Tabela 1. Os aditivos podem ser incorporados através de diversos métodos como co-precipitação, co-deposição eletroquímica ou ainda podem ser adicionados diretamente a uma solução do hidróxido.

Zhao e col. [28] incorporaram alumínio a matriz de hidróxido de níquel através da precipitação com uréia. Esse material proporcionou maior estabilidade estrutural na transformação para a fase beta. Também apresentou melhora no desempenho eletroquímico e após 300 ciclos de carga e descarga o material apresentou uma taxa de 10 % de deterioração.

Cordoba Torresi [33] por meio de eletrodeposição catódica adicionou manganês ao hidróxido de níquel levando a um material com pico redox afastado do potencial de evolução do oxigênio na voltametria cíclica, apresentando resultados com eficientes propriedades electrocrômicas.

No trabalho de Hu e col. [34] o hidróxido de níquel com cobalto como aditivo foi sintetizado pelo método de co-precipitação. O hidróxido duplo lamelar (HDL) apresentou boa estabilidade eletroquímica, como pode ser vista na Figura 3, que apresenta o perfil voltamétrico das diversas proporções de cobalto.

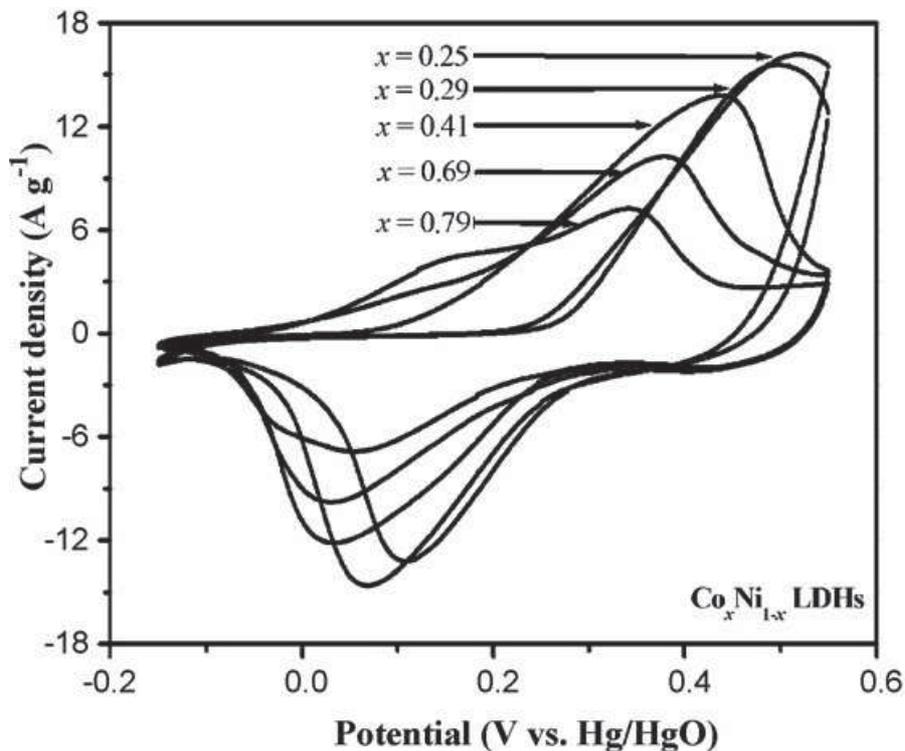


Figura 3. VC com adição de Co^{+2} em várias proporções [34].

Tabela 1. Característica de alguns íons utilizados como aditivo do Ni(OH)₂ [35].

M ⁿ⁺	K _{ps} M(OH) _x	Raio iônico (Å)	Energia de ligação M – O (KJ/mol)	Massa atômica
Ni ²⁺	5,48 x 10 ⁻¹⁶	0,69	382,0± 16,7	58,693
Co ²⁺	5,92 x 10 ⁻¹⁵	0,63	384,5± 13,4	58,933
Al ³⁺	–	0,54	511 ±3	26,980
Mg ²⁺	5,61 x 10 ⁻¹²	0,72	363,2±12,6	24,305
Zn ²⁺	3 x 10 ⁻¹⁷	0,74	159±4	65,390
Cd ²⁺	7,2 x 10 ⁻¹⁵	0,95	235,6±83,7	112,41
Pb ²⁺	1,43 x 10 ⁻²⁰	1,19	381,0± 12,6	207,20
Fe ²⁺	4,87 x 10 ⁻¹⁷	0,61	390,4± 17,2	55,845
Ce ⁺³	–	1,01	795± 8	140,12
Cr ⁺³	–	0,62	461± 9	51,996

Assim, neste trabalho, foi estudado a incorporação de cobalto como aditivo para o α-Ni(OH)₂, bem como a intercalação da argila. Esses materiais foram escolhidos principalmente pelo seu baixo custo. No caso do cobalto algumas características devem ser levadas em consideração, como por exemplo, raio iônico e produto de solubilidade (K_{ps}), já que possuem esses valores semelhantes ao do níquel, podendo gerar um material mais homogêneo.

Hidróxido de níquel utilizado em célula a combustível

Células a combustíveis são dispositivos capazes de converter energia química contidas nas ligações químicas de um combustível diretamente em energia elétrica com baixa ou nenhuma emissão de poluentes. Já podem ser encontradas células a combustível em vários setores como em automóveis, hospitais, estações de tratamento de água e depósito de resíduos que convertem o gás metano em eletricidade [36;37].

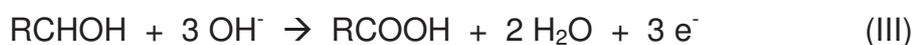
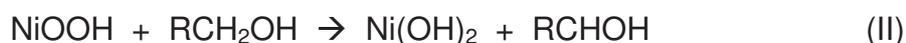
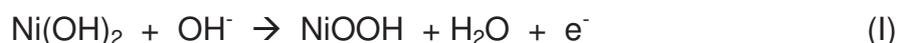
Existem diversos tipos de células a combustível. O estudo contido nesse trabalho visa aplicação em células a combustível que empregam álcool diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* - DAFC). Neste tipo de célula, o álcool é injetado diretamente na célula a combustível, não necessitando

nenhuma modificação ou purificação. Ele é oxidado no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo.

O hidrogênio gerado é utilizado para fornecer energia e, geralmente é empregado como fonte de energia para aparelhos portáteis móveis e estacionários. Porém, existe um grande problema relacionado à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio obtido por outros métodos. Por isso um combustível líquido é utilizado [5]. Alcoóis de baixo peso molecular como, por exemplo, metanol, etanol e etilenoglicol, se apresentam como combustíveis promissores, pois tem baixo custo de obtenção e são de fácil estocagem [38].

Cada tipo de álcool requer um catalisador diferente. Por exemplo, o melhor catalisador para oxidação do metanol são nanopartículas de PtRu suportadas em carbono de alta área superficial, enquanto para o etanol, o melhor eletrocatalisador são nanopartículas de PtSn igualmente suportadas[39]. Pesquisas tentam encontrar novos sistemas catalíticos de baixo custo e com desempenho igual ou superior aos já conhecidos. Neste contexto, vem sendo estudado o uso de hidróxido de níquel para essa função [40]. Sabe-se que o hidróxido de níquel se comporta muito bem em meio básico, da mesma forma que a oxidação de alcoóis neste meio apresenta um aumento da eficiência. Assim, o uso deste tipo de catalisador é promissor, pois trata-se de um material de baixo custo quando comparado aos catalisadores frequentemente utilizados como, por exemplo, Pt, Pt-Rh, Pt-Ru, entre outros [7;40].

Um mecanismo proposto para a oxidação de alcoóis primários utilizando níquel como catalisador segue abaixo:



Na etapa (I) ocorre a oxidação superficial do Ni(OH)_2 para NiOOH , na sequência (II) ocorre a adsorção do álcool na superfície do NiOOH com a remoção do hidrogênio do álcool pelo mesmo, formando novamente o Ni(OH)_2 , o que torna o processo eficiente, já que este volta a ser o reagente da etapa (I). Porém o subproduto formado na etapa (II), um aldeído, sofre oxidação gerando ácido carboxílico (etapa III) [38].

Argilas

O interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua constituição, estrutura e propriedades fundamentais. Elas fazem parte de quase todos os tipos de solos e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais. Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas em vários produtos comerciais, tais como: plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar suas propriedades [41].

De maneira geral, o termo argila significa um material natural, de textura terrosa e de granulação fina que, quando umedecidas com água apresentam plasticidade. As argilas são classificadas em grupos com base nas semelhanças da composição química e na estrutura cristalina. Podem ser classificadas em dois grupos principais: estruturas bilamelares (1:1), na qual apenas uma folha octaédrica de AlO_6 está ligada a uma folha tetraédrica de SiO_4 ; e estruturas trilamelares (2:1), na qual uma folha octaédrica de AlO_6 está entre duas folhas tetraédricas de SiO_4 , na qual pertencem as argila do grupo esmectitas [42]. Na Figura 4 encontra-se a representação esquemática de duas classes dos argilominerais:

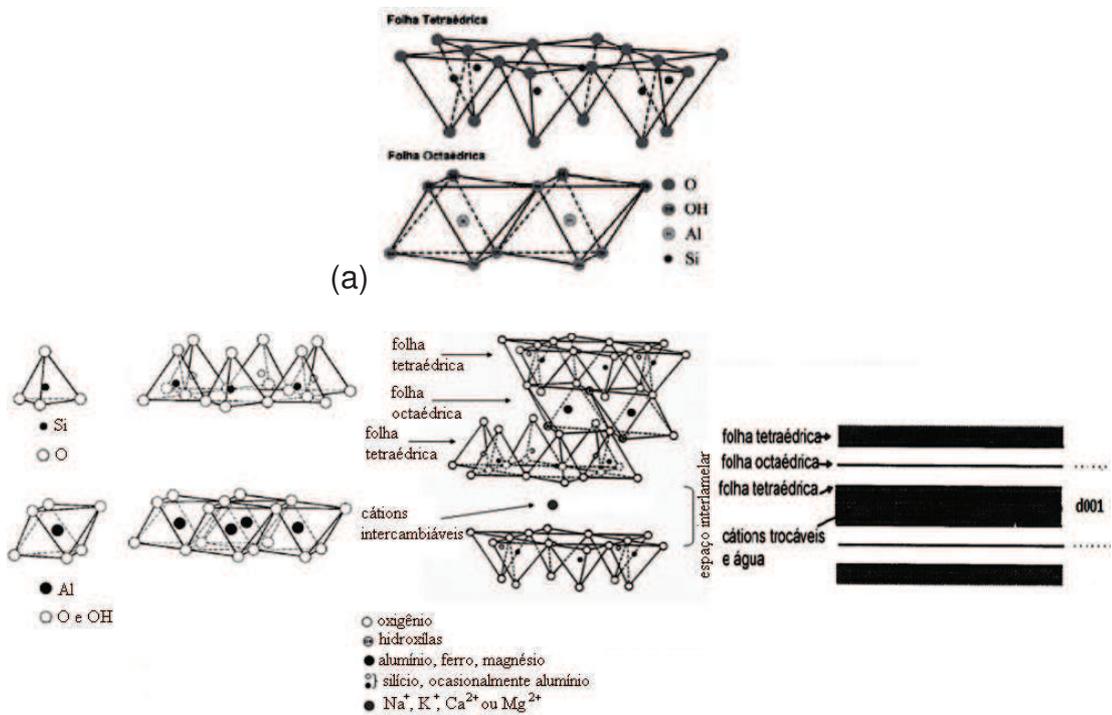


Figura 4. (a) Representações esquemáticas das folhas tetraédricas e octaédricas, unidades estruturais dos argilominerais. (b) Representação esquemática da estrutura da esmectita (argilomineral 2:1) [43].

Argilas esmectitas são dos grupos de materiais argilosos, trilamelares e possuem uma combinação de propriedades de troca catiônica, de intercalação e intumescimento ou expansão lamelar, que são responsáveis pelas grandes diferenças estruturais que existem entre esses minerais. As esmectitas possuem como característica principal o alto poder de intumescimento, aumentando em até 20 vezes o seu volume inicial. Também apresentam alta área superficial (até 800 m²/g) e capacidade de troca catiônica que varia de 80 a 150 meq/100ml de argila [41;44;45]. Esse grupo é composto essencialmente por minerais dos grupos das montmorilonitas de sódio, que são conhecidas por *Bentonita*, cuja fórmula geral é $M^{+}_{0,3}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, onde M^{+} é o cátion trocável [46;47].

A natureza dos cátions pode determinar o comportamento da argila, como por exemplo: se o cátion trocável for o Na^{+} a argila pode expandir e absorver água (Figura 5), enquanto que, se o cátion for Ca^{+2} , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada de modo que estas não se expandem e continuam unidas uma das outras por interação eletrostática [48]. Devido às pequenas dimensões e a existência de carga elétrica em suas partículas, as argilas entram facilmente em suspensão quando em contato com água, formado uma dispersão coloidal [49].

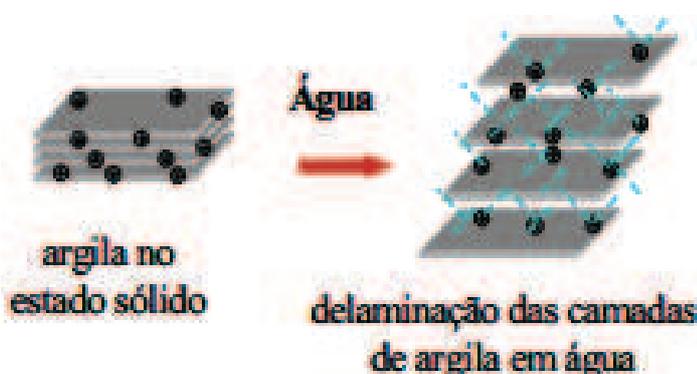


Figura 5. Representação esquemática do intumescimento da argila na presença de água. Adaptado de [49].

Os minerais argilosos formam um grupo de matrizes que têm a capacidade de inserir espécies, daí a denominação de hospedeiros, os quais favorecem a química de intercalação de vários tipos de moléculas. Este processo permite uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e alterar a reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, hóspede e hospedeiro, sendo esta uma maneira efetiva para obtenção de nano-sistemas híbridos. Com

argilominerais de lamela não expansível, apesar dessa classificação, a obtenção de derivados de intercalação já foi realizada com sucesso [50].

O estudo realizado por Rocha e colaboradores [26], incorporou o hidróxido de níquel nas lamelas da argila tornando possível melhorar as propriedades eletroquímicas do hidróxido de níquel, estabilizando a fase alfa, como mostrado na Figura 6, que traz a resposta da microbalança de cristal de quartzo (MECQ) em azul e a linha vermelha o voltamograma da fase alfa estabilizada.

Assim, na preparação de materiais híbridos tem se observado um grande interesse por argilas, pois suas pequenas lamelas com dimensões tipicamente nanométricas possibilitam a formação de nanocompósitos que combinam as vantagens da matriz argilosa com as partículas modificadoras. Desse modo, conforme a funcionalidade do grupo ancorado pode-se alterar a superfície das argilas direcionando a utilização para diversos fins da nova fase formada [51].

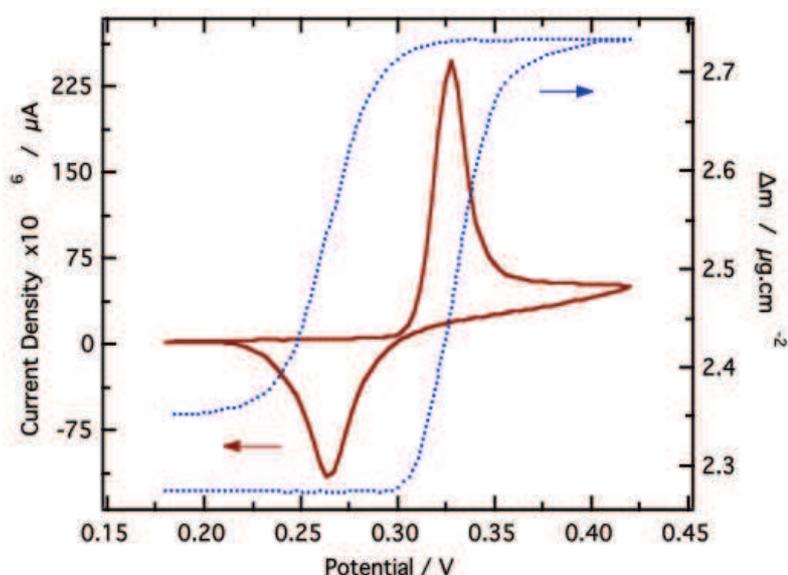


Figura 6. Estabilização da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, obtida via sol gel, pela incorporação nas argila [26].

Processo sol-gel

Um material nanoestruturado é alcançado pela diminuição das dimensões de seus precursores e por isso aumentam sua área superficial fazendo com que apresentem propriedades diferentes dos materiais de partida. Dessa maneira a pesquisa em nanopartículas é bastante abrangente, tornando uma área promissora para o avanço da ciência e tecnologia.

Um processo versátil empregado no preparo de nanopartículas é o processo sol-gel. Essas dispersões coloidais podem ser facilmente adicionadas sobre a superfície de diversos tipos de materiais como platina, carbono vítreo, FTO, etc. formando filmes homogêneos. Portanto, são ideais para preparação de eletrodos quimicamente modificados. O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois num determinado momento ocorre uma transição de um sistema sol para um sistema gel [52], ou seja, o termo sol-gel pode ser compreendido como a formação de uma fase sólida a partir da gelificação da dispersão coloidal.

O sol envolve a formação de uma rede polimérica tridimensional solvatada que leva a solidificação da suspensão coloidal, isto é, ocorre uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estáveis em um fluido. Enquanto que o gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico), onde ocorre à formação de partículas maiores, de dimensões micrométricas, que se deposita no fundo do recipiente pela ação da gravidade, imobilizando a fase líquida nos seus interstícios [53].

Esta técnica apresenta vantagens: síntese a baixa temperatura, síntese de materiais híbrido orgânico-inorgânico, permite o controle da estrutura, porosidade, composição homogênea, pureza, fibras ou filmes finos.

De maneira geral, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 7a) que só ocorre pela alteração apropriada de condições físico-química da suspensão. Mas, a gelatinização também pode ocorrer pela interação entre longas cadeias poliméricas lineares, neste caso os géis poliméricos são preparados a partir de soluções onde promove-se a reações de polimerização (Figura 7b) [53].

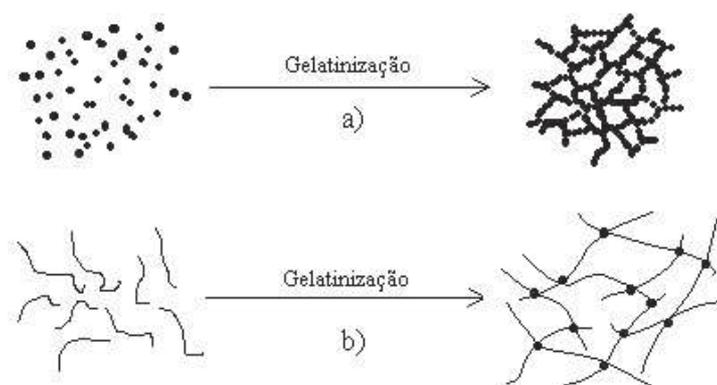


Figura 7. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização: a) para sistemas coloidais, b) poliméricos [52].

Dependendo das características físico-químicas do sol podem-se obter géis com diversos tipos de estruturação (Figura 8). Elas podem ser subdividas em:

- 1– Estruturas lamelares ordenadas.
- 2– Redes poliméricas covalentes de estruturas desordenadas;
- 3– Redes poliméricas formadas através de agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com algumas regiões ordenadas;
- 4– Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas.

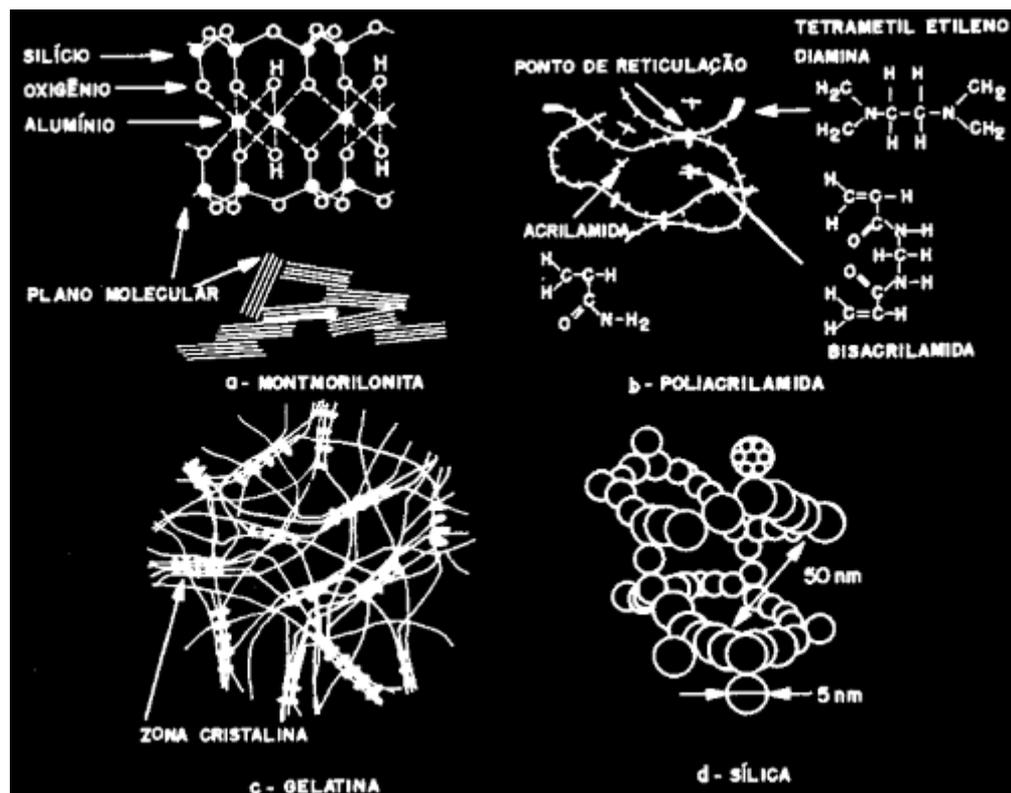


Figura 8. Ilustração dos tipos de estruturas de géis: (a) estruturas lamelares da montmorilonita; (b) redes poliméricas covalentes com estruturas desordenadas da poliacrilamida; (c) redes poliméricas com domínios cristalinos; (d) géis particulados de sílica [53].

Nesse trabalho, a classe estudada é a primeira que compreende a estrutura de camadas lamelares ordenadas, que incluem algumas argilas, como a montmorilonita. Neste caso a estrutura favorece a ordenação, pois a estrutura lamelar paralela às camadas favorece a ordem à longa distância. As forças entre as lamelas podem ser eletrostáticas ou forças de van der Waals [53].

Para que um composto possa ser usado como precursor em um processo sol-gel basta que ele seja solúvel no meio reacional e que seja reativo o suficiente para participar das reações de formação do gel. Vários tipos de precursores são

aplicados no processo sol-gel: sais inorgânicos ou orgânicos, óxidos e hidróxidos, complexos e alcóxidos [54]. A escolha do precursor adequado vai depender de fatores como as propriedades desejadas para um material final, disponibilidade e custo.

Na etapa de secagem do gel que corresponde à eliminação do solvente-líquido intersticial. Nesta etapa, observa-se os seguintes eventos:

- a) Encolhimento progressivo e densificação;
- b) Desenvolvimento de tensão;
- c) Fragmentação;

A quebra durante a etapa da secagem é resultado do encolhimento não uniforme do gel. Dessa forma, as forças de tensão (que dependem do coeficiente de expansão) surgem e conforme ocorre à evaporação do solvente, as camadas superiores do material tornam-se “secas”, conseqüentemente, as forças capilares começam a atuar e os poros começam a esvaziar fazendo com que o líquido escoe das partes inferiores do material para as superiores. Gerando uma estrutura compacta.

Uma maneira de evitar esses eventos durante a secagem é utilizar o processo de liofilização. Esse processo consiste em três etapas de secagens: congelamento, secagem primária e secundária. A finalidade do congelamento dentro do processo consiste na imobilização do produto a ser liofilizado e dessa forma o material permanece no estado sólido durante todo o processo. O material, previamente congelado é desidratado por sublimação seguida pela dessorção, utilizando baixas temperaturas de secagens a pressões reduzidas. Assim a maior parte da água passa do estado sólido para o vapor sem passar pelo estado líquido, preservando assim a estrutura original do produto, obtendo-se ao final do processo, um produto com baixa umidade residual, poroso, de rápida reidratação e organizado (Figura 9). Modificações físico-químicas são inibidas, minimizando a perda de constituintes voláteis ou outra atividade que interfira na preservação da estrutura molecular [55;56].

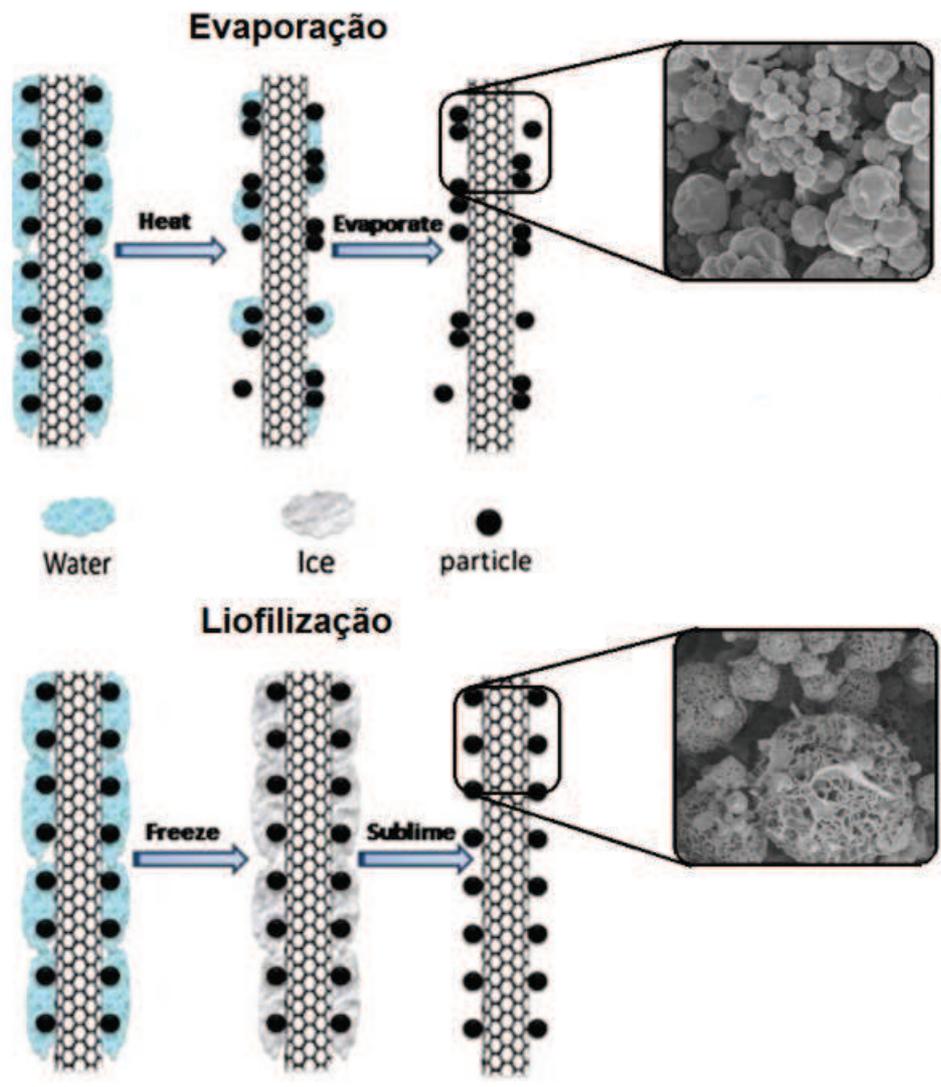


Figura 9. Exemplificação das partículas após o processo de evaporação (a) e secagem por liofilização (b). Adaptado de [57;58]

OBJETIVOS

Objetivos gerais

Realizar um estudo do comportamento eletroquímico e estrutural do material misto de argila bentonita/hidróxido de níquel (II) – BNi, preparado a 8 anos.

Desenvolver uma rota de preparação de óxidos mistos de níquel e cobalto – NiCo. Realizar sua caracterização estrutural e comportamento eletroquímico.

Objetivos específicos

- Verificar diferenças estruturais no material misto BNi, preparado a 8 anos comparando por dois métodos de secagem: evaporação e liofilização.
- Preparar material coloidal pela interação entre as suspensões do gel de hidróxido de cobalto (III) e hidróxido de níquel (II).
- Caracterizar estrutural e morfológicamente dos materiais
- Estudar do comportamento eletroquímico.
- Aplicar os materiais BNi e NiCo em eletroxidação de alcoóis em meio básico.

CAPITULO 2 – Parte Experimental

EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados conforme recebidos, não sendo realizado nenhum procedimento de purificação.

- Hidróxido de Lítio (LiOH.H₂O, Fisher Scientific Company)
- Hidróxido de Sódio (NaOH, 97 %, Perquim)
- Hidróxido de Potássio (KOH, 85,0 %, Reagen)
- n-Butanol (C₄H₁₀O, 99,4 %, Synth)
- Glicerina (C₃H₅(OH)₃), 99,5 %, Vetec)
- Acetato de Níquel (Ni(CH₃COO)₂ 4H₂O, 99,0 %, Merck)
- Acetato de Cobalto (Co(CH₃COO)₂ 4H₂O, 99,0 %, Merck)
- Argila Bentonita (Buntech)
- Álcool metílico (CH₃OH, 99,8 %, Biotec)
- Álcool etílico (C₂H₆O, 99,5 %, Biotec)

SÍNTESES

Preparação do α -Ni(OH)₂

O α -Ni(OH)₂ foi preparado a partir de solução de acetato de níquel em glicerina, conforme metodologia descrita na literatura [59]. Em 100 ml de glicerina são dissolvidos 4 g de Ni(CH₃COO)₂, à qual são adicionados sob agitação 42 ml de KOH (1,0 M) em butanol e 42 ml de butanol (95%). Estes são misturados e depois de 2 a 3 dias o resultado é uma solução verde clara e límpida com precipitado de hidróxido de níquel. O gel de Ni(OH)₂ é então separado do sobrenadante, lavado com água e mantida em repouso por mais 24 horas, para em seguida ser utilizado.

Preparação da Suspensão de Argila Bentonita

A argila bentonita foi utilizada na forma de uma suspensão coloidal (2% m/v) que foi preparada pela dissolução do material em água, sob agitação por 24 horas. A suspensão foi mantida em repouso por uma semana para sua total maturação. No momento da preparação do material híbrido, a suspensão foi agitada e mantida em repouso por 1 hora para sedimentação das partículas maiores.

Preparação dos Nanocompositos BNi

Da suspensão de bentonita em repouso, foi retirada uma alíquota de 20 ml, à qual foi adicionada lentamente e sob agitação constante, a 5 ml do alfa hidróxido de níquel. A mistura foi cuidadosamente decantada para remover as partículas de bentonita e o excesso de hidróxido de níquel. O material gelatinoso foi disperso em água, e separado por decantação. O procedimento foi repetido varias vezes até se obter um sobrenadante límpido e incolor. O material foi mantido em suspensão aquosa, por conveniência, facilitando a preparação de filmes. O material misto argila bentonita e hidróxido de níquel foi denominado BNi.

A suspensão coloidal do gel misto BNi utilizado foi preparado anteriormente dentro do projeto conduzido pela ex-bolsista PIBIC Michele Rocha em 2004, que efetuou todo o trabalho de caracterização estrutural e morfológica [60;61]. Esse material foi novamente avaliado com a intenção de verificar a sua estabilidade após 8 anos, e no intuito de realizar estudos complementares.

Preparação do β -Ni(OH)₂

A síntese da fase β -Ni(OH)₂, foi seguido o método de Cheng e col. [62], com alteração no material de partida, o qual foi substituído, nitrato de níquel por cloreto de níquel. Foi dissolvido NiCl₂ 6H₂O em água ultrapura, com adição de NaOH na relação molar de 4 mol de OH⁻ para 1 mol de Ni²⁺, 7,13g de NiCl₂ 6H₂O, hidróxido de sódio 4,8 g, ambos em 50 mL de água, a mistura recebeu tratamento sonoquímico por 3 minutos, em seguida agitação por mais 6 horas, o gel verde claro foi lavado e armazenado. Para as caracterizações, os géis e sóis foram secos a 70 °C por 24 horas, e armazenados no dessecador.

Óxidos Mistos Ni/Co Em Diferentes Proporções

O gel α -Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ foram preparados pelo método sol-gel de acordo com Rocha *et al.* [60], com a troca do agente precipitante KOH por NaOH, como única modificação no procedimento. Foi utilizado 1 mol de Co⁺²/Ni²⁺ para 2 mol de OH⁻. Em um béquer de 250mL contendo Ni(CH₃COO)₂ 4(H₂O) e Co(CH₃COO)₂ (H₂O) foram adicionados 25 mL de glicerina. O sistema foi deixado sob agitação constante por aproximadamente por 120 min a 60 °C, até completa solubilização dos precursores metálicos. Decorridos esse período de tempo a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, sob

agitação constante, foi adicionado lentamente 25 mL de uma solução de NaOH em butanol (0,7784 mol/L). A agitação foi mantida por 6 horas, sendo em seguida a mistura deixada em repouso por 7 dias. Foram obtidas 6 amostras com diferentes proporções de Ni/Co (Figura 10), e as condições experimentais estão resumidas na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2. Proporções para os diversos materiais preparados.

Relação Ni/Co	Massa de Acetato de Níquel (g)	Massa de acetato de Cobalto (g)	Denominação
90/10	2,1825	0,2424	Ni ₉₀
80/20	1,9544	0,4853	Ni ₈₀
60/40	1,4543	0,9672	Ni ₆₀
50/50	1,2153	1,2561	Ni ₅₀
40/60	0,9733	1,4542	Ni ₄₀
20/80	0,4874	1,9371	Ni ₂₀



Figura 10. a) Materiais mistos após 24hrs do preparo, e b) após 1 semana.

Liofilizador

Os materiais em suspensão aquosa foram congelados a temperatura de aproximadamente -10°C durante 12 horas e após submetidos a liofilização, no aparelho da marca Terroni Equipamentos Científicos modelo Liofilizador de bancada série LD.

Preparação do eletrodo

Foi observado que os materiais NiCo e BNi apresentam estabilidade em solução aquosa, não se dissolvendo ou se decompondo e além disso são aderentes em superfícies vítreas e metálicas. Dessa forma, para a realização da caracterização eletroquímica foi modificado um eletrodo de platina pela deposição direta de alíquotas de $10\mu\text{L}$ dos materiais em suspensão aquosa, seguida da evaporação do solvente com auxílio de um secador, obtendo assim um filme fino dos materiais na superfície do eletrodo.

No caso da modificação com o material liofilizado adicionou-se pequena alíquota do material sobre o eletrodo de platina e $10\mu\text{L}$ de eletrólito suporte. Para que o material ficasse aderido na superfície do eletrodo produzindo um filme fino, foi realizada a evaporação, com auxílio de um secador.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS

Espectroscopia Raman

Para as medidas de espectroscopia molecular Raman foi utilizado o modelo Senterra fabricado pela Bruker, laser verde ($\lambda = 514\text{ nm}$); potência utilizada $10\text{ mW}/30\text{ seg.}$, junto ao laboratório de equipamentos multiusuários da UEPG.

Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento D2 Phaser Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$) velocidade de varredura de $0,05^{\circ}\text{ s}^{-1}$ em 2θ , com rotação de 5 rpm .

Análise Termogravimétrica Simultânea (TG/DTA)

Os resultados de análise térmica simultânea TG/DTA foram obtidos em um equipamento Seiko modelo 3600 em atmosfera de ar e nitrogênio, num fluxo de ar de 200 mL.min⁻¹ e velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a amostra na forma de pó foi condicionada em cadinho de platina.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Elementar por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Para a análise de MEV/EDS foi utilizado pós dos materiais (sem recobrimento metálico) acomodados em um *stub* (placa de estanho e alumínio). O aparelho utilizado foi o Hitachi TM3000.

Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica foi realizada num potenciostato da Metrohm, modelo μ AutoLab, acoplado a uma cela eletroquímica, no arranjo convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um disco de platina (diâmetro de 1,6 mm) modificado com o material misto, um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl-3M) e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (XRF)

A determinação das proporções de níquel e cobalto nas amostras dos α -NiCo(OH)₂ em pó, foram realizadas utilizando-se um equipamento da Shimadzu modelo EDX-720, no laboratório de Química Supramolecular - USP.

CAPITULO 3 – MATERIAL MISTO ARGILA BENTONITA/HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (BNi)

MATERIAIS MISTO ARGILA BENTONITA/Ni(OH)₂ (BNi)

A preparação do material misto ocorreu a partir das suspensões coloidais de bentonita e de hidróxido de níquel. Essa interação ocorre espontaneamente, formando uma fase gelatinosa homogênea. No entanto foi empregado um período de 24 horas para que ocorresse uma interação maior entre as partículas coloidais, e por precaução para atingir a condição de equilíbrio e para os resultados serem reprodutíveis. Após esse período, a mistura foi cuidadosamente decantada e o sobrenadante retirado.

O sólido foi disperso em água, e o procedimento de decantação/lavagem foi repetido várias vezes, até obtenção de um sobrenadante límpido e sem evidências de partículas bentonita ou Ni(OH)₂ coloidal na solução. O material apresenta um aspecto gelatinoso que contrasta com o branco das partículas coloidais de bentonita e com o verde da solução clara e límpida do hidróxido de níquel (II). O material gelatinoso, foi denominado de BNi, óxido misto de bentonita/hidróxido de níquel (II), foi coletado e seco ao ar ou liofilizado, para a caracterização estrutural e morfológica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO BNi

Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O hidróxido de níquel apresenta diferentes polimorfos, porém os principais são a fase alfa e a fase beta. Com relação a essas estruturas, a principal diferença esta relacionada ao empacotamento ordenado ao eixo cristalográfico c_z , para a fase β e desordenado para fase α , sendo que nesse último moléculas de água e ânions como NO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , que fazem parte dos materiais de partida da síntese, podem ocupar os espaços interlamelares aumentando a distância interlamelar na estrutura α -Ni(OH)₂ [26;63]. Outro fator relacionado ao aumento da distância interlamelar, é o fato da utilização de glicerina na síntese,

que pode estar intercalada ou coordenada como um ligante do níquel promovendo aumento interlamelar.

Por apresentarem picos de difração característicos as estruturas podem ser caracterizadas por difração de raios X. A fase α -Ni(OH)₂ apresenta reflexões 2θ em (003), (006), (101), (110), com distância basal média $d_c \approx 8,0 \text{ \AA}$, dependendo da quantidade de água e da natureza do ânion presente na matriz [14;63;64]. Já a fase β , apresenta estrutura hexagonal compacta organizada, com reflexões típicas em 2θ em (001), (100), (101), (102), (110), com picos de difração finos e com intensidade elevada, o parâmetro de rede no eixo c apresenta distância basal média $d_c = 4,6 \text{ \AA}$. O pico com maior intensidade na fase alfa é a reflexão (003) em $2\theta = 8.85^\circ$ e para fase β em 001 ($2\theta = 21,75^\circ$) [14;27;65].

Quando se trata da caracterização estrutural de uma argila, no caso montmorilonita sódica ou bentonita, o pico que é utilizado para fazer as comparações da medida dos espaçamentos basais d é (001), podendo verificar as diferenças entre a argila modificada e a não modificada. Na montmorilonita sódica, o $d_{(001)}$ está em torno de 12 a 14 \AA [66], dependendo da quantidade de água intercalada entre as lamelas na argila, na forma anidra o $d_{(001)}$ é $d \approx 9.8 \text{ \AA}$.

Quando uma molécula ou íon é intercalado entre as lamelas da argila a medida do espaçamento basal aumenta. Uma consideração relatada na literatura está relacionada sobre a água adsorvida nos espaços interlamelares da argila, o que também proporciona separação das camadas e o aparecimento de novos picos [67].

Medidas de difração de raios X foram feitas para as duas amostras do BNi (seco à temperatura ambiente/liofilizado). Na Figura 11 percebe-se que existe diferença nos dois difratogramas. Para o material liofilizado, o pico principal, característico da argila bentonita, é deslocado para menores valores em 2θ , e com isso a distância basal para a amostra tratada dessa maneira é maior, ou seja, o material vai apresentar uma maior distância entre as lamelas e como consequência, deve apresentar um melhor comportamento eletroquímico, pois será facilitado o processo de intercalação/desintercalação das espécies, ou seja, o material eletroativo fica mais exposto entre as camadas da argila facilitando a condução iônica e eletrônica.

Outro fator que pode ser observado é com relação à intensidade dos picos para os difratogramas dos materiais tratados diferentemente, onde o material

seco a temperatura ambiente leva um tempo maior para completar o processo de secagem permitindo que o material se reorganize estruturalmente apresentando maior cristalinidade. Já no caso do material liofilizado os picos apresentam baixa intensidade possuindo uma menor cristalinidade. Esse fato pode ser observado verificando os valores de cristalinidade calculados no *software* DIFFRAC.EVA[®], onde a cristalinidade para o material seco a temperatura ambiente é 67,9% e o liofilizado com 35,3% possuindo um maior amorfismo.

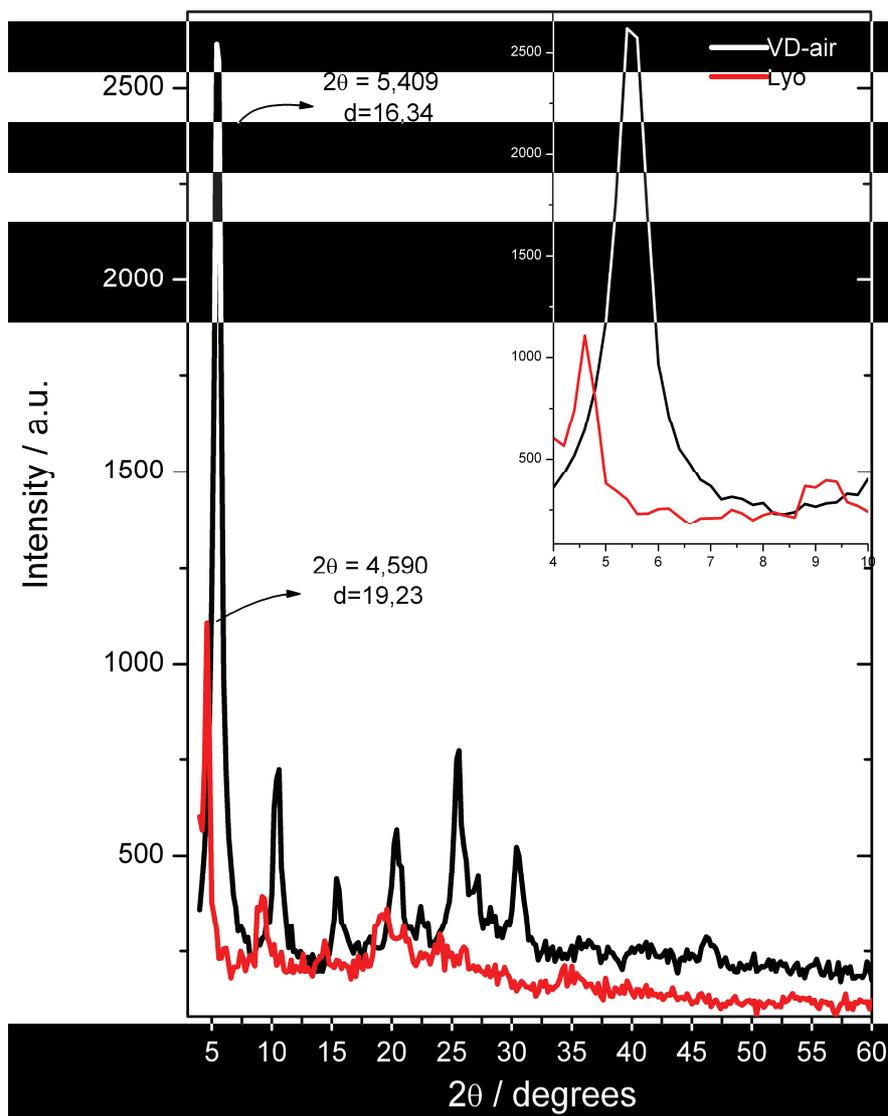


Figura 11. DRX do BNi-8 anos(material seco a temperatura ambiente (—) e material liofilizado(—)).

É interessante destacar que, comparando com os resultados obtidos anteriormente (8 anos atrás) o pico indexado como $d_{(001)}$, característico da argila bentonita, apresenta reflexão em $2\theta = 6,25^\circ$ para um valor de $d_{(001)} = 14,16 \text{ \AA}$, de

acordo com Rocha *et al.* [60]. O mesmo material foi seco no dessecador a temperatura ambiente e também liofilizado. Para o material seco no dessecador as medidas de DRX, apresentam um $d_{(001)} = 16,34 \text{ \AA}$, mostrando que durante os oito anos a argila sofreu intumescimento ou incorporação de mais água. O material liofilizado apresenta reflexão em $2\theta = 4,59^\circ$ e uma distância interlamelar de $d_{(001)} = 19,23 \text{ \AA}$. Uma expansão ainda maior, isso porque o BNi foi congelado, mantendo a estrutura intumescida devido à presença de água, como se estivesse na forma de sol, outro fator do aumento do espaçamento interlamelar basal é o congelamento da água ($T = -7^\circ\text{C}$), que faz aumentar seu volume entre as lamelas aumentando a hidratação do BNi. Mas quando liofilizado a vácuo a água é retirada, mas a estrutura se mantém.

A morfologia dos BNi analisados por MEV, Figura 12, apresenta imagens com diferenças entre as amostras secas a temperatura ambiente e liofilizada, nota-se que embora as imagens estejam na mesma magnitude, a liofilizada parece estar mais agrupada e mais porosa, enquanto a seca a temperatura ambiente, mais compacta, sugerindo partículas de tamanho menor. Isso também é proposto pela largura da meia altura do pico de maior intensidade do DRX, onde a amostra seca a temperatura ambiente apresenta um pico mais largo que a liofilizada.

Comportamento térmico do BNi – (TG/DTA)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade, a decomposição do composto intercalado e também as etapas de desidratação e decomposição da argila e do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ intercalado. O BNi está armazenado na forma de suspensão aquosa e para realizar as medidas comparativas o material foi seco de duas maneiras diferentes; em dessecador a vácuo (VD) e liofilizada (Lyo). As curvas termogravimétricas foram obtidos em atmosfera dinâmica de N_2 e ar comprimido (vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), massa das amostras $\sim 15 \text{ mg}$, razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em cadinho de Pt. Os experimentos foram realizados partindo da temperatura ambiente até 1100°C . Os valores de perda de massa, faixa de temperatura e as devidas atribuições encontram-se na Tabela 3.

A perda de massa nas curvas TG/DTA da Figura 13 e Tabela 3 para BNi-VD_ O_2 com o primeiro evento em 66°C , e variação de $(21 - 113^\circ\text{C})$ (17,1 %), atribuído a perda de água de hidratação e o segundo evento 214°C variação (113

– 293 °C) (40,6 %), atribuído a saída dos solventes butanol e glicerol, e água de hidratação, a curva de DTA mostra que esses dois eventos são endotérmicos.

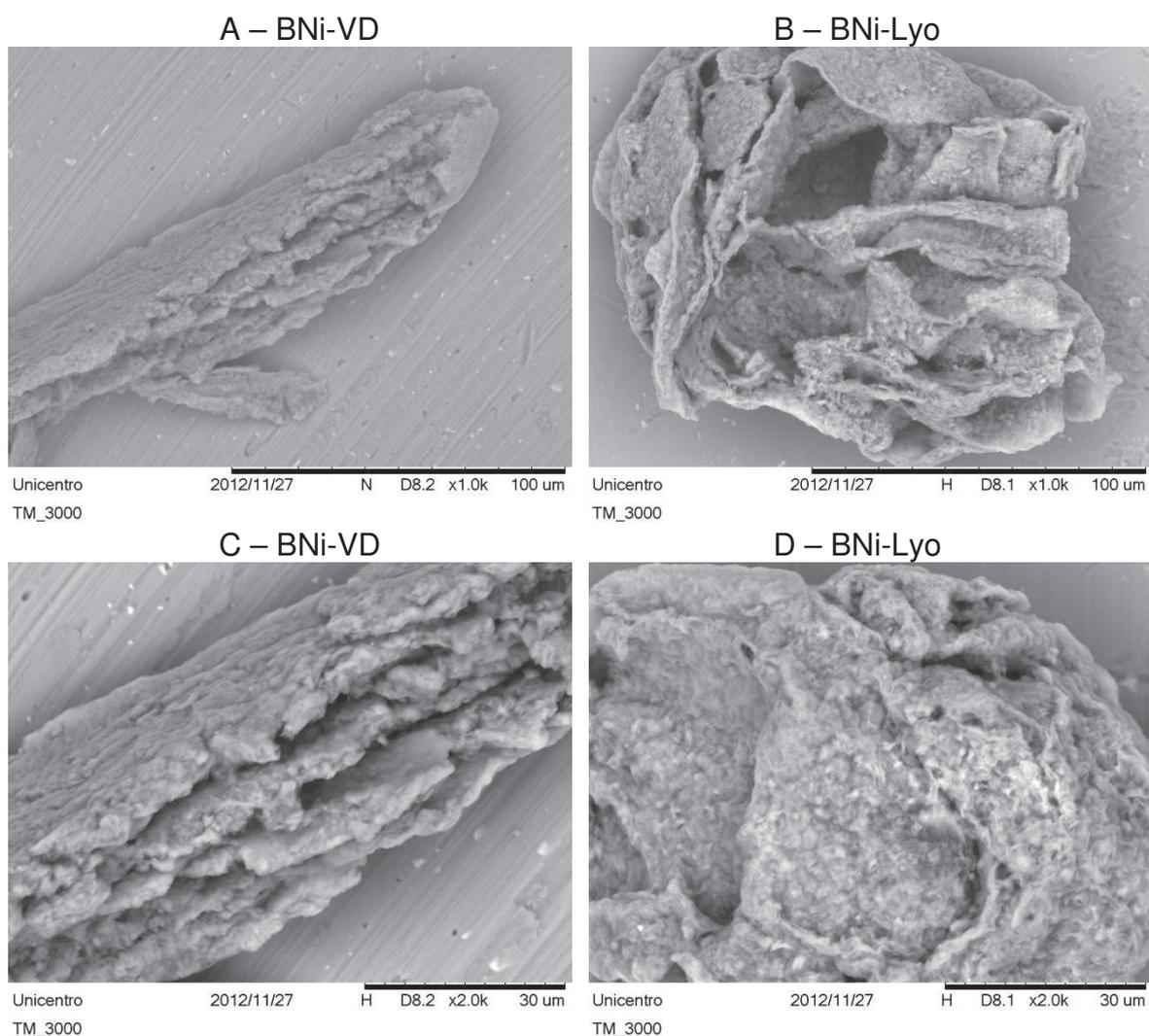


Figura 12. Imagens de MEV para o BNi: A e C material seco no dessecador (BNi-VD), B e D material seco no liofilizador (BNi-Lyo).

O terceiro evento 338 °C (variação de 293 - 444 °C) há uma perda de massa de 3,35 % que não ocorre na argila bentonita como mostrado por Rocha e col. [60], indicando que ocorre a formação do material misto, visto que o α -Ni(OH)₂ decompõe em temperaturas entre 280-450 °C. No quarto evento em torno de 650 °C (variação de 444 - 783 °C) ocorreu desidroxilação da bentonita com saída de água fortemente ligada a estrutura da argila (1,91 %). Nota-se também que as outras medidas tanto com os materiais liofilizados quanto os secos no dessecador, que ocorre quatro eventos, mas com mudanças significativas nas

temperaturas de evaporação da água e decomposição do material misto BNi. Os materiais com os eventos térmicos em atmosfera de ar comprimido perdem massa em temperaturas menores, pois o O₂ acelera os processos envolvendo a evaporação e decomposição da amostra, enquanto que para atmosfera N₂ ocorrem em temperaturas maiores (Figura 13 e Tabela 3).

O processo de secagem por liofilização faz com que ocorra uma desidratação maior em relação ao seco no dessecador (Tabela 3) com menores porcentagens de água. O material liofilizado perde massa em temperaturas menores, pela mudança no seu arranjo estrutural, como aumento do $d_{(001)}$, e desordem estrutural do BNi ilustrados no DRX, também com morfologia sofrendo mudanças, como aumento da porosidade, esses fatores devem ter influenciado nas menores temperatura de perda de massa BNi-VD e BNi-Lyo.

Tabela 3. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.

BNi	Temp. (°C)	%	Atribuições
VD_Air	21 – 113	17,1	Perda de água de hidratação
	113 – 293	40,6	Saída de solventes
	293 – 444	3,35	Decomposição do α -Ni(OH) ₂
	444 – 783	1,91	Desidroxilação da bentonita
Lyo_Air	25,3 – 100	7,18	Perda de água de hidratação
	100 – 240	29,6	Saída de solventes
	240 – 432	3,78	Decomposição do α -Ni(OH) ₂
	432 - 807	2,73	Desidroxilação da bentonita
VD_N₂	24 – 131	10,0	Perda de água de hidratação
	131 – 328	63,0	Saída de solventes
	328 – 502	2,30	Decomposição do α -Ni(OH) ₂
Lyo_N₂	19 – 120	3,28	Perda de água de hidratação
	120 – 315	28,1	Saída de solventes
	315 – 480	2,39	Decomposição do α -Ni(OH) ₂
	480 - 780	0,90	Desidroxilação da bentonita

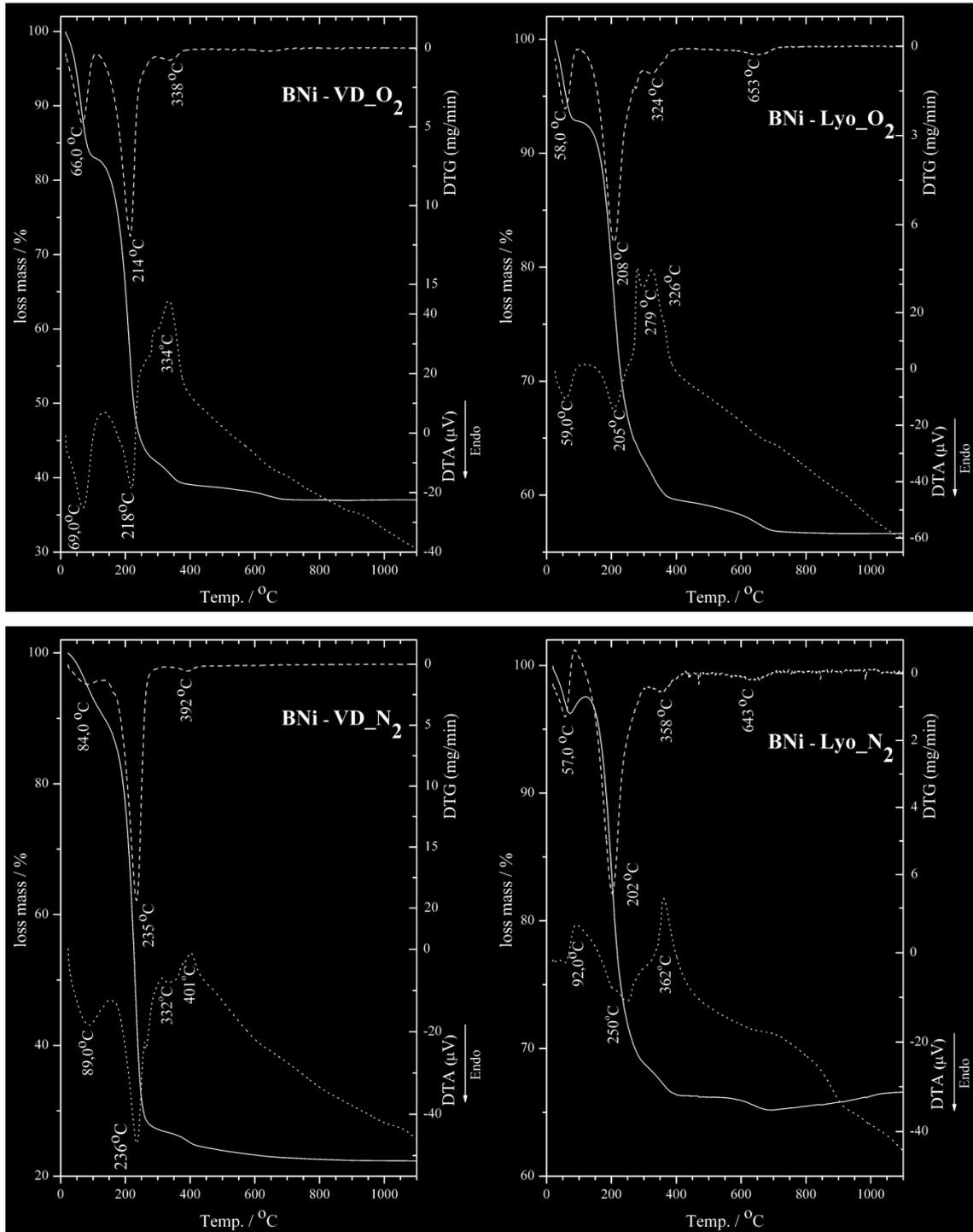


Figura 13. Análise térmica simultânea (TG/DTA) das amostras de BNi-Lyo e BNi-VD em atmosfera de ar comprimido e N_2 .

Comportamento eletroquímico

Utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) foi estudado o comportamento do eletrodo de Pt sem modificação, com propósito de comparações com os resultados após a modificação com os materiais coloidais, no intuito de mostrar que o eletrodo modificado apresenta processo redox na respectiva faixa de potencial. A VC é utilizada para estudar os processos de oxidação, processos de absorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfície de eletrodos modificados [68].

Na Figura 14 é mostrado o perfil voltamétrico do eletrodo de Pt sem modificação, o voltamograma foi obtido na faixa de potencial (-0,2V à 0,5V), onde não há presença de pico redox, somente um processo não faradaico.

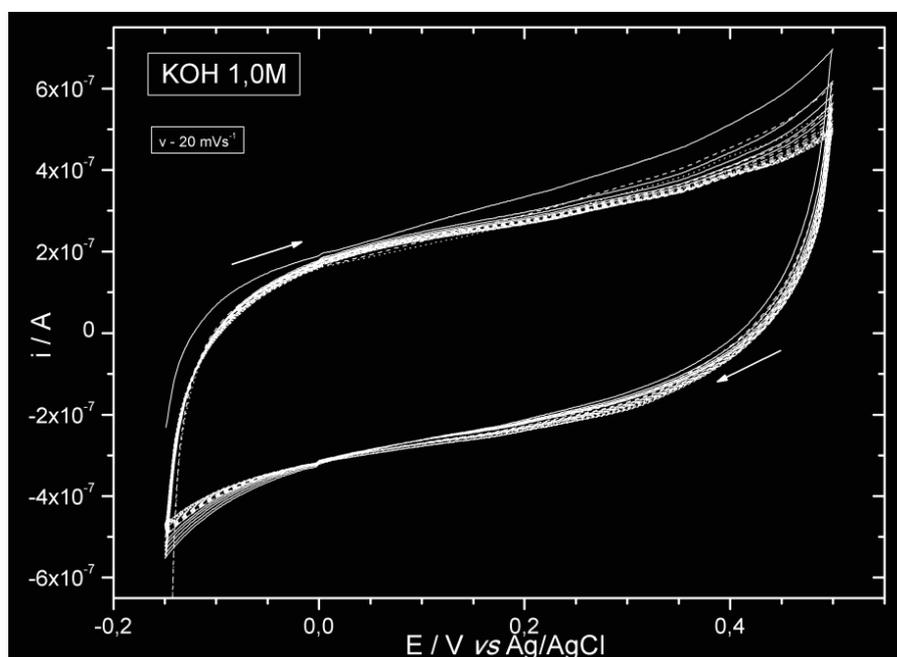


Figura 14. VCs do eletrodo de Pt não modificado em solução aquosa de KOH (1,0 M), 20 ciclos sucessivos na velocidade de varredura de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).

Comportamento eletroquímico dos polimorfos do Ni(OH)₂

Dando continuidade aos estudos eletroquímicos, o eletrodo de Pt foi modificado com os materiais α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂, afim de verificar as diferenças nos potenciais de picos para os polimorfos e depois comparar com os resultados para o eletrodo com BNi. Para a realização da caracterização eletroquímica foi modificado um eletrodo de platina pela deposição direta de alíquotas de 10 μ L da suspensão aquosa dos respectivos materiais seguida da evaporação do solvente, obtendo assim um filme fino na superfície do eletrodo.

Na Figura 15 são apresentados os VCs das fases α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂, onde foram plotados 50 ciclos. Primeiramente os 20 primeiros ciclos e os 30 últimos. Por isso o gráfico do α -Ni(OH)₂ possui uma grande separação entre esses processos, uma vez que o software não possibilita a varredura de 50 ciclos sucessivos, demorando certo intervalo de tempo para iniciar os últimos 30 ciclos. O gráfico da fase β -Ni(OH)₂ não apresenta essa separação, mostrando-se mais estável na sua fase. Dessa forma, quando o eletrodo de platina é modificado com o α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ fica perceptível a presença dos picos redox relacionados ao Ni⁺²/Ni⁺³ para ambos os materiais. Os materiais quando submetidos a ciclagens sucessivas aumentam a corrente de pico anódico e catódico, sendo mais pronunciado para fase alfa, essa mudança na corrente é relacionada ao aumento dos sítios ativos dos materiais eletroativos.

Nota-se que a fase- β tem o $E_{pa} = 471$ mV e a fase- α $E_{pa} = 395$ mV, comportamento voltamétrico característico em relação às duas fases, com o E_{pa} da fase alfa sempre deslocado para regiões mais catódicas em relação a fase beta, também a ΔE_p para fase alfa é menor, e seu deslocamento de pico para regiões anódicas é menor comparado a fase beta, quando promovido ciclagens sucessivas. É interessante destacar que após 50 ciclos o filme se reorganiza estruturalmente e estabiliza-se eletroquimicamente (Figura 15). O procedimento com 50 ciclos foi tomado como ponto inicial de cada material utilizado como modificador de eletrodo de trabalho.

Na Figura 16 é apresentado o perfil voltamétrico da fase β -Ni(OH)₂ em diferentes velocidades de varredura, após 50 ciclos. Analisando o gráfico de diferentes velocidades percebe-se que o aumento da velocidade de varredura na faixa de 20 a 200 mVs⁻¹ desloca os picos anódicos e catódicos, para potenciais

positivos e negativos respectivamente. Por apresentar estrutura lamelar supõem-se que esses materiais sofram primeiramente um processo difusional, mas no decorrer dos ciclos o mesmo apresenta um processo adsorptivo.

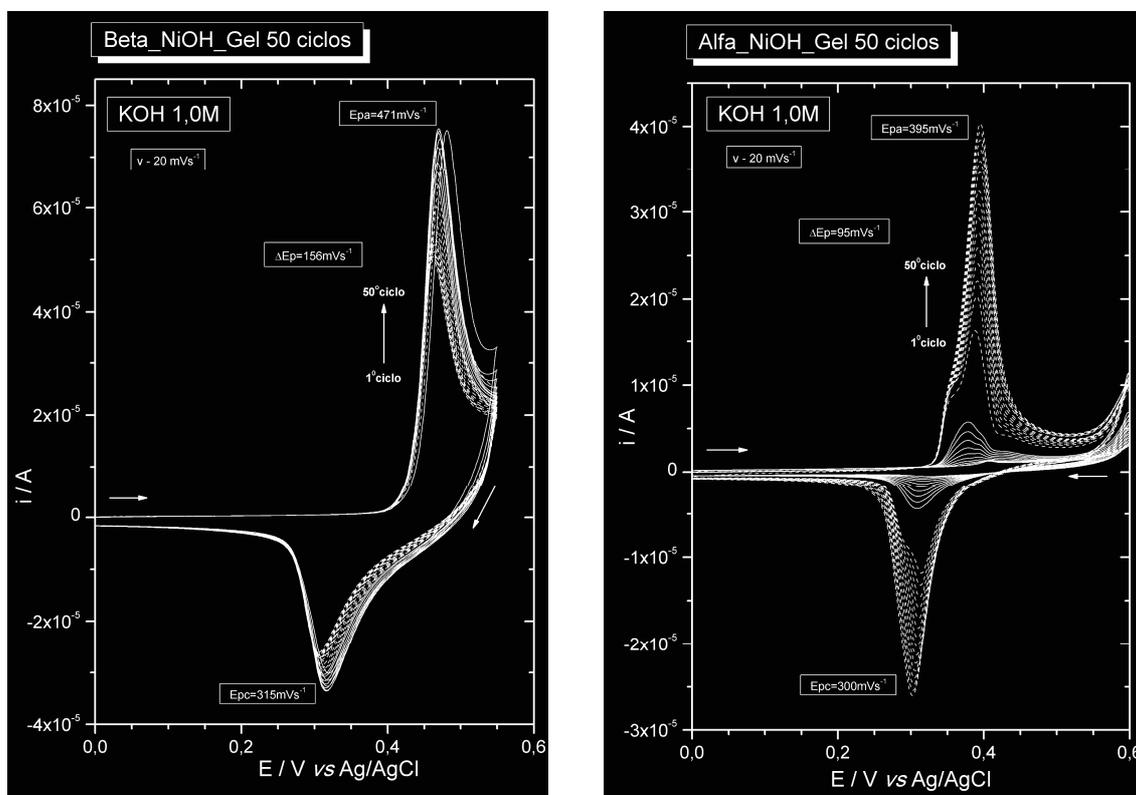


Figura 15. VCs do eletrodo de Pt modificado com a fase β -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 50 ciclos sucessivos.

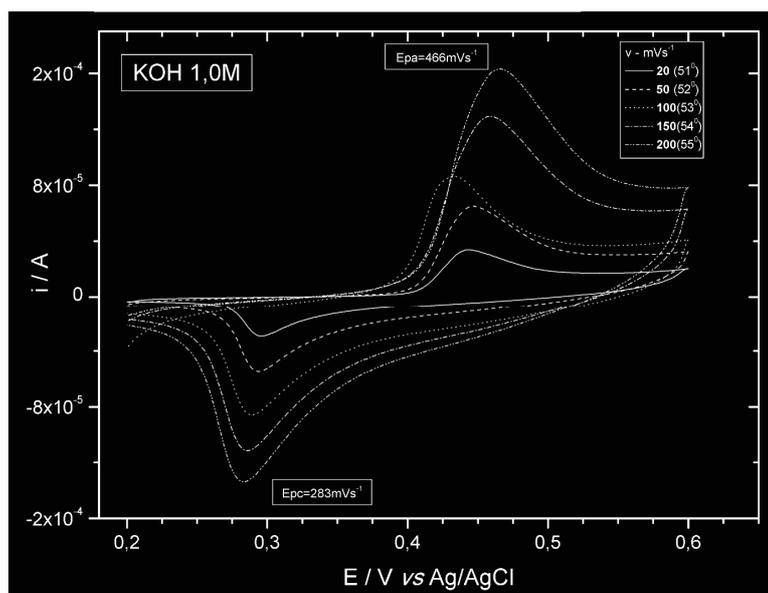


Figura 16. Vcs do eletrodo de Pt modificado com a fase β -Ni(OH)₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M); eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); em diferentes velocidades de varredura.

Observa-se que a corrente de pico (i_p) varia linearmente com a velocidade de varredura, tal comportamento é característico de um sistema reversível para o caso de um eletrodo modificado com uma monocamada adsorvida. Comportamento semelhante é observado no eletrodo modificado com o α -Ni(OH)₂ (Figura 17). Estudos mais detalhados devem ser realizados para melhor atribuir esses fenômenos, como utilização de disco rotatório e impedância eletroquímica.

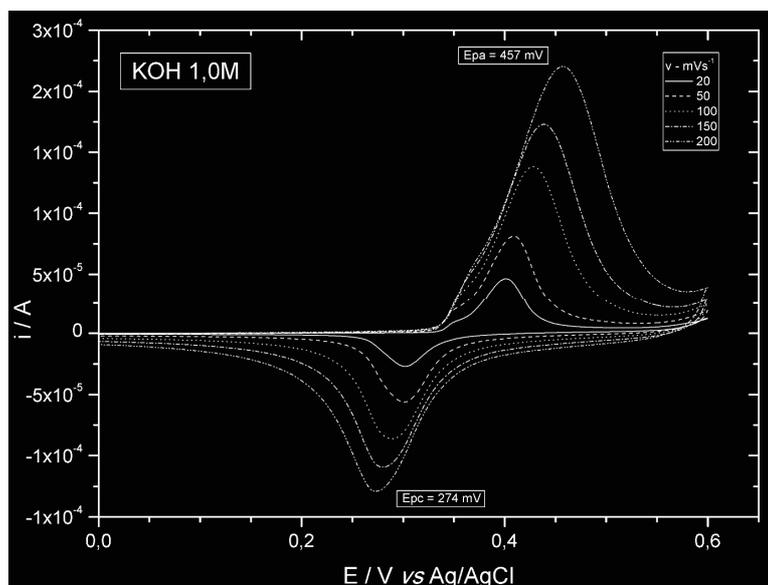


Figura 17. VCs do eletrodo de Pt modificado com a fase α -Ni(OH)₂ em solução aquosa de KOH (1,0 M), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), em diferentes velocidades de varredura.

O polimorfo que apresenta o melhor perfil voltamétrico, atribuindo melhores resultados, como melhor capacidade de carga, é o α -Ni(OH)₂. Isso se torna claro na Figura 18, que mostra o 51° ciclo dos dois diferentes polimorfos alfa e beta.

A fase- α apresenta potenciais redox menores ($\Delta E_p = 95 \text{ mVs}^{-1}$), quando comparado com a fase- β ($\Delta E_p = 156 \text{ mVs}^{-1}$). As fases apresentam comportamento eletroquímico diferente, e tratando de reação redox que envolve processos de intercalação/desintercalação de espécies, ocorrendo uma troca iônica para manter o balanço de cargas.

Os VCs mostram que a fase α -Ni(OH)₂ por apresentar maior espaço interlamelar e sendo mais desordenada, possui um comportamento eletroquímico melhor como também uma capacidade de carga maior em relação a fase- β . A capacidade de carga específica teórica para a fase β é de aproximadamente 291 mAh.g⁻¹ comparativamente a fase α é de 433 mAh.g⁻¹ [69]. Essa maior capacidade de carga específica teórica do par α -Ni^{II}(OH)₂/ γ -Ni^{III}(OOH), é devido principalmente

aos potenciais de reações estarem mais afastados do potencial de formação de oxigênio (OH/O_2), que no caso do par $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ estão muito próximos, fazendo com que o material perca parte de sua carga formando O_2 [23;27;69].

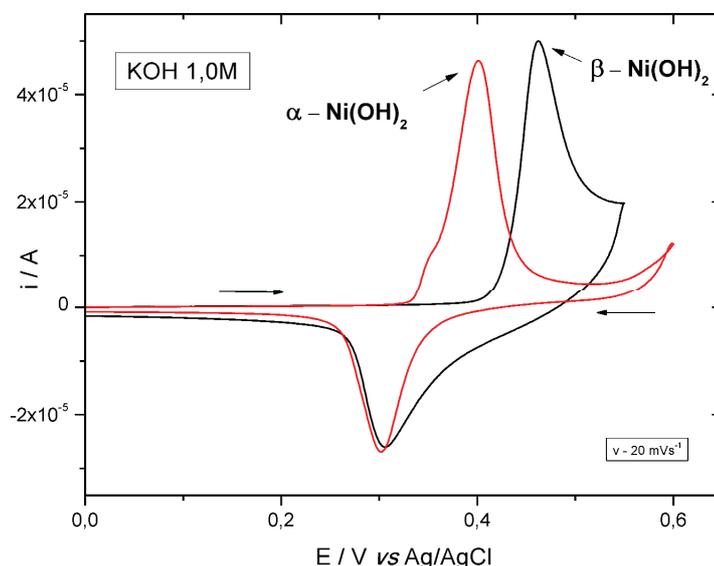


Figura 18. VCs comparativo do eletrodo de Pt modificado com as fases $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em solução aquosa de KOH (1,0 M); eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 51° ciclo.

Comportamento eletroquímico na presença de solução LiCl.

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com o BNi, em solução não alcalina são mostrados na Figura 19, não apresentam processos redox que possam ser atribuídos aos íons $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Observa-se apenas uma resposta de corrente larga, que provavelmente está associado com a migração do eletrólito pelos espaços interlamelares do material provocando uma reorganização estrutural e dos sítios redox no material. Esse comportamento é interessante quando se deseja realizar inserção eletroquímica de espécies eletroativas, utilizando-se o LiCl como eletrólito suporte é possível monitorar o processo de intercalação das espécies de interesse pelo acompanhamento de seus picos redox característicos bem como pela intensificação da corrente de pico. Por exemplo, alguns pesquisadores [70;71], relatam a incorporação de íons $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ no material misto bentonita óxido de vanádio, mostrando a intercalação do íons no espaço interlamelar do material.

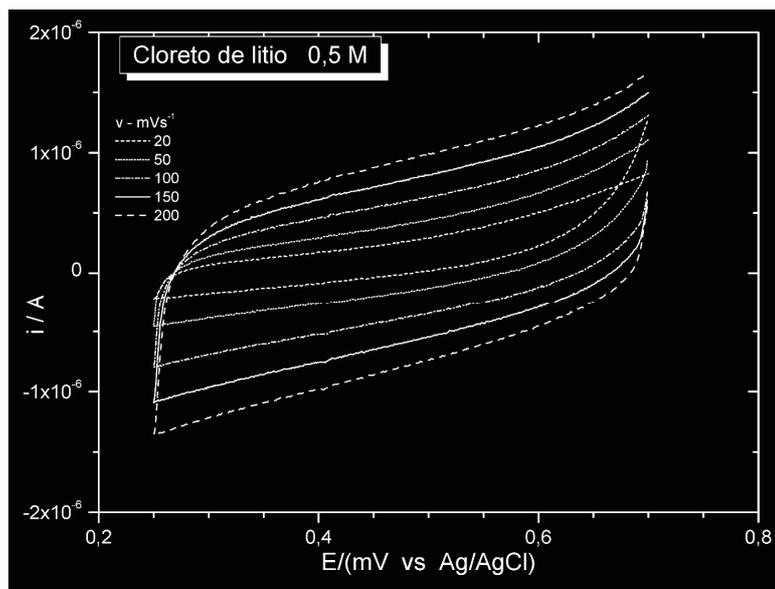


Figura 19. VCs do eletrodo de platina modificado com o BNi em solução aquosa de LiCl ($0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$), em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).

Comportamento eletroquímico em diferentes concentrações de eletrólitos suporte.

Continuando os estudos eletroquímicos com o eletrodo modificado com BNi, foi realizado um estudo em diferentes soluções alcalinas como eletrólito suporte (LiOH, NaOH, KOH) em diferentes concentrações ($0,1$; $0,2$; $0,5$ e $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$). O propósito é determinar o melhor eletrólito suporte em função da resposta eletroquímica. Todos foram submetidos a 50 ciclos sucessivos para ativação do filme.

Na Figura 20, são apresentados os perfis voltamétricos para os 3 eletrólitos nas respectivas concentrações. Na Figura 20 B–C (NaOH e KOH) com a diminuição da concentração de OH^- os potenciais dos picos deslocam-se para valores positivos de acordo com a equação de Nernst [72]. A literatura relata também que ocorre uma diminuição da densidade da carga em baixas concentrações de OH^- , isso se deve a diversos sítios do filme do material ficarem inativos [73], porém essa tendência não é observada no BNi devido ao não controle da espessura do filme, quando o material é evaporado na superfície do eletrodo de trabalho.

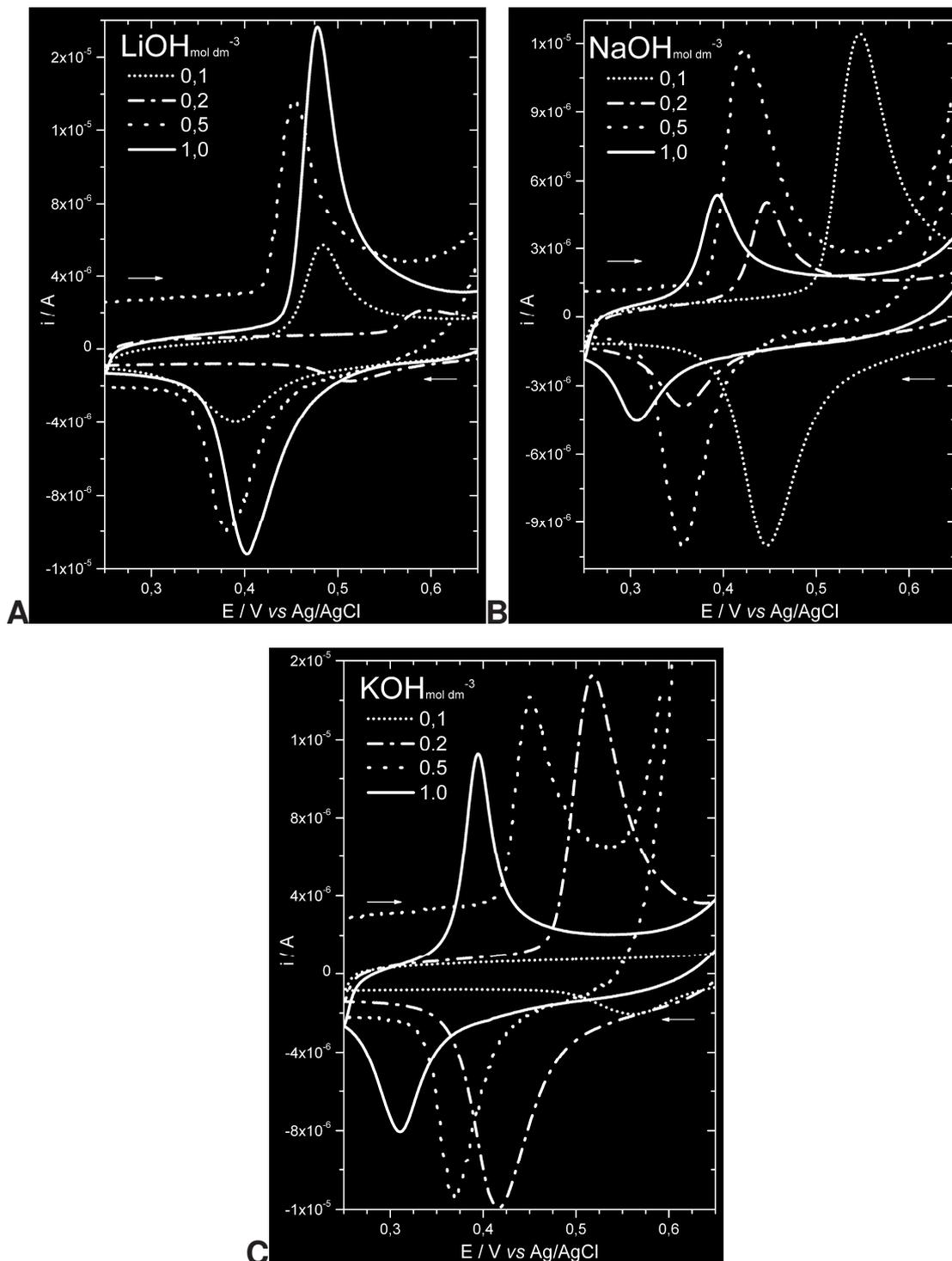


Figura 20. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNI em: LiOH, NaOH e KOH todos os eletrólitos em diversas concentrações: 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 mol.dm⁻³; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Na Tabela 4 são mostrados os valores de ΔE_p , e fica evidente que o eletrólito que tem menor valor de ΔE_p é o NaOH na concentração 0,5 mol.dm⁻³. Porém se analisarmos a concentração de 1,0 mol.dm⁻³ percebe-se que a mesma

apresenta um menor potencial dos picos redox do níquel afastando-se da evolução de oxigênio, para o eletrólito NaOH e KOH, diminuindo a interferência nos seus processos de carga e descarga. Nesse sentido o eletrólito KOH na concentração de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, mostra-se mais promissor para futuras aplicações.

Vale também destacar que a capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos pode ser explicada pelas energias de hidratação iônica e de ligação eletrostática. Metais com elevada energia de hidratação tenderiam a permanecer em solução. Assim medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas revelam que, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade [74].

A ordem das mobilidades dos íons hidratados utilizados ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$) é inversa a dos raios cristalinos dos mesmos íons. A mobilidade do íon, com menor raio cristalino, forma um campo eletrostático que atrai muito mais moléculas de água. O grau de hidratação dos íons segue a mesma ordem de mobilidade [75].

Como os íons Li^+ são pequenos seria de se esperar que as soluções de lítio conduzissem melhor a corrente elétrica que as soluções dos demais íons, porém o lítio possui propriedades muito diferentes, dentre elas a característica de ser menos básico que os demais elementos da família dos metais alcalinos.

Medidas de mobilidade desses íons em soluções aquosas levam ao seguinte resultado: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Essa aparente irregularidade está relacionada ao grau de hidratação dos íons em solução. Pelo fato do lítio ser muito pequeno ele é muito hidratado. Assim o raio do íon hidratado é maior e se difunde lentamente. Já os íons K^+ e Na^+ se movem mais rapidamente por serem menos hidratados e seus raios hidratados são menores que o raio do Li^+ hidratado [76].

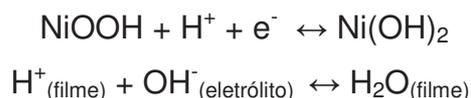
Tabela 4. Valores de ΔE_p para os diferentes eletrólitos (Fig. 20) em suas respectivas concentrações.

[MOH] (mol dm^{-3})	$\Delta E_p(50 \text{ mV})$		
	LiOH	NaOH	KOH
0.1	93	100	-
0.2	83	92	100
0.5	72	65	82
1.0	77	87	85

Comportamento eletroquímico após sucessivas ciclagens

Para analisar a estabilidade do material nos diversos eletrólitos, modificou-se o eletrodo com o BNi, e este foi submetido a 500 ciclos sucessivos (Figura 21). É importante ressaltar que o material apresenta um comportamento diferenciado confrontado com os materiais já estudados anteriormente, já que nas primeiras ciclagens o eletrodo modificado apresenta um perfil voltamétrico característico dos picos redox relacionados com o níquel ($\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$), não sendo observada nos primeiros ciclos uma reorganização estrutural, como nos voltamogramas da Figura 16. Isso indica que o BNi adquire estabilidade eletroquímica desde os primeiros ciclos, não necessitando assim realizar diversas ciclagens ou queima do material para a retirada da glicerina. Também é relevante mencionar que não ocorre a eletro-oxidação da glicerina [77;78;79].

Nos VCs para o eletrodo modificado com o material BNi na presença dos diferentes eletrólitos (LiOH, NaOH e KOH) podem ser observados os processos redox do níquel (II)/níquel (III) entre 0 a 0,6 V após diversa ciclagens. O processo redox não ocorre em meio não alcalino como mostrado na Figura 20 (LiCl), somente em meio alcalino porque envolve a intercalação e desintercalação de íons hidrogênio nas espécies $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH , como pode ser representado pelas reações abaixo:



A presença dos íons OH^- possibilita a saída de H^+ durante a oxidação e sua entrada durante a redução com a formação do óxido-hidróxido e do hidróxido de níquel respectivamente, sendo que a reação completa pode ser mais bem representada como segue [72]:



As observações experimentais são discutidas lembrando-se que o comportamento voltamétrico de espécies adsorvidas ou na forma de filmes na superfície do eletrodo é dependente de vários fatores como o mecanismo de transferência eletrônica e o transporte através do filme, principalmente onde os sítios ativos estão distantes da superfície do eletrodo, onde o movimento das cadeias ou unidades do filme pode acomodar espécies como íons do eletrólito no momento do processo redox.

Cabe mencionar que a literatura aborda diversos trabalhos que investigam essa reação para a fase beta. É citado que, a mesma implicaria durante a oxidação, uma perda de massa do material devido à saída do H⁺ [80;81]. Estudos com microbalança de cristal de quartzo (MECQ) comprovam que ocorre um aumento de massa durante o processo de oxidação com a correspondente diminuição durante a redução a Ni²⁺. Esses estudos comprovam que a reação é mais complexa que a detalhada acima, levando em conta a inserção dos cátions presentes na solução, como exemplo segue [35]:



O comportamento eletroquímico típico do BNi frente aos eletrólitos é mostrado na Figura 21. Pode-se perceber que o material apresenta estabilidade mesmo após 500 ciclos.

Analisando os valores de ΔE_p na Tabela 5 pode-se sugerir que o BNi possui estabilidade química após diversos ciclos e no caso do hidróxido de sódio o mesmo apresenta uma maior reversibilidade.

Tabela 5. Valores de ΔE_p nos diversos ciclos em solução alcalina LiOH, NaOH e KOH. Velocidade de varredura: 50 mVs⁻¹

Eletrólito Suporte	<i>n</i>^o de ciclos	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
LiOH [1M]	100	427	322	105
	500	420	310	110
NaOH [1M]	100	396	325	71
	500	393	305	88
KOH [1M]	100	372	273	100
	500	375	270	105

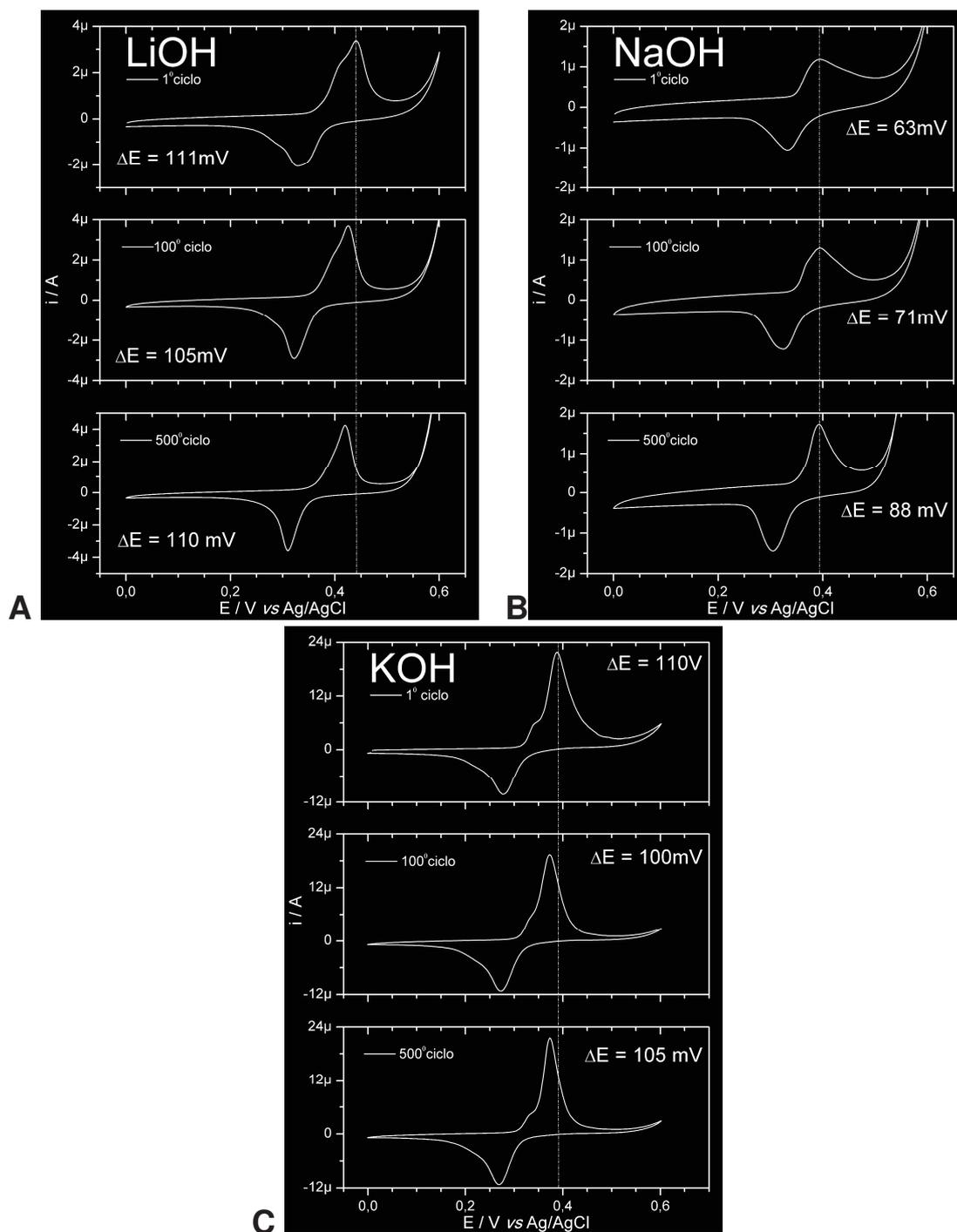


Figura 21. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi; comportamento eletroquímico após 500 ciclos: (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH, ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Testes de ciclagens para material liofilizado

Dando continuidade ao estudo eletroquímico, verificou-se o perfil voltamétrico do material liofilizado (BNi-Lyo), Figura 22. É observado que o material apresenta uma melhor definição dos picos redox do níquel com valores de ΔE_p menores, como mostrado na Tabela 6, bem como após as ciclagens uma maior estabilização comparada ao material em suspensão. Esses dados corroboram com os dados de difratometria de raios X, que mostram um maior espaçamento no material liofilizado.

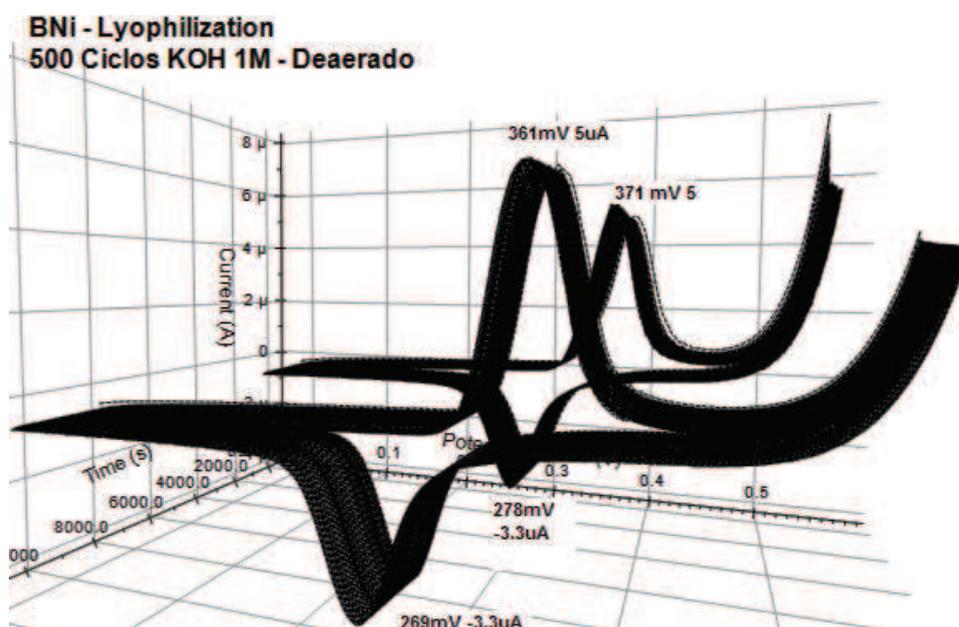


Figura 22. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo; eletrólito suporte: KOH (1mol.dm⁻³). O voltamograma ao fundo representa o 100° ciclo e o voltamograma a frente o 500° ciclo; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M); $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tabela 6. Valores de ΔE_p para o 100° e 500° ciclo em solução alcalina de KOH (1mol.dm⁻³). Velocidade de varredura: 50 mVs^{-1} .

BNi-VD (Fig. 21C)	E_{pa} (mV) / I_{pa} (μA)	E_{pc} (mV) / I_{pc} (μA)	ΔE_p (mV)
100° Ciclo	373 / 19	273 / -11	100
500° Ciclo	375 / 21	270 / -11	105
BNi-Lyo (Fig. 22)			
100° Ciclo	371 / 5	277 / -3.3	94
500° Ciclo	361 / 5	269 / -3.3	92

Antes dos 500 ciclos o BNi-Lyo, foi submetido a ciclagens em diferentes velocidades (Figura 23). Observa-se um perfil voltamétrico simétrico e com característica de um processo adsorptivo.

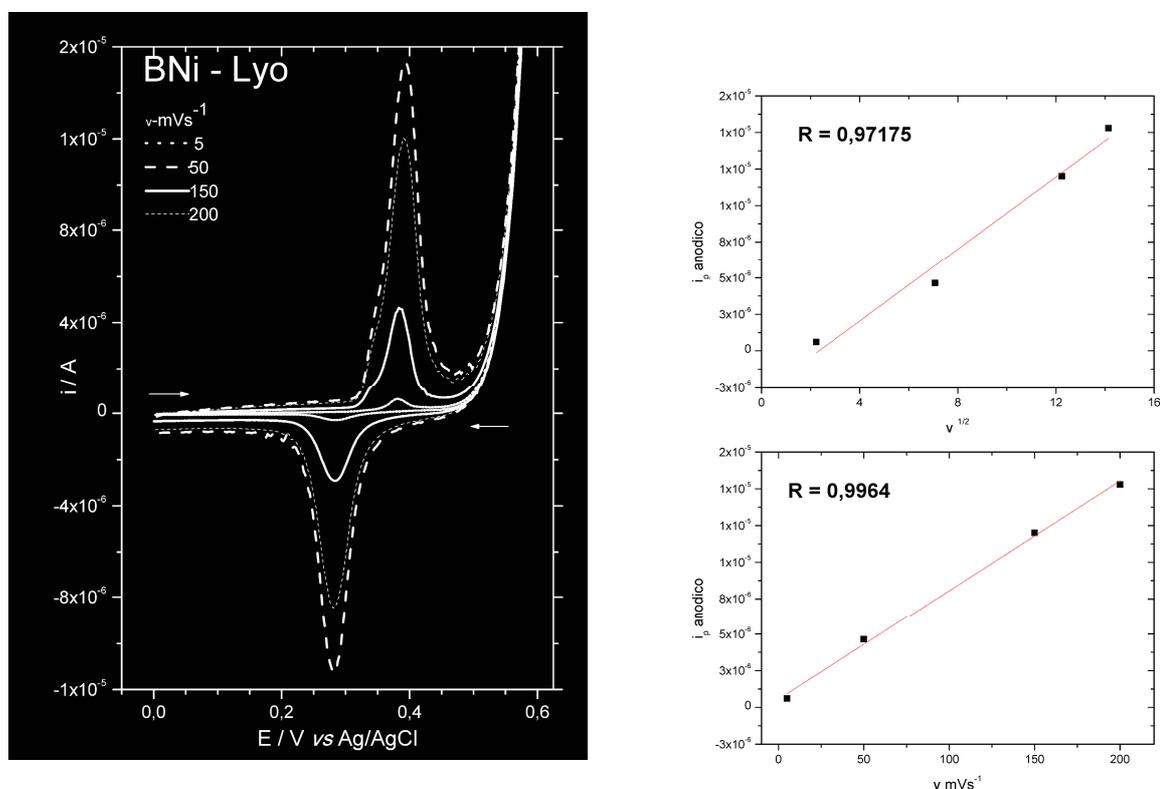


Figura 23. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo no eletrólito de KOH ($1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$), $v = 5, 50, 100$ e 200 mVs^{-1} , eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M).

Na Figura 24 A é mostrado o comportamento do BNi-Lyo primeiramente frente a 500 ciclos de varredura, e após 12 horas em repouso na solução do eletrólito suporte, o filme foi submetido a 2000 ciclos (Figura 24 B).

Os resultados obtidos mostram uma grande estabilidade do material mesmo após diversos ciclos e durante 12 horas de repouso. Depois desse tempo os primeiros ciclos (Figura 25) deslocaram-se para potenciais mais negativos tendendo a diminuir o potencial e o valor de ΔE_p .

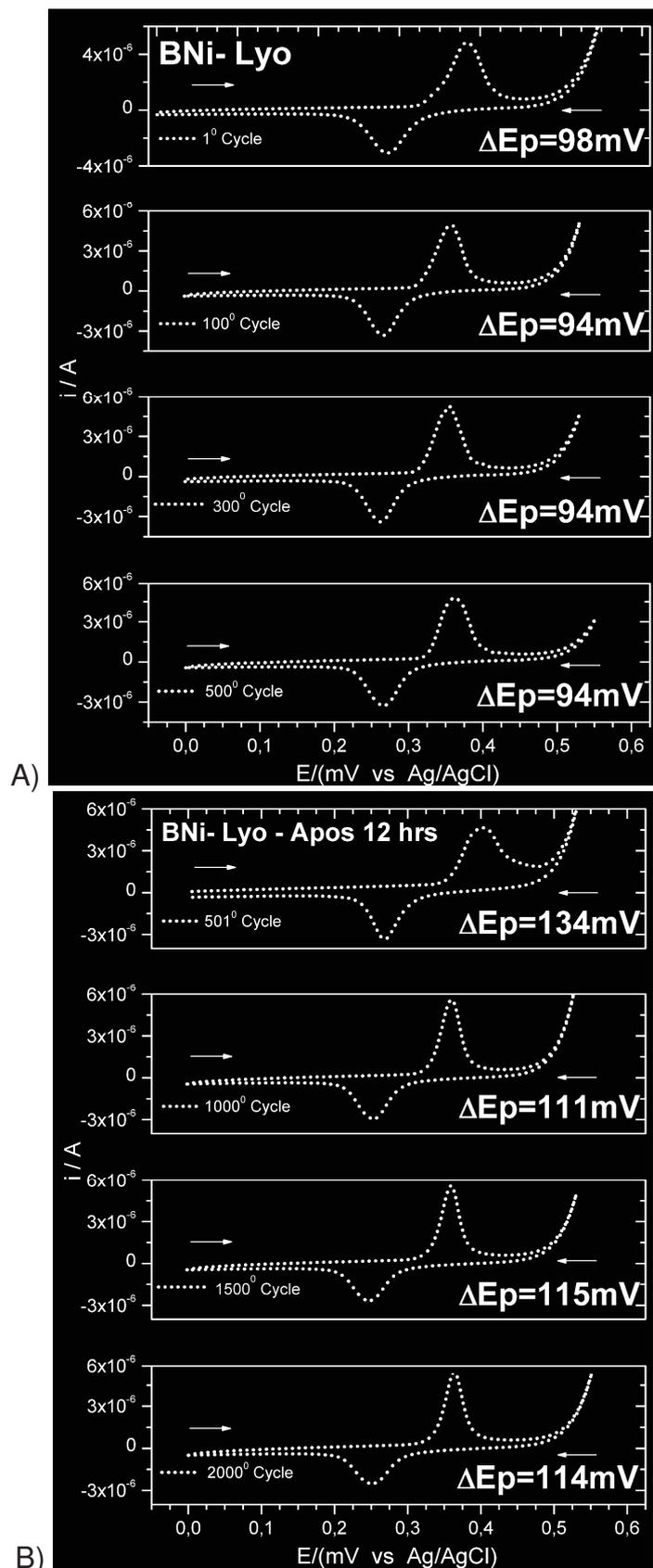


Figura 24. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi-Lyo; eletrólito suporte: KOH ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$); $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl, $3,0 \text{ M}$). VC: (a): 500 ciclos; (b): após 12 horas +1500 ciclos.

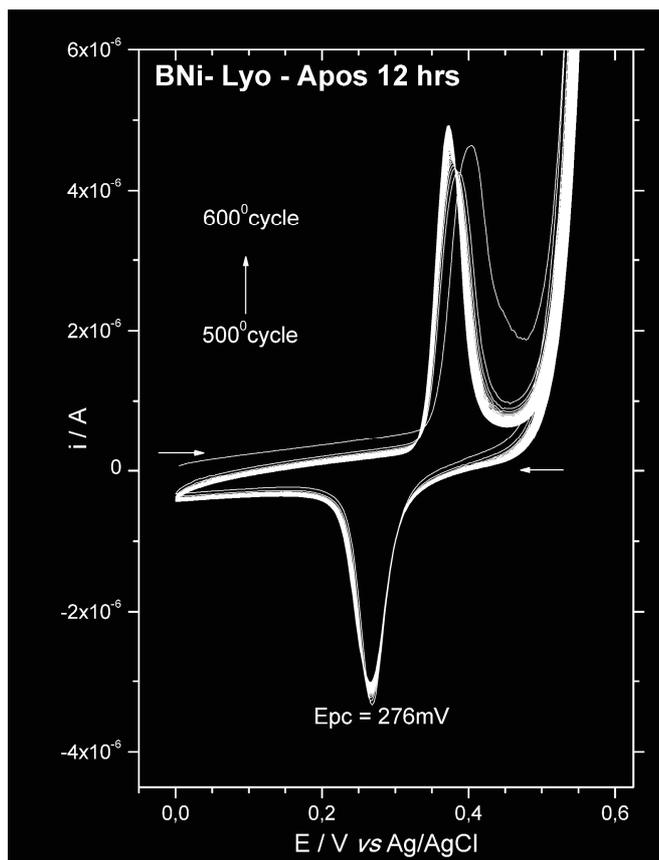


Figura 25. VCs do eletrodo de Pt modificado com o BNi – Lyo; eletrólito suporte: KOH ($1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$); $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; após 12 horas, 100 primeiros ciclos.

CONCLUSÕES PARCIAIS

O material misto BNi mostrou ser estável após vários anos, e mesmo sua síntese sendo realizada em 2004, os resultados indicam que a fase alfa continua intercalada e estável. Os melhores resultados observados para o BNi foram para o material liofilizado, que quando tratado dessa maneira é mais poroso facilitando os processos difusionais.

Como característica principal o BNi é eletroativo desde o seu primeiro ciclo e apresenta grande estabilidade após diversos ciclos, logo o uso de argilas para estabilizar a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é de grande interesse devido ao fato da mesma ser um material barato, atóxico, de grande disponibilidade e com preços acessíveis.

CAPITULO 4 – OXIDOS-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Ni/Co

OXIDOS-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiCo(OH)₂

A preparação das diferentes proporções do hidróxido duplo lamelar de sais de níquel e cobalto foi sintetizada a partir do método descrito por Rocha e col.[60]. O acetato de cobalto e o acetato de níquel foram solubilizados em glicerina. A interação ocorre a partir da agitação seguida de aquecimento, formando uma fase gelatinosa homogênea. Após a solubilização dos dois sais foi interrompido o aquecimento e a solução foi mantida em repouso até a temperatura de 25°C. Após foi adicionada sob agitação constante uma solução alcoólica de NaOH.

Após sete dias de repouso os materiais foram lavados, no intuito de retirar todas as impurezas, até obtenção de um sobrenadante límpido. O material apresenta um aspecto gelatinoso verde que com o aumento da proporção do cobalto se torna verde mais escuro (característica do Co⁺³ marrom). O material gelatinoso, denominado de NiCo, óxido hidróxido duplo lamelar de NiCo(OH)₂, foi coletado, e secado ao ar ou liofilizado, para a caracterização estrutural e morfológica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Difratometria de Raios X

Os difratogramas dos NiCo(OH)₂ nas diversas proporções obtidos a partir das amostras liofilizadas, são apresentados na Figura 26. Estes são muito semelhantes, apresentando fluorescência, que aumenta com a adição de cobalto, bem como a diminuição da intensidade dos picos principais (003), (101) e (110). Isso é confirmado pelo aumento da amorfização, característica do cobalto [82].

Na Tabela 7 encontram-se os valores de 2θ dos picos, sua indexação e o valores de suas respectivas distâncias basais. De acordo com Delahaye e col. [21] os valores encontrados para região do plano (003) são referentes à fase α-Ni(OH)₂. Também é possível observar que para esse plano de reflexão, conforme a quantidade de cobalto aumenta, a distância 2θ aumenta, de maneira geral, embora para os materiais NiCo (60:40) e NiCo (50:50), esse comportamento não segue.

Segundo Shannon [83], acredita-se que o cobalto presente nesse material esteja no estado de oxidação +2, com raio iônico 88,5 pm quando possui configuração de um campo octaédrico de spin alto. Já para os demais materiais a tendência é que o cobalto presente tenha estado de oxidação +2 e configuração de baixo spin (79 pm) ou cobalto +3 com configuração de baixo spin de raio iônico 68,5 pm. Os picos (101) e (001) apresentam valores de 2θ muito próximos, isso indica que não ocorre mudança nas distâncias Ni-O, os valores são encontrados na Tabela 7.

Estudos mais detalhados são necessários para comprovar o estado de oxidação dos íons metálicos, verificando assim se ocorre a formação dos hidróxidos duplos lamelares, hidroxí-sal ou materiais mistos, justificando assim essa diferença na distância basal para o plano (003).

Tabela 7. Valores de 2θ e distâncias basais para os planos (003), (101) e (110).

<i>NiCo</i>	2θ (003)	d (Å)	2θ (101)	d (Å)	2θ (110)	d (Å)
90:10	8,53°	10,37	34,36°	2,61	60,18°	1,54
80:20	9,40°	9,41	34,45°	2,61	60,50°	1,53
60:40	6,73°	13,14	34,63°	2,59	60,10°	1,54
50:50	7,0 °	12,63	34,71°	2,58	—	—
40:60	9,62°	9,194	34,67°	2,59	—	—
20:80	10,4°	8,50	34,79°	2,58	—	—

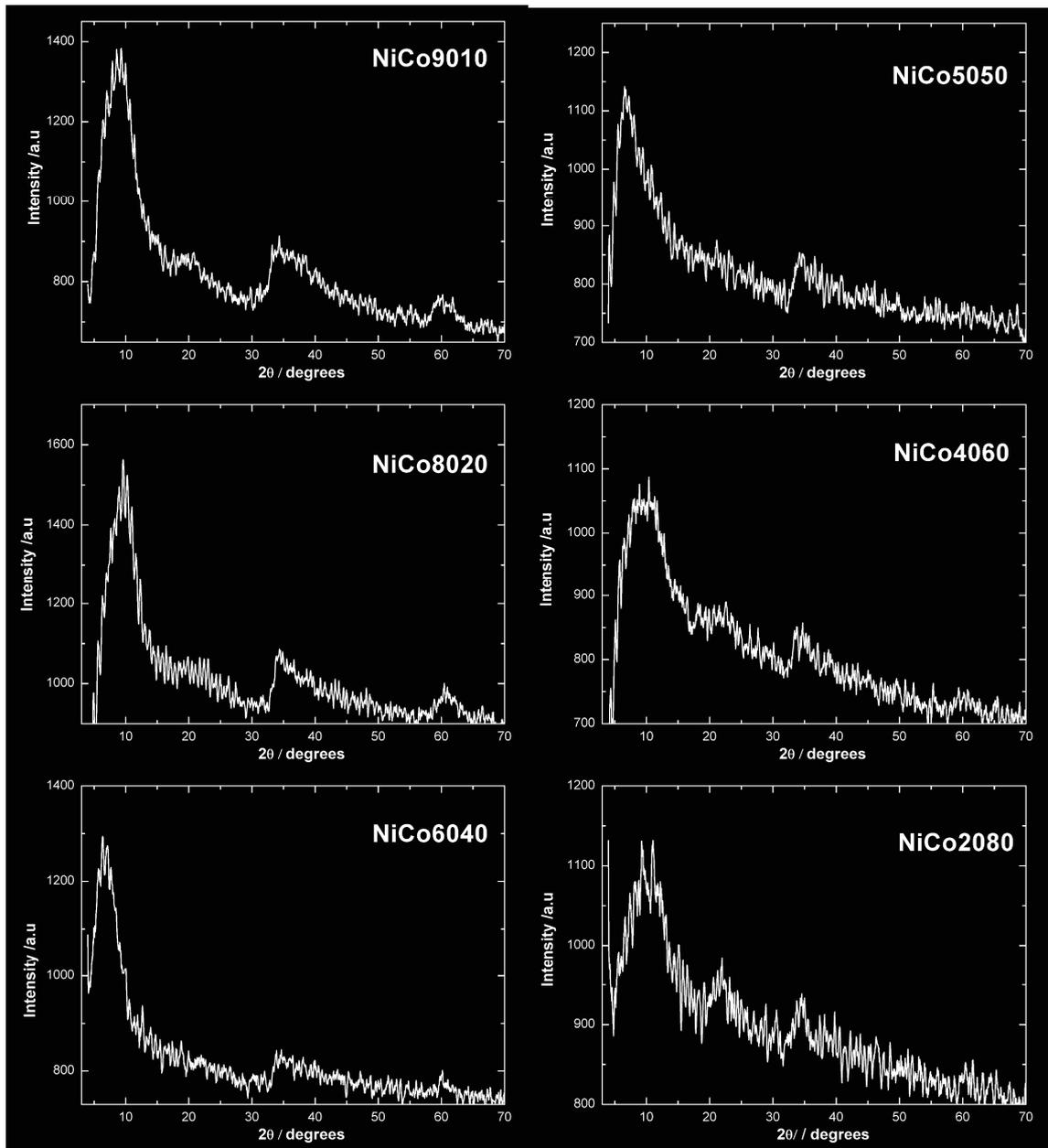


Figura 26. DRX do pó do NiCo liofilizado.

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Fluorescência de raios X (EDXRF) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Na Figura 27 A é apresentado o espectro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) do material na forma de pó nas diferentes proporções de NiCo, e comparativamente na Figura 27 B a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS acoplado ao MEV), na região de 0 a 10 keV. Podemos perceber que nesta região do espectro as amostras apresentam 4 picos. O pico em 6,9 keV é atribuído a transição $K\alpha$ do cobalto. Verifica-se também o pico em 7,7 keV equivalente à transição $K\beta$ do próprio cobalto que aumenta em função do aumento da proporção de Cobalto na formação do OHD. É evidente que o comportamento desses picos está correlacionado com as diversas proporções dos metais encontrados nos materiais.

A partir das intensidades das transições $K\alpha$ dos respectivos metais, foi possível determinar as quantidades relativas de Ni e de Co. Os resultados obtidos por esse método de porcentagem em massa de níquel e cobalto estão na Tabela 8. Esses resultados experimentais apresentam excelente concordância com os resultados teóricos esperados.

Devido a não disponibilidade do EDXRF na Unicentro e no intuito de validar o EDS acoplado ao MEV foi realizado o EDXRF, uma análise quantitativa e direta. O EDS apresenta resultados similares de rápida resposta, por isso pode ser utilizado como detector analítico.

Tabela 8. Porcentagens dos componentes presentes nos NiCos obtidas por EDXRF.

Relação Ni/Co Teórico	Ni (%)	Co (%)	Composição Estimada
90/10	90,50±(0,16)	9,50±(0,05)	Ni _{0,90} Co _{0,10}
80/20	81,17±(0,15)	18,83±(0,07)	Ni _{0,81} Co _{0,19}
60/40	62,51±(0,13)	37,49±(0,11)	Ni _{0,63} Co _{0,37}
50/50	51,71±(0,12)	48,29±(0,12)	Ni _{0,52} Co _{0,48}
40/60	40,98±(0,11)	59,02±(0,14)	Ni _{0,41} Co _{0,59}
20/80	21,09±(0,08)	78,91±(0,15)	Ni _{0,21} Co _{0,79}

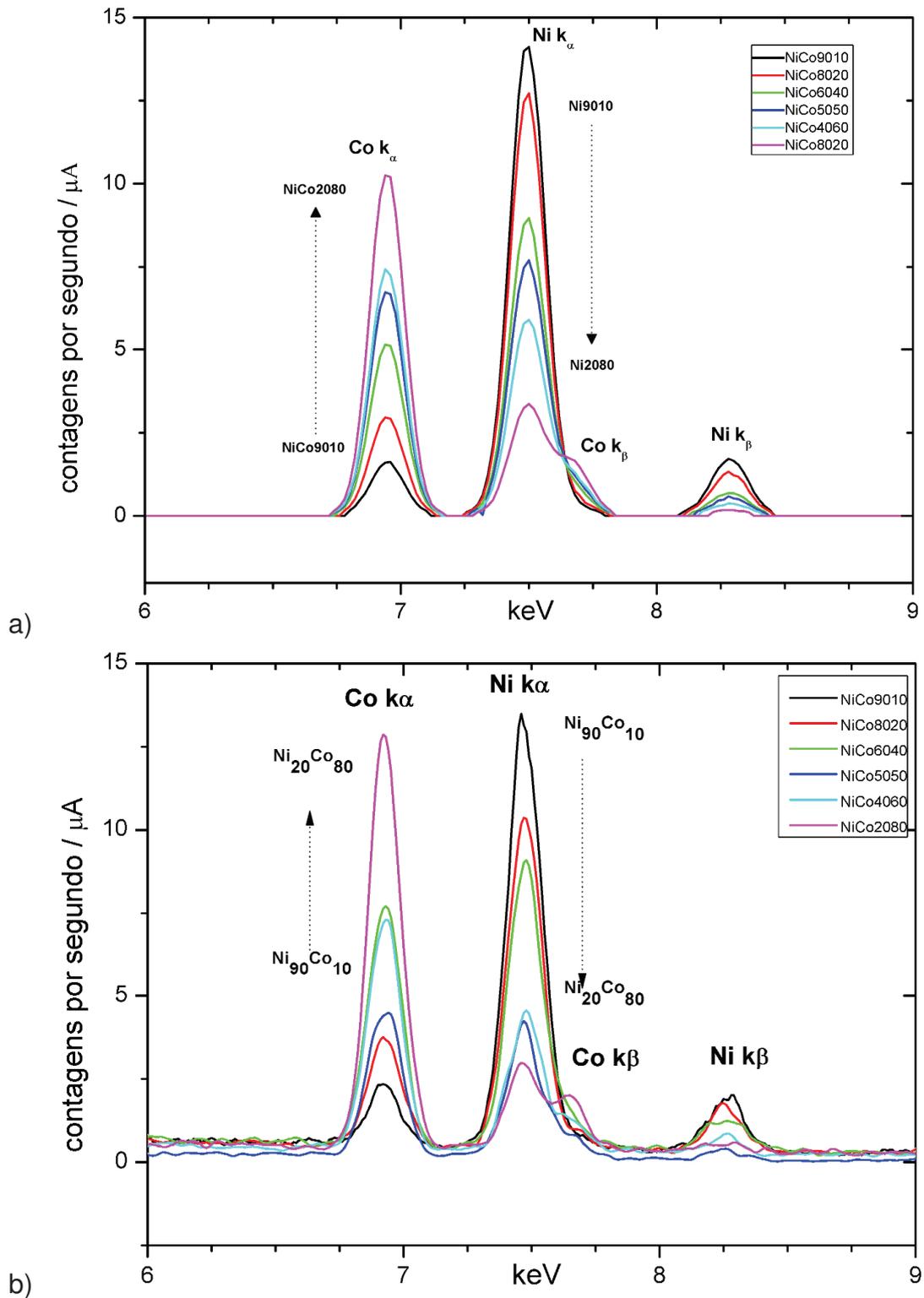


Figura 27. Espectros de EDXRF (a) e EDS (b) para os diferentes OHD de NiCo indicando a variação de contagem em função da mudança de composição proposta na Tabela 8.

Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizada com a finalidade de encontrar possíveis diferenças estruturais dos diversos sólidos contendo diferentes quantidades do aditivo. Por motivos de comparações foi necessário analisar a amostra padrão de α -Ni(OH)₂ sem a presença de aditivo.

A Figura 28 apresenta os espectros do pó da amostra NiCo(OH)₂ com as diferentes proporções de cobalto. As amostras apresentam espectros Raman muito semelhantes, com uma banda intensa localizada na região de 554 cm⁻¹ e a presença de um ombro em aproximadamente 460 cm⁻¹. Essas bandas estão relacionadas à fase alfa, como mostrado por Deabate e col [84]. Estes autores atribuem o pico em 463 cm⁻¹ como sendo relacionado a fase-alfa, com estiramento ν Ni-OH e a banda em 542 cm⁻¹ a fase alfa do tipo ν Ni-O⁻. Além disso, o estudo por difração de raios X também indica a formação da fase alfa, corroborando com o espectro Raman.

Vale ressaltar que a fase alfa sem nenhum aditivo apresenta banda mais alargada comparada com a fase beta que apresenta banda mais estreita, isso se deve ao fato de baixa organização estrutural na fase alfa devido a mesma apresentar ânions ocupando sua estrutura lamelar [85].

Em altas frequências, a banda em 3660 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento OH do hidróxido. Esta banda é bastante larga e decorre da baixa organização estrutural, da mesma maneira que as bandas a baixas frequências, em especial do conjunto de bandas na região de 400-600 cm⁻¹ [85].

A literatura mostra que o ombro localizado entre 515-517 cm⁻¹ para o NiCo (60:40 e 50:50), Figura 28, esta correlacionado com a presença do aditivo cobalto. Quando o cobalto é substituído por Ni na rede cristalina, acredita-se que o seu estado de oxidação é mais elevado que o de níquel [84;86].

Na Tabela 9 são mostradas as atribuições para as bandas características do acetato e da glicerina, que mesmo após diversas lavagens, antes da obtenção do produto final, possuem interação forte não sendo removidos completamente.

A incorporação do cobalto provoca mudanças estruturais na fase α -Ni(OH)₂. Em regiões de baixa frequência é possível verificar que com o aumento da porcentagem de cobalto ocorre um estreitamento e maior intensidade das bandas na região de 400-600 cm⁻¹. Isto pode estar relacionado com a diminuição de íons

acetato, glicerina e butanol intercalado ou adsorvido na matriz estrutural, sendo substituídos por átomos de cobalto, provocando uma maior organização estrutural.

Isso é muito importante, uma vez que os processos de oxidação e redução são acompanhados por uma variação da distância interlamelar do hidróxido, que dependendo da fase que se encontra ou sofrendo alterações, torna-se irreversível ao passar dos ciclos. Logo uma maior organização da estrutura com a melhor proporção de aditivo é de extrema importância diminuindo conseqüentemente a variação das lamelas, aumentando a durabilidade com relação às ciclagens eletroquímicas.

Os experimentos de espectroscopia Raman indicaram que ocorre uma incorporação efetiva de átomos de cobalto na retículo cristalino do hidróxido de níquel, causando pequenas modificações estruturais e devido o cobalto possuir características como raio iônico e massa atômica, próximas a do níquel acredita-se na formação de um material mais homogêneo.

Tabela 9. Atribuições para os espectros Raman obtidos para α -Ni(OH)₂ e com diferentes quantidade de cobalto na forma de pó, $\lambda_{(exc)}= 514\text{nm}$.

Modos vibracionais (cm ⁻¹)						Atribuição
Ni ₁₀₀	Ni _{90:10}	Ni _{60:40}	Ni _{50:50}	Ni _{40:60}	Ni _{20:80}	
458	460	477	473	480	–	$\nu\text{Ni-O(H)}$
–	554	554	554	550	556	$\nu\text{Ni-O}$
1064	1070	1067	1058	1071	1055	$\nu\text{C-O}$
1460	1455	1456	1459	1460	1456	δCOO^-
1630	1628	1626	1614	–	–	$\nu\text{C=O}$
2926 e 2858	2926 e 2854	2926 e 2862	2926 e 2863	2926 e 2863	2923 e 2862	$\nu\text{CH}_2(\text{gly})$
2960 e 2870	–	–	–	–	–	$\nu\text{CH}_3(\text{but})$
3660	3670	3666	3670	3666	3658	$\nu\text{O-H}$

v: estiramento e δ : modo de deformação ; gly: glicerina; but: butanol

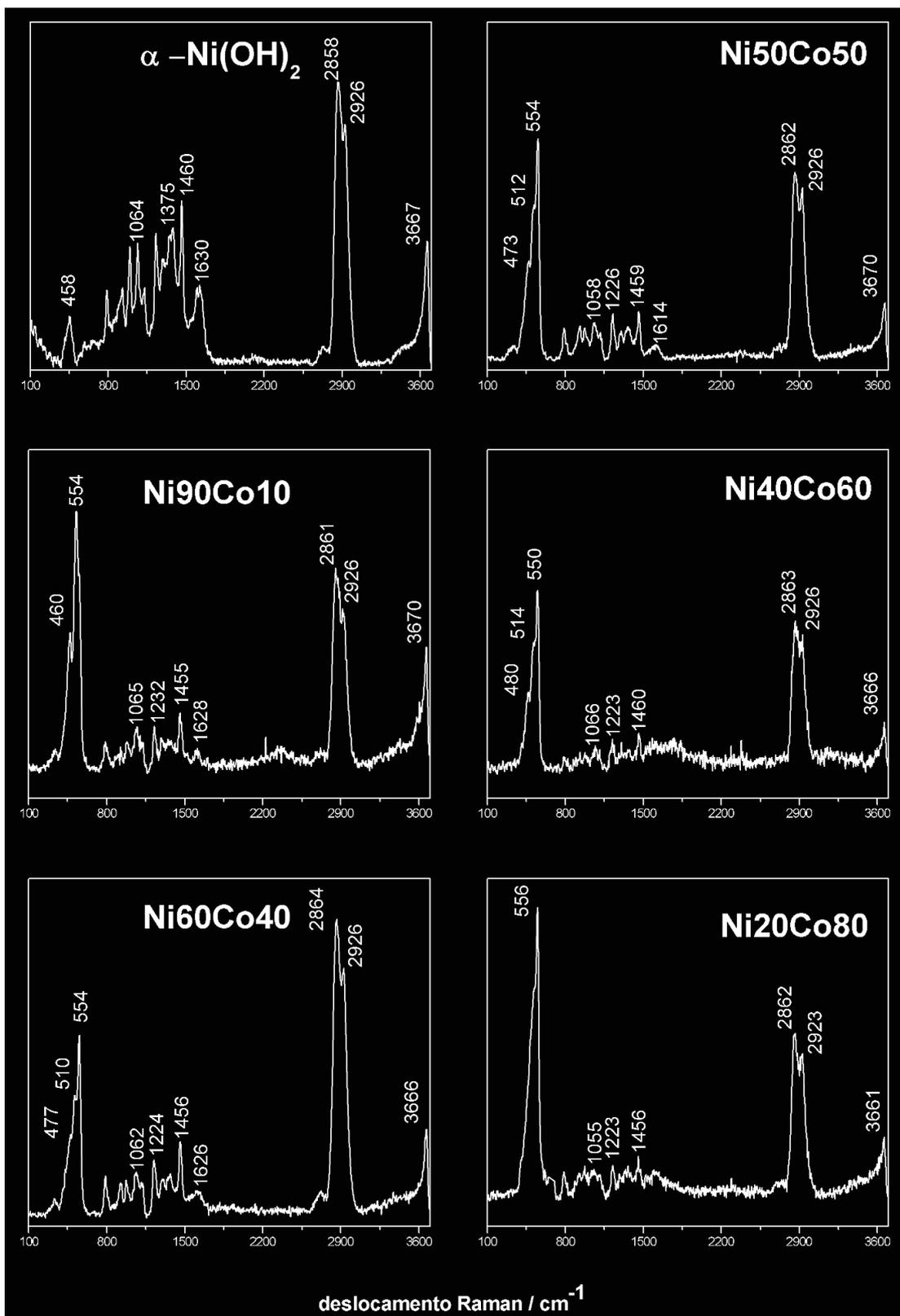


Figura 28. Espectros Raman obtidos para as amostras de NiCo em diferentes proporções.

Análise Térmica Simultânea - TG/DTA

A estabilidade térmica dos OHD foram estudadas através de medidas simultâneas de TG/DTA, também foi possível determinar as perdas de massa dos materiais de partida proveniente da síntese. As curvas de TG foram obtidas sob atmosfera dinâmica de ar comprimido (vazão 200 mL.min⁻¹). Massa das amostras de 11,2-14,6 mg, razão de aquecimento 10°C min⁻¹; cadinho de Pt. Os experimentos foram realizados partindo da temperatura ambiente até 1100 °C, para amostras na forma de pó.

Pode-se observar Figura 29 (A-F) que na média todos os materiais apresentam quatro eventos principais. O primeiro evento com temperatura máxima entre (60-80 °C), é atribuído a perda de massa de água de hidratação, com: A) 3,05 %, B) 8,7 %, C) 4,7 %, D) 3,7 %, E) 3,6 % e F) 3,8 %.

O segundo evento as perdas de massa ocorrem em temperaturas entre (140-195 °C), com picos de DTG alargados que demonstra que os processos são lentos e atribuídos a saída de compostos orgânicos como a glicerina e o butanol, materiais que fazem parte do processo de síntese, que não são totalmente lixiviados dos OHDL, totalizando uma perda de: B) 10 %, E) 12,6 % e F) 14,9 %. Para A, C e D, respectivamente as perdas de massa ocorrem em duas etapas, 6,63 e 2,88 % temperatura entre 150 e 200 °C; 14,3 e 3,6 % temperatura entre 150 e 180 °C; 8,8 e 4,3 %, temperaturas entre 130 e 150 °C, essas duas perdas são mais pronunciadas nesses materiais, por ter butanol em maior quantidade, que sofre combustão antes da glicerina.

A Figura 29, pela curva de DTA é possível avaliar a energia envolvida nos processos (A), (C) e (D), quanto (B), (E), (F), sendo esses eventos exotérmicos, ou seja, sofrem combustão. O terceiro evento com processos de perda de massa entre 277 e 338 °C são provenientes da desidratação/desidroxilação dos HDL, para formação de óxidos de níquel e cobalto. Esse processo com adição do íon cobalto, ao α -Ni(OH)₂, fazem com que os eventos ocorram em temperaturas distintas. A desidratação/desidroxilação das amostras (Figura 29 A-F) são respectivamente 294 e 303 °C e 29,79 %; 311 °C e 54,9 %; 291 e 338 °C e 49,5 %; 284 e 327 °C e 36,2 %; 277 e 310 °C e 30 %; 282 e 323 °C e 36,6 %.

Nota-se que essa perda de massa acontece em duas etapas com exceção do (B) Ni/Co (80-20) em uma única etapa. Ocorre ainda um quarto evento proveniente da degradação da estrutura lamelar com temperaturas acima de 350

°C, nas amostras de (A-F), respectivamente, 0,88 % , 2 %, 1,2 %, 2,3 %, 3,6 %, 3,7 %, água fortemente ligada a estrutura cristalina do HDL.

O trabalho proposto segue a síntese de Martins e col. [87], somente com a substituição de hidróxido de potássio por sódio. Os autores argumentam a existência de quatro eventos principais, e que o fator relevante quando a um aumento gradual na composição de cobalto em relação ao níquel, é a estabilidade térmica maior dos materiais, ou seja, o evento acontece em temperaturas maiores.

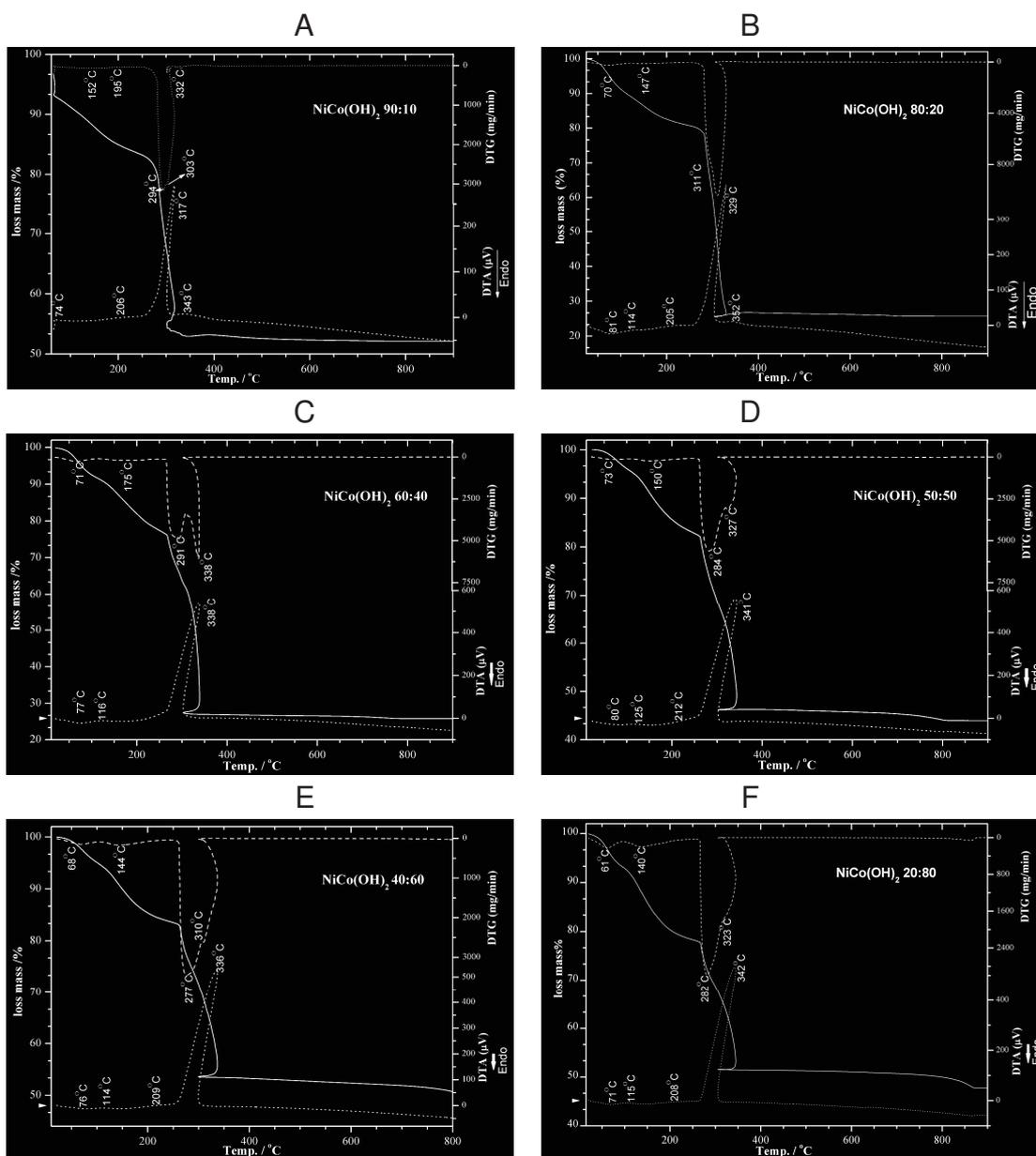


Figura 29. Análise térmica simultânea (TG/DTA) das amostras na forma de pó NiCo : (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80.

No trabalho proposto foi difícil comparar todas as amostras com diferentes % de cobalto, devido a diferença de massa das amostras utilizadas, em nível de comparação a amostra (A) com menor massa e menor estabilidade térmica, a amostra (D) com maior massa e maior estabilidade térmica relacionado a desidroxilação. Foi possível comparar as amostras de NiCo com aumento da composição do íon Co para (B), (E), (F) com massa entre 11-12 mg, nesse caso a estabilidade térmica é maior em (F). As curvas termogravimétricas da Figura 29 de (A-F) ainda mostram que o processo de desidroxilação acontece rapidamente, pela curva DTG ser estreita, e com o material com maior estabilidade térmica para (C) NiCo (60 /40).

Comportamento eletroquímico

Os voltamogramas da Figura 30 mostram os resultados obtidos para o eletrodo modificado com os diversos OHD, sequência de 50 ciclos sucessivos. Esse estudo foi realizado para avaliar o comportamento dos eletrodos modificados em termos de estabilidade eletroquímica.

Uma análise geral dos voltamogramas na Figura 30 permite verificar algumas características em comum. Primeiramente os processos de oxidação e redução se tornam mais definidos após várias ciclagens, podendo ser distinguidos os picos anódicos e catódicos referente aos processos do Ni(II)/Ni(III), observa-se também a contribuição dos processos do Co(II)/Co(III) e o potencial de pico desloca-se um pouco para o sentido de menor valor, permanecendo praticamente constante.

Esse deslocamento do pico redox é uma importante melhora promovida pela adição de cobalto, porém com a adição de grandes quantidades ocorre uma inversão do processo redox formando óxidos de cobalto. Com o aumento da porcentagem de cobalto (50:50; 40:60 e 20:80) o mesmo deixa de ser um aditivo, mas passa a ser a espécie eletroativa responsável pelo processo de oxidação e redução, isso fica evidente no voltamograma na Figura 30 (20:80) que possui perfil voltamétrico semelhante ao da Figura 31 (cobalto puro).

Com relação ao ΔE_{pico} os valores de reversibilidade das diversas proporções de NiCo são ilustrados na Tabela 10, onde o aumento da proporção de cobalto até uma determinada quantidade, torna o processo mais irreversível.

Os valores de ΔE_p na Tabela 10, indicam que a proporção NiCo 60:40 (44 mV) é a mais reversível, porém o voltamograma possui os picos com menor definição e tornam-se mais estreitos quando comparado com o NiCo-80:20 (55 mV) isso pode estar relacionado com a competição entre os sítios de níquel e do cobalto.

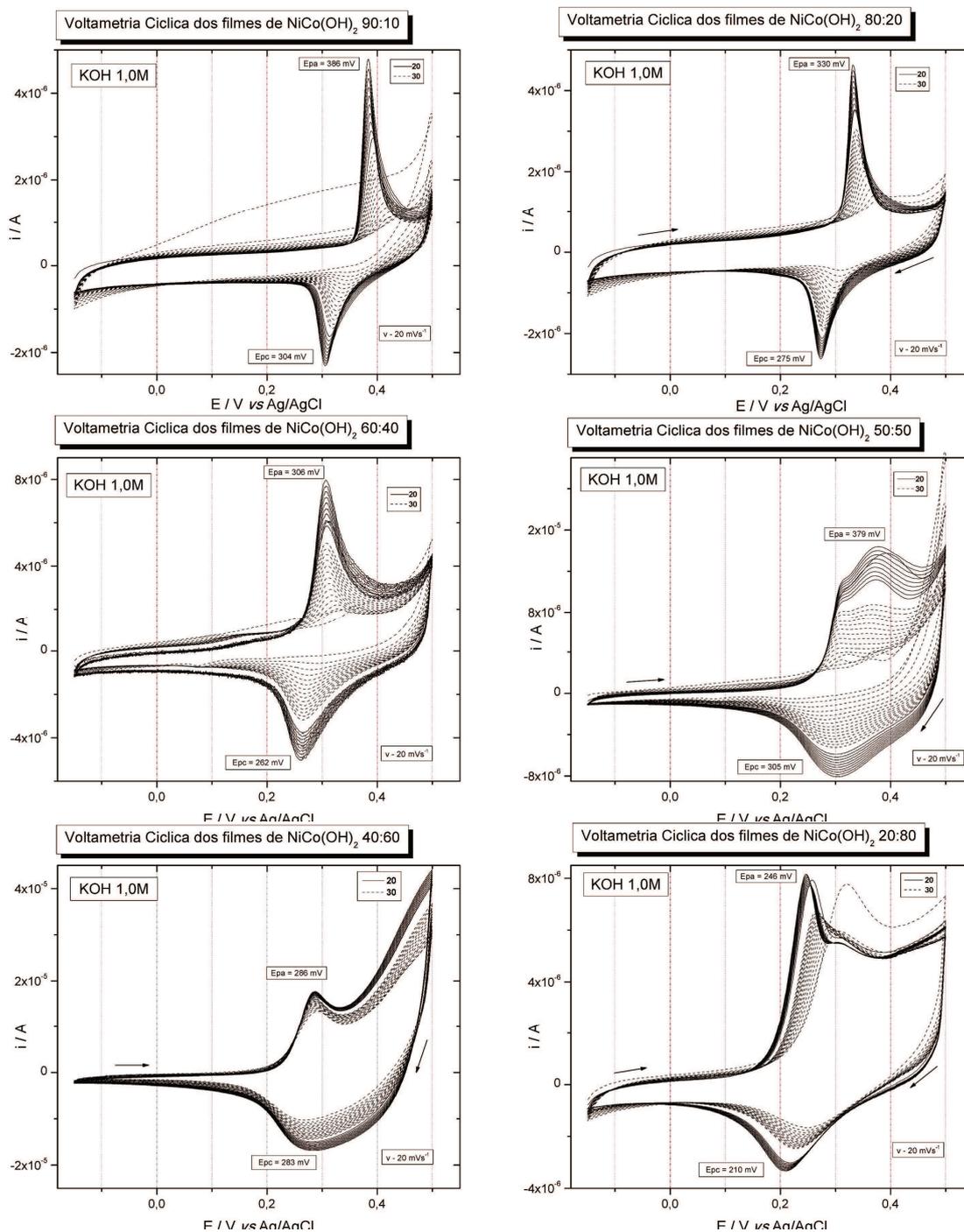
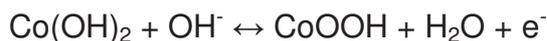


Figura 30. VCs do eletrodo modificado com os NiCo, em solução aquosa de KOH (1,0 M), $v=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), 50 ciclos sucessivos.

Na Figura 31, é apresentado o perfil voltamétrico do eletrodo modificado com gel de cobalto na presença do eletrólito suporte KOH 1 mol.dm⁻³ durante 50 ciclos, após ativação do filme ocorrendo a eletroxidação da glicerina os dois picos referentes ao processo redox de cobalto tornam-se distinguíveis (Co^{IV}/Co^{III} e Co^{III}/Co^{II}). Pode-se observar que o pico Co³⁺ apresenta certo envelhecimento ou intercalação de íons [3;88]. A reação eletroquímica que corresponde aos picos redox pode ser expressa como se segue:



Ou

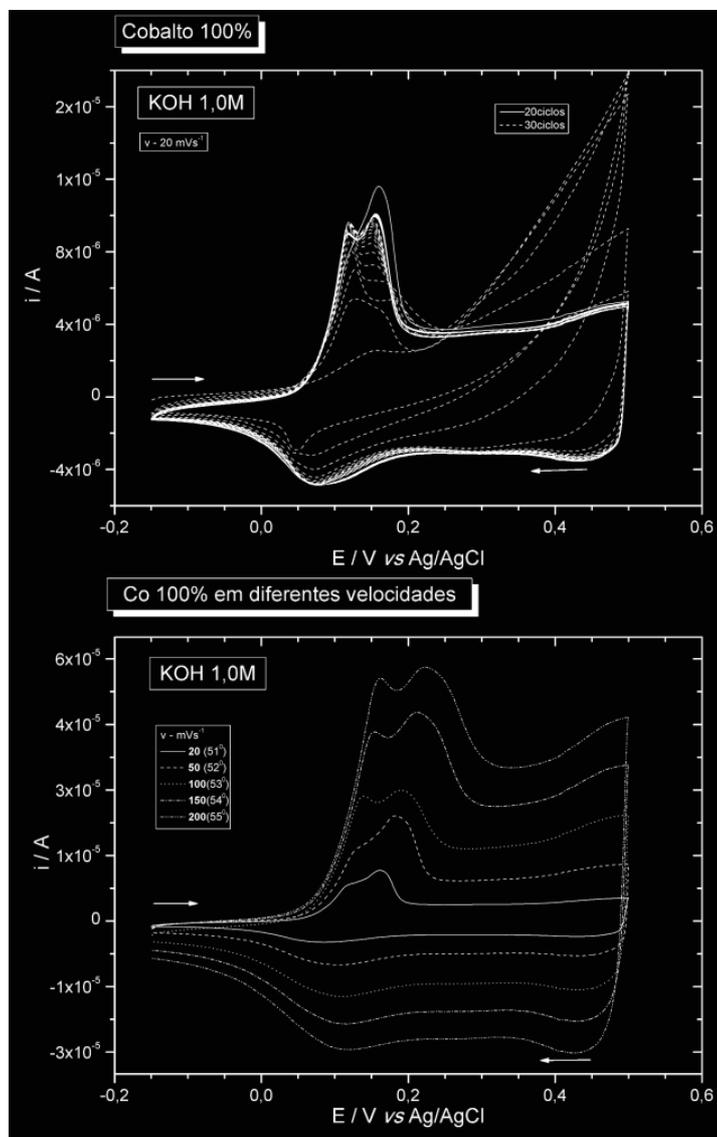
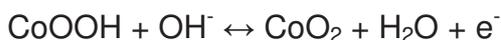


Figura 31. VCs do eletrodo de Pt modificado com o gel de cobalto, em solução aquosa de KOH (1,0 M), $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl-3M), 50 ciclos sucessivos.

Na Figura 32 é mostrado o VC referente ao 51° ciclo, para os melhores resultados destacados na Tabela 10, bem como VC do OHD de hidróxido níquel puro. Os mesmos indicam o deslocamento do pico redox e também a presença dos materiais mistos nas proporções mais reversíveis.

Tabela 10. Valores de ΔE_p no 50° ciclo em diferentes proporções de níquel e cobalto em solução alcalina (KOH).

KOH (1M)	Epa (50° ciclo)	Epc (50° ciclo)	$\Delta E_p/mV$
Ni 100*	395	300	95
NiCo 90:10	386	304	82
NiCo 80:20	330	275	55
NiCo 60:40	306	262	44
NiCo 50:50	379	305	74
NiCo 40:60	286	283	-
NiCo 20:80	246	210	36
Co 100*	-	-	-

*Ni100% e Co100% se encontram no início dos resultados parciais figura 14 e figura 29.

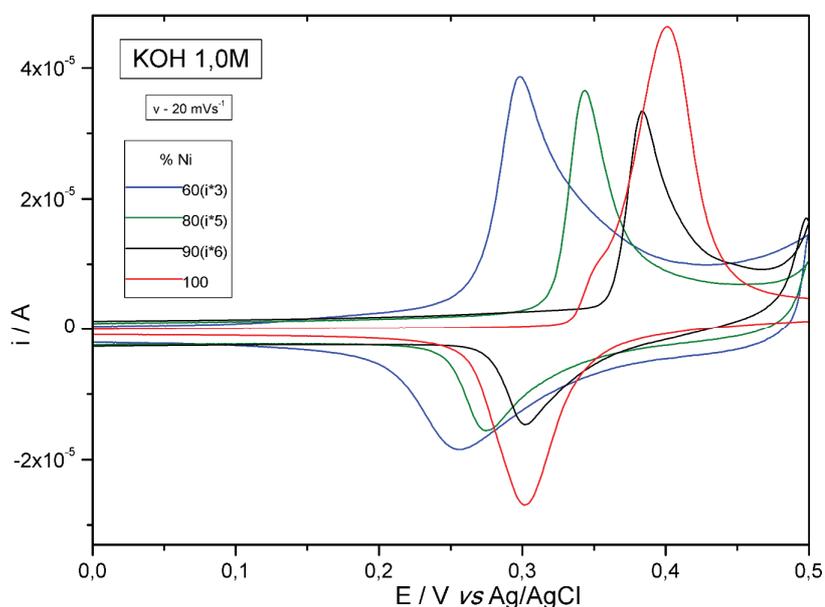


Figura 32. Comparativo do 51° VC para os OHD (100, 90/10; 80/20, 60/40) em meio de KOH (1,0 mol.dm⁻³).

CONCLUSÕES PARCIAIS

O hidróxido de cobalto funciona como um bom aditivo melhorando a condutividade do material, apresentando boa estabilidade eletroquímica. O potencial redox do hidróxido de níquel é deslocado para potenciais catódicos não favorecendo a evolução do oxigênio melhorando a estabilidade do material na fase α -Ni(OH)₂ afastando-se do potencial redox da fase β -Ni(OH)₂.

Dentre as várias proporções sintetizadas (NiCo - 90:10; 80:20 60:40; 50:50; 40:60; 20:80) o NiCo (60:40) apresenta o melhor resultado eletroquímicos dentre as demais proporções, onde o plano de reflexão (003) apresenta uma maior distância basal facilitando uma maior difusão dos íons.

CAPITULO 5 - APLICAÇÕES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Hidróxido de Níquel utilizado na eletrocatalise de alcoóis para a célula a combustível

Experimental

Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

Medidas de voltametria cíclica em solução de KOH 1 mol L⁻¹ foram utilizadas para estudar o comportamento eletroquímico de eletrodos de platina modificados com BNi (compósito bentonita-níquel) e NiCo60:40, na faixa de potenciais entre -0,85 a 0,2 V versus Ag/AgCl(3M). O eletrodo modificado foi ativado na solução KOH antes de iniciar as adições de alcoóis. Após a ativação, foram adicionados os alcoóis (metanol, etanol e glicerol) de modo a alcançar uma concentração de 1 mol.dm⁻³ do álcool de interesse. Os voltamogramas foram obtidos em uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ em solução saturada com N₂.

Posteriormente, foram realizados experimentos de cronoamperometria para investigar a eletroatividade dos materiais bem como a estabilidade dos mesmos. As cronoamperometrias foram obtidas em solução de KOH 1 mol L⁻¹ + 1 mol L⁻¹ do álcool de interesse, saturada com N₂, no potencial de -0,4 V versus Ag/AgCl por 1800 s.

Resultados e Discussões

O sistema utilizado neste trabalho, eletrodo de Pt modificado, visa simular catalisadores a base de platina comumente utilizados na área de células a combustível. Assim, a platina atua na dehidrogenação do álcool, enquanto o material utilizado na modificação atua como um co-catalisador fornecendo espécies oxigenadas a baixos potenciais para oxidar intermediários fortemente adsorvidos nos sítios de platina (como, por exemplo, o CO), evitando o envenenamento e, conseqüentemente, a desativação do eletrocatalisador. Assim, apesar do níquel não sofrer processo redox no potencial -0,85 a 0,2 V, o mesmo possui espécies oxigenadas (Ni(OH)₂) que ajudam na oxidação CO a CO₂ e na liberação dos sítios catalíticos.

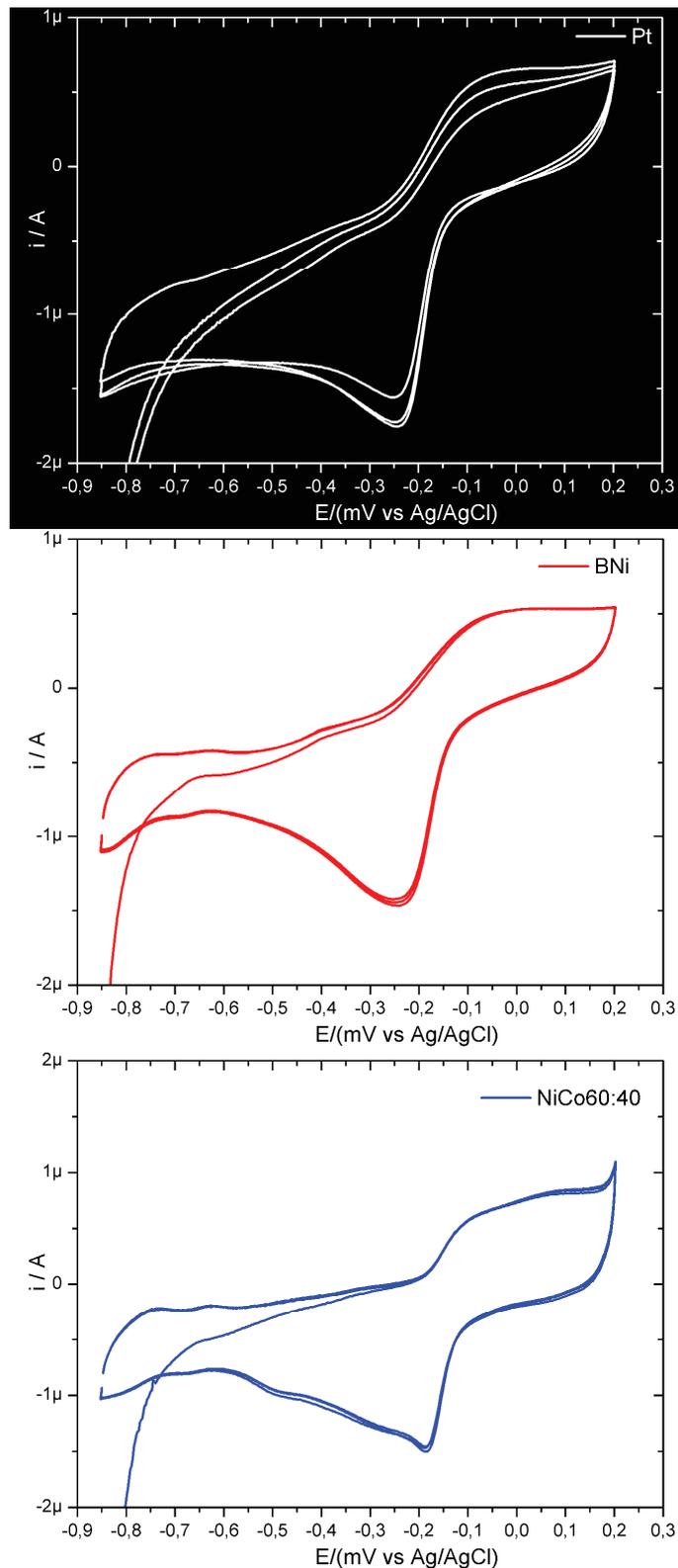


Figura 33. VC dos diversos materiais antes da adição dos alcoóis

O comportamento eletroquímico dos materiais sem a adição de alcoóis é representado na Figura 33, percebe-se um comportamento diferenciado dos voltamogramas na Figura 34 (A) onde encontram-se os voltamogramas cíclicos

para oxidação de metanol sobre o eletrodo de Pt com e sem modificação. Pode-se perceber que a oxidação do metanol inicia em valores de potenciais menores no eletrodo modificado com NiCo6040 (-598mV) comparado ao eletrodo modificado com BNi (-590V) e com o eletrodo de Pt sem modificação (-585mV).

Na Figura 34 (B) encontram-se as cronoamperometrias para oxidação de metanol sobre o eletrodo de Pt com e sem modificação. Os valores de corrente final, após a aplicação de um potencial de -0,4V vs Ag/AgCl por 30 min apresentam a seguinte ordem: NiCo60:40 > BNi > Pt. Este estudo mostra que o eletrodo modificado com NiCo60:40 e com BNi apresentam maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do metanol que a Pt.

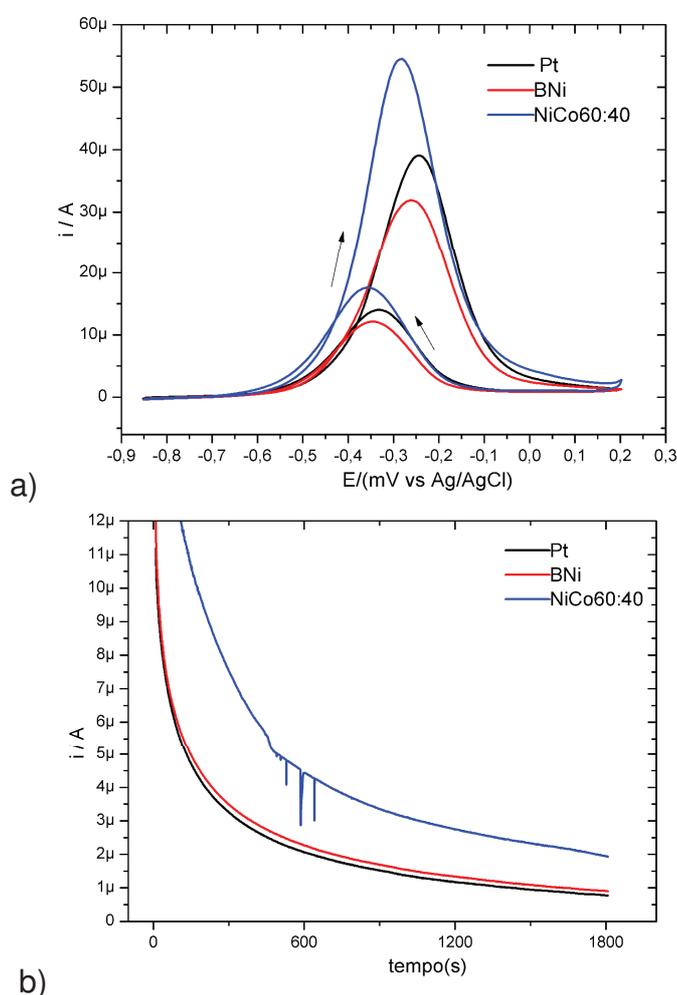


Figura 34. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), após a adição de **METANOL**. (b) cronoamperometria nos diferentes electrocatalisadores.

Na Figura 35 (A) encontram-se os voltamogramas cíclicos para oxidação de etanol sobre o eletrodo de Pt com e sem modificação. Pode-se perceber que a

oxidação do etanol inicia em valores de potenciais menores no eletrodo modificado com NiCo6040 (-688mV) comparado ao eletrodo modificado com BNi (-592mV) e com o eletrodo de Pt sem modificação (-551mV).

Na Figura 35 (B) encontram-se as cronoamperometrias para oxidação de etanol sobre o eletrodo de Pt e Pt modificada. Os valores de corrente final, após a aplicação de um potencial de -0,4V vs Ag/AgCl por 30 min apresentam a seguinte ordem: BNi > NiCo60:40 > Pt. Estes resultados de cronoamperometria também mostra uma maior estabilidade do eletrodo modificado com BNi comparado ao eletrodo modificado com NiCo60:40, culminando na maior eletroatividade do primeiro ao final do período de tempo estudado. Este estudo mostra que o eletrodo modificado com NiCo (60:40) e BNi apresenta maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol que a Pt.

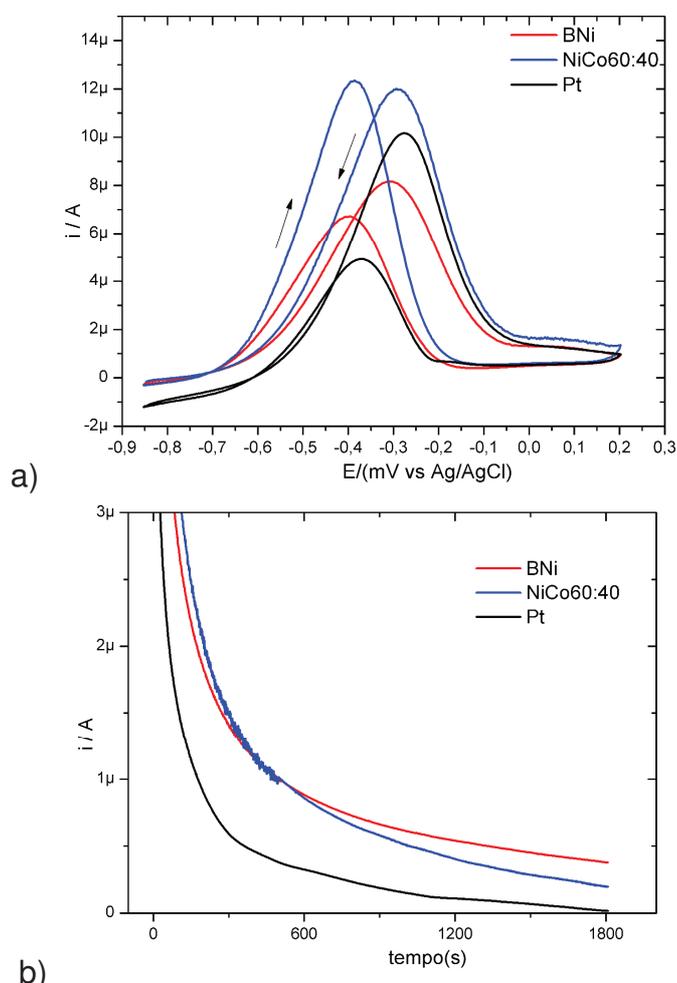


Figura 35. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH ($1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$), após a adição de **ETANOL** (b) cronoamperometria dos diferentes electrocatalisadores.

Na Figura 36 (A) encontram-se os voltamogramas cíclicos para oxidação de glicerol sobre o eletrodo de Pt com e sem modificação. Pode-se perceber que a oxidação do glicerol inicia em valores de potenciais menores no eletrodo modificado com NiCo6040 (-533mV) e no eletrodo de Pt sem modificação (-511mV) comparado ao eletrodo modificado com BNi (-494mV).

Na Figura 36 (B) encontram-se as cronoamperometrias para oxidação de glicerol sobre o eletrodo de Pt com e sem modificação. Os valores de corrente final, após a aplicação de um potencial de -0,4V vs Ag/AgCl por 30 min apresentam a seguinte ordem: NiCo60:40 > Pt > BNi. Este estudo mostra que o eletrodo modificado com NiCo60:40 apresenta maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do glicerol que o eletrodo de Pt de modificação

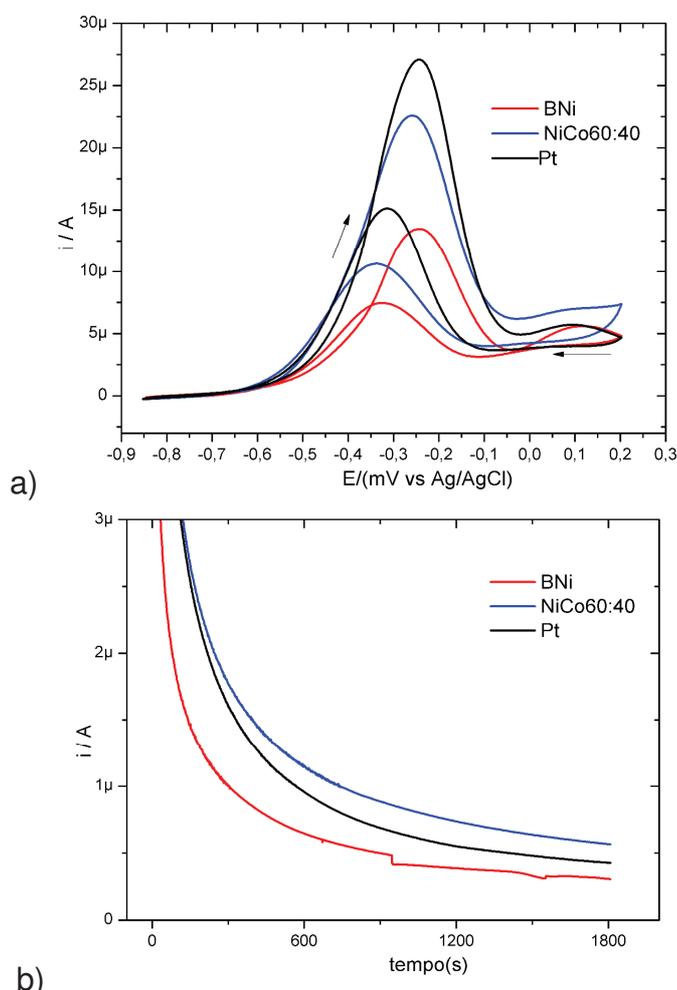


Figura 36. (a) VC dos eletrodos modificados em solução de KOH ($1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$), após a adição de **GLICEROL**. (b) cronoamperometria nos diferentes electrocatalisadores.

CONCLUSÕES PARCIAIS

Este estudo preliminar mostra que os materiais BNi e NiCo (60:40) são promissores para o uso como co-catalisadores, uma vez que as respostas foram melhores para a oxidação dos diferentes alcoóis no eletrodo modificado do que no eletrodo de platina sem modificação. Também foram observados resultados distintos que variam de álcool para álcool. Experimentos adicionais são necessários para investigar a superfície dos catalisadores por diferentes técnicas e elucidar os devidos mecanismos da oxidação eletroquímica para os alcoóis em meio alcalino.

CAPITULO 6 – Conclusões, Perspectivas Futuras, Produção Científica e Bibliografia

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação mostra que o método sol-gel via glicerina é adequado para preparação de material misto (BNi) e óxido mistos (NiCo), que apresentaram resultados de comportamento eletroquímico melhores aos dos materiais formados por outras rotas sintéticas. As principais vantagens desse método de síntese é sua facilidade de manuseio, baixo custo bem como sua reprodutibilidade para obter grandes quantidades.

O BNi foi estudado por dois métodos de secagem: dessecador a vácuo e liofilizador. Os melhores resultados observados foram para o material liofilizado. No DRX o espaçamento $d_{(001)}$ foi aumentado, dando indício que ocorreu intercalação e uma forte interação das espécies envolvidas. As imagens de MEV, mostram uma maior área superficial para o material liofilizado, isso fica evidente nos voltamogramas obtidos, mostrando um melhor comportamento eletroquímico.

A partir de análise elementar de XRF e EDS foi possível estimar a composição para os óxidos mistos NiCo, cujo valores ficaram muito próximos do valor teórico utilizado na síntese. Por DRX e espectroscopia Raman pode-se observar que ocorreu a formação do HDL. Nas curvas termogravimétricas a faixa de temperatura em que ocorre a desidratação/desidroxilação para formação dos óxidos e aumentada com a adição de cobalto fornecendo maior estabilidade para o material.

Através do estudo do comportamento eletroquímico o material que apresenta melhor perfil voltamétrico foi o NiCo (60:40), pois o VC apresenta o menor potencial redox nas regiões catódicas, distanciando do potencial da reação OH^-/O_2 .

Um estudo preliminar mostra-se que os materiais BNi e NiCo são bons eletrocatalisadores de metanol, porém estudos mais detalhados serão realizados, visando concluir o manuscrito. De maneira geral os materiais estudados são promissores para serem aplicados em eletrocatalise, sensores e dispositivos eletroquímicos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados nesta dissertação são promissores, por ex., os resultados aplicados como eletrocatalisadores são importantes para se propor a montagem de célula a combustível. Da mesma forma, a estabilidade eletroquímica frente a ciclos sucessivos, são passíveis de armazenamento de energia na forma de baterias secundárias.

Resultados descritos na literatura e não testados neste trabalho, prevê-se a possibilidade de utilização dos materiais para montagem de dispositivos eletroquímicos e sensores analíticos. Conhece-se muito da sensibilidade do Ni(OH)_2 frente a analitos redox ou espécies gasosas, tais como: glicose, nitrato/nitrito, sulfato/sulfito, uréia, amônia, etc.

Desta forma, acreditamos haver ainda um vasto campo de aplicação, cujas potencialidades foram inicialmente apresentadas neste trabalhos e outras apontadas pela literatura. Queremos dar continuidade ao trabalho desenvolvendo dispositivos eletroquímicos e eletroanalíticos baseados em níquel coloidal e seu derivado com argila, em especial as esmectitas.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos científicos na forma de painel:

- 1) DANCZUK, M., ANAISSI, F. J., JUNIOR, C. V. N., Desenvolvimento de nanopartículas α -Ni(OH)₂ intercaladas em argilas (Volclay e Argel) com potencial aplicação para sensores de baterias. V Simpósio de Química Aplicada e VI Jornada de Pós-Graduação em Química. Agosto 2011.
- 2) JUNIOR, C. V. N. DANCZUK, M., ANAISSI, F. J., VILESKI, H. M., ELETRODOS MODIFICADOS COM COMPÓSITO ARGILA/NÍQUEL COLOIDAL COMO SENSOR DE URÉIA. XVIII SIBEE. Setembro 2011.
- 3) DANCZUK, M., ANAISSI, F. J., JUNIOR, C. V. N., Estudo eletroquímico dos polimórfos Ni(OH)₂ aplicados a diferentes eletrólitos suportes. VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química. Agosto 2012
- 4) JUNIOR, C. V. N., BORTOTI, A., DANCZUK, M., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. Materiais com propriedades eletrocromáticas: hidróxido de níquel e polianilina. VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química. Agosto 2012
- 5) JUNIOR, C. V. N., BORTOTI, A., DANCZUK, M., ANAISSI, F. J., CASTRO, E. G., MARTINS, P. R., ARAIKI, K. Estudo comparativo da composição do material óxido/hidróxido duplo lamelar NiCo(OH)₂ por MEV/EDS e XRF. XIX Encontro de Química da Região Sul, novembro 2012.
- 6) JUNIOR, C. V. N., BORTOTI, A., DANCZUK, M., ANAISSI, F. J., CASTRO, E. G., Estudo eletroquímico dos materiais mistos eletroativos combinados pela interação de níquel coloidal e argilas esmectitas. XIX Encontro de Química da Região Sul, novembro 2012.
- 7) DETLINGER, P., JUNIOR, C. V. N., ANAISSI, F. J. Propriedades Eletroquímicas de Eletrodos Modificados Ni(OH)₂, 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, outubro de 2012.

Prêmios:

1) Trabalho premiado em 2° lugar como melhor painel no VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química, intitulado como: Materiais com propriedades eletrocromicas: hidróxido de níquel e polianilina, de autoria JUNIOR, C.V.N., BORTOTI, A., DANCZUK, M.,CASTRO,E.G., ANAISSI, F. J. em Agosto 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ZHANG, W.; JIANG, W.; YU, L.; FU, Z.; XIA, W.; YANG, M. Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical Ni(OH)₂ positive materials for Ni–MH batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 473-480, 2009.
- 2 VIDOTTI, M.; VAN GRECO, C.; PONZIO, E. A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 4, p. 554-560, 2006.
- 3 HU, C.-C.; CHEN, J.-C.; CHANG, K.-H. Cathodic deposition of Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ for asymmetric supercapacitors: Importance of the electrochemical reversibility of redox couples. **Journal of Power Sources**, v. 221, n. 0, p. 128-133, 2013.
- 4 LANG, J.-W.; KONG, L.-B.; LIU, M.; LUO, Y.-C.; KANG, L. Co_{0.56}Ni_{0.44} Oxide Nanoflake Materials and Activated Carbon for Asymmetric Supercapacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. A1341-A1346, January 1, 2010 2010.
- 5 SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- 6 VIDOTTI, M.; SILVA, M. R.; SALVADOR, R. P.; TORRESI, S. I. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 4030-4034, 2008.
- 7 VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. I. C. D. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, p. 2176-2186, 2010.
- 8 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 9 CHIGANE, M.; ISHIKAWA, M. Enhanced Electrochromic Property of Nickel Hydroxide Thin Films Prepared by Anodic Deposition. **Journal of the**

-
- Electrochemical Society**, v. 141, n. 12, p. 3439-3443, January 1, 1994 1994.
- 10 OLIVEIRA, S. C. D.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. D. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, p. 79-87, 2000.
- 11 MARTINS, P. R.; ARAÚJO PARUSSULO, A. L.; TOMA, S. H.; ROCHA, M. A.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. **Journal of Power Sources**, v. 218, n. 0, p. 1-4, 2012.
- 12 MAVIS, B.; AKINC, M. Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: structural stability and electrochemistry. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 2, p. 308-317, 2004.
- 13 SAC-EPÉE, N.; PALACÌN, M. R.; DELAHAYE-VIDAL, A.; CHABRE, Y.; TARA/SCON, J. M. Evidence for Direct γ -NiOOH \leftrightarrow β -Ni(OH)₂ Transitions during Electrochemical Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 5, p. 1434-1441, January 1, 1998 1998.
- 14 BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1079-1087, 1966.
- 15 BARNARD, R.; RANDALL, C. F. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes: Part V. Voltammetric behaviour of electrodes containing β -Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources**, v. 9, n. 2, p. 185-204, 1983.
- 16 FREITAS, M. B. J. G. Nickel hydroxide powder for NiO·OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, v. 93, n. 1–2, p. 163-173, 2001.
- 17 RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R. Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 2, p. 271-278, 2000.
- 18 DELAHAYE-VIDAL, A.; FIGLARZ, M. Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II. Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 17, n. 3, p. 589-599, 1987/05/01 1987.

-
- 19 TORRESI, R. M.; VÁZQUEZ, M. V.; GORENSTEIN, A.; DE TORRESI, S. I. C. Infrared characterization of electrochromic nickel hydroxide prepared by homogeneous chemical precipitation. **Thin Solid Films**, v. 229, n. 2, p. 180-186, 1993.
- 20 O'GRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; SWIDER, K. E.; CORRIGAN, D. A. In Situ X-Ray Absorption Near-Edge Structure Evidence for Quadrivalent Nickel in Nickel Battery Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 5, p. 1613-1617, January 1, 1996 1996.
- 21 DELAHAYE-VIDAL, A.; BEAUDOIN, B.; SAC-EPÉE, N.; TEKAIA-ELHSISSEN, K.; AUDEMER, A.; FIGLARZ, M. Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3-4, p. 239-248, 1996.
- 22 M. JAYALAKSHMI, N. V., B. RAMACHANDRA REDDY, M. MOHAN RAO. Optimum conditions to prepare high yield, phase pure α -Ni(OH)₂ nanoparticles by urea hydrolysis and electrochemical ageing in alkali solutions. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 272-275, 2005.
- 23 CABANAS-POLO, S.; SUSLICK, K. S.; SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 901-906, 2011.
- 24 CORRIGAN, R. M. B. A. D. A. Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochromic Properties of Nickel Hydroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1369 - 1374, 1989.
- 25 VIDOTTI, M.; SILVA, M. R.; SALVADOR, R. P.; TORRESI, S. I. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 4030-4034, 2008.
- 26 ROCHA, M. A. W., H.; ARAKI, K.; ANAISSI, F. J.; TOMA, H. E. . A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 3985-3996, 2011.
- 27 HWANG, M.-Y. C. A. B.-J. Transformation of β -Ni(OH)₂ to NiO nano-sheets via surface nanocrystalline zirconia coating: Shape and size retention. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, p. 28-33, 2006.

-
- 28 ZHAO, Y. L.; WANG, J. M.; CHEN, H.; PAN, T.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Different additives-substituted α -nickel hydroxide prepared by urea decomposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 91-98, 2004.
- 29 KIANI, M. A.; MOUSAVI, M. F.; GHASEMI, S. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of β -Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5794-5800, 2010.
- 30 GUERLOU-DEMOURGUES, L.; DENAGE, C.; DELMAS, C. New manganese-substituted nickel hydroxides: Part 1. Crystal chemistry and physical characterization. **Journal of Power Sources**, v. 52, n. 2, p. 269-274, 1994.
- 31 DAI, J.; LI, S. F. Y.; XIAO, T. D.; WANG, D. M.; REISNER, D. E. Structural stability of aluminum stabilized alpha nickel hydroxide as a positive electrode material for alkaline secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 89, n. 1, p. 40-45, 2000.
- 32 CHEN, Y.-T.; WU, C.-W. Effect of grain size on nanomechanical property Ni₈₀Fe₂₀ thin film. **Intermetallics**, v. 34, n. 0, p. 89-93, 2013.
- 33 DE TORRESI, S. I. C. The effect of manganese addition on nickel hydroxide electrodes with emphasis on its electrochromic properties. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 9, p. 1101-1107, 1995.
- 34 HU, Z.-A.; XIE, Y.-L.; WANG, Y.-X.; WU, H.-Y.; YANG, Y.-Y.; ZHANG, Z.-Y. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 10, p. 2737-2741, 2009.
- 35 WEHRENS-DIJKSMA, M.; NOTTEN, P. H. L. Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p. 3609-3621, 2006.
- 36 SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17-23, 2004.
- 37 WEE, J.-H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 8, p. 1720-1738, 2007.
-

-
- 38 SILVA, M. R. D.; ÂNGELO, A. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. **Química Nova**, v. 33, p. 2027-2031, 2010.
- 39 NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- 40 ABDEL RAHIM, M. A.; ABDEL HAMEED, R. M.; KHALIL, M. W. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 2, p. 160-169, 2004.
- 41 AGUIAR, M. R. M. P. D.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- 42 TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.
- 43 COELHO, A. C. V. S., P.S. . Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas - uma Revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.
- 44 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, p. 104-109, 1999.
- 45 PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNES, V. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. **Química Nova**, v. 22, p. 693-709, 1999.
- 46 ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J. F.; TOMA, H. E.; DOVIDAUSKAS, S.; COELHO, A. C. V. Characterization and properties of mixed bentonite-vanadium(V) oxide xerogels. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 1-2, p. 289-306, 2001.
- 47 DEMETS, G. J. F.; ANAISSI, F. J.; TOMA, H. E.; FONTES, M. B. A. Preparation and properties of polypyrrole/bentonite/vanadium (V) oxide ternary composites. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 4, p. 683-695, 2002.

-
- 48 BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3–4, p. 179-186, 2004.
- 49 DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8-24, 2008.
- 50 DA FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 1–2, p. 277-287, 2001.
- 51 FONSECA, M. G. D.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, v. 26, p. 699-707, 2003.
- 52 ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.
- 53 RENATO S. HIRATSUKA, C. V. S. E. S. H. P. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 54 GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 16-30, 1988.
- 55 BORGOGNONI, C. F.; BEVILACQUA, J. D. S.; PITOMBO, R. N. D. M. Freeze-drying microscopy in mathematical modeling of a biomaterial freeze-drying. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 48, p. 203-209, 2012.
- 56 TATTINI JR, V.; PARRA, D. F.; PITOMBO, R. N. D. M. Influência da taxa de congelamento no comportamento físico-químico e estrutural durante a liofilização da albumina bovina. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, p. 127-136, 2006.
- 57 HE, D.; MU, S.; PAN, M. Improved carbon nanotube supported Pt nanocatalysts with lyophilization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4699-4703, 2012.
- 58 SALUJA, V.; AMORIJ, J. P.; KAPTEYN, J. C.; DE BOER, A. H.; FRIJLINK, H. W.; HINRICHS, W. L. J. A comparison between spray drying and spray freeze drying to produce an influenza subunit vaccine powder for inhalation. **Journal of Controlled Release**, v. 144, n. 2, p. 127-133, 2010.
-

-
- 59 TOWER, O. F. Note on Colloidal Nickel Hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 176-178, 1923/01/01 1923.
- 60 ROCHA, M. A.; ANAISSI, F. J.; TOMA, H. E.; ARAKI, K.; WINNISCHOFER, H. Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 5, p. 970-976, 2009.
- 61 ROCHA, M. A. **NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM ARGILA BENTONITA E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL COLOIDAL**. 2004
- 62 CHENG, M.-Y.; HWANG, B.-J. Transformation of beta-Ni(OH)₂ to NiO nano-sheets via surface nanocrystalline zirconia coating: Shape and size retention. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 1, p. 28 - 33, 2006.
- 63 MICHAEL RAJAMATHI , P. V. K. A. R. S. Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification. **Journal of Materials Chemistry**, n. 2, p. 503-506, 2000.
- 64 A. AUDEMER, A. D., R. FARHI, N. SAC-EPÉE AND J.M. TARASCON. Electrochemical and Raman Studies of Beta-Type Nickel Hydroxides Ni_{1-x}Cox(OH)₂ Electrode Materials. **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2614-2620, 1997.
- 65 OLIVA, P.; LEONARDI, J.; LAURENT, J. F.; DELMAS, C.; BRACONNIER, J. J.; FIGLARZ, M.; FIEVET, F.; GUIBERT, A. D. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. **Journal of Power Sources**, v. 8, n. 2, p. 229-255, 1982.
- 66 PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.
- 67 POZSGAY, A.; FRÁTER, T.; SZÁZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKÁNSZKY, B. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 1, p. 27-36, 2004.
- 68 BRETT, A. M. O. E. B., C.M. **Eletroquímica, Princípios, métodos e aplicações**. 1993.
- 69 LIU, L.; ZHOU, Z.; PENG, C. Sonochemical intercalation synthesis of nano γ -nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 434-441, 2008.
-

-
- 70 ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J. F.; TOMA, H. E.; COELHO, A. C. V. Modified electrodes based on mixed bentonite vanadium(V) oxide xerogels. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 1, p. 48-53, 1999.
- 71 OKAJIMA, T.; OHSAKA, T.; OYAMA, N. Electrode kinetics of [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} complex confined in montmorillonite clay coatings on graphite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 315, n. 1-2, p. 175-189, 1991.
- 72 SEREBRENNIKOVA, I.; BIRSS, V. I. Mass changes accompanying the electrochemical reaction of sol-gel formed 50:50 Ni_{0.5}Co_{0.5} oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 493, n. 1-2, p. 108-116, 2000.
- 73 VISHNU KAMATH, P.; AHMED, M. F. Cyclic voltammetric studies of nickel hydroxide and cobalt hydroxide thin films in alkali and alkaline earth metal hydroxides. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, n. 3, p. 225-230, 1993/03/01 1993.
- 74 SHINZATO, M. C. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO POR ZEÓLITAS NATURAIS: REVISÃO CRÍTICA. **Revista do Instituto Geológico**, p. 71, 2007.
- 75 OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: 1981.
- 76 LEE, J. D. **Química Inorgânica - Não tão concisa** São Paulo- SP: 1999.
- 77 KALU, E. E.; NWOGA, T. T.; SRINIVASAN, V.; WEIDNER, J. W. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 163-167, 2001.
- 78 ZHU, W.-H.; KE, J.-J.; YU, H.-M.; ZHANG, D.-J. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives. **Journal of Power Sources**, v. 56, n. 1, p. 75-79, 1995.
- 79 VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. C. D.; KUBOTA, L. T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 245-249, 2008.
- 80 HONGLIANG LI, S. L., CHENGHUAN HUANGA, ZHI ZHOUA, YANHUA LI, DONG FANGA. Characterization and supercapacitor application of coin-like γ -nickel hydroxide
-

nanoplates. **Electrochimica Acta**, p. 89-94, 2011.

- 81 KALU, E. E.; NWOGA, T. T.; SRINIVASAN, V.; WEIDNER, J. W. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1–2, p. 163-167, 2001.
- 82 GUPTA, V.; KUSAHARA, T.; TOYAMA, H.; GUPTA, S.; MIURA, N. Potentiostatically deposited nanostructured α -Co(OH)₂: A high performance electrode material for redox-capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 9, p. 2315-2319, 2007.
- 83 SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- 84 DEABATE, S.; FOURGEOT, F.; HENN, F. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis. **Journal of Power Sources**, v. 87, n. 1–2, p. 125-136, 2000.
- 85 MARCIO VIDOTTI, C. M. C., SUSANA I. CÓRDOBA DE TORRESI. Estudos eletroquímicos e estruturais relacionados à utilização de Cério (Ce³⁺) como aditivo do eletrodo de hidróxido de níquel. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 28, n. 2, 2007.
- 86 BERNARD, M. C.; CORTES, R.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; BERNARD, P.; SENYARICH, S. Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources**, v. 63, n. 2, p. 247-254, 1996.
- 87 MARTINS, P. R.; ARAÚJO PARUSSULO, A. L.; TOMA, S. H.; ROCHA, M. A.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. **Journal of Power Sources**, v. 218, n. 0, p. 1-4, 2012.
- 88 CHANG, Z.; LI, H.; TANG, H.; YUAN, X. Z.; WANG, H. Synthesis of γ -CoOOH and its effects on the positive electrodes of nickel batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2435-2439, 2009.