

**NOVO MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE  
FILMES DE Ni(OH)<sub>2</sub> NANOESTRUTURADOS.**

**GUARAPUAVA**

**2012**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**NOVO MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE FILMES  
DE Ni(OH)<sub>2</sub> NANOESTRUTURADOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HÉLCIO MARCOS VILESKI**

**GUARAPUAVA-PR**

**2012**

**HÉLCIO MARCOS VILESKI**

**NOVO MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE FILMES DE Ni(OH)<sub>2</sub>  
NANOESTRUTURADOS.**

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

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes  
Orientador

GUARAPUAVA-PR  
2012

**HÉLCIO MARCOS VILESKI**

**NOVO MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE FILMES DE Ni(OH)<sub>2</sub>  
NANOESTRUTURADOS.**

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

Aprovada em 28 de fevereiro de 2012.

Prof. Dr. Henrique Dall’Antonia – UEL

Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes  
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2012

A minha família, especialmente meus pais e minha  
madrinha, que durante toda minha vida estiveram ao  
meu lado, acreditando em mim.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por todas as bênçãos concedidas e vida que tenho em minhas mãos.

Aos meu pais, por todo o incentivo, amor, carinho, paciência e compreensão. Vocês são meus exemplos de vida.

Ao meu irmão Claudinei que sempre me apoiou, e ajudou em horas difíceis.

A minha irmã Lucilene pelo forte incentivo me fazendo acreditar ainda mais em meus sonhos.

A minha excelentíssima noiva Raiany por estar ao meu lado todo esse tempo, tanto em momentos felizes como em momentos tristes.

A todos os professores do PPGQ que proporcionaram a construção do meu conhecimento

Ao Professor Doutor Fauze Jacó Anaissi e ao grupo do LABMAT pela amizade, ajuda e cooperação durante esse período.

Ao meu orientador Professor Doutor Mauro Chierici Lopes a sua paciência por causa de minhas enormes limitações, confiança, incentivo, motivação e acima de tudo pela sua amizade, dando conselhos e me inspirando no mundo da ciência, a você professor sou muito grato.

Aos demais professores do mestrado que tive a oportunidade de ser aluno e conhecê-los.

Ao LINE – Laboratório de Interfaces Eletroquímicas que deu o maior suporte para realização deste trabalho e aos demais participantes e amigos do laboratório.

Ao LABGATI pela realização das análises de absorção atômica, destacando os amigos Miguel e Angélica.

Ao Felipe grande amigo que realizou análises no EDS.

A todos os meus amigos de turma do mestrado, por terem ajudado durante todo este tempo. Fico muito grato a vocês Maurício (“xanxê”), José Batista (“moikano”), Luciane, Simone, Geancarlo (“Pato”), Ivonete, Luceli e a Angélica.

Aos demais amigos de Bituruna pelo incentivo e amizade e aos demais amigos encontrados em Guarapuava, os quais não necessitam ser citados, pois tais já sabem quem são.

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	<b>8</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>11</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>12</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>13</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>15</b>
2.1 Objetivo Geral .....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>3. Referencial Teórico</b> .....	<b>16</b>
3.1 Baterias: Custo Benefício e Preservação Ambiental.....	16
3.2 Baterias Secundárias.....	16
3.3 Materiais Nanoestruturados.....	17
3.4 Aplicação do Hidróxido de Níquel (Ni(OH) <sub>2</sub> ).....	17
3.5 Síntese do Ni(OH) <sub>2</sub> através do método Sol-Gel.....	18
3.6 Método de Eletrodeposição do Ni(OH) <sub>2</sub> .....	22
3.7 Estrutura do Hidróxido de Níquel.....	24
3.8 Importância do Aditivo na Matriz do Hidróxido de Níquel.....	25
3.9 Comportamento Eletroquímico do Hidróxido de Níquel em uma bateria NiMH.....	26
3.10 Proposta de um Novo Método a Partir da Combinação do Método Sol-Gel e Método de Corrigan (“Electrodialysis”).....	28
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>29</b>
4.1 Voltametria Linear dos Substratos.....	29
4.2 Preparação dos sóis.....	29
4.2.1 Sol de Ni(OH) <sub>2</sub> (sol “A”).....	29
4.2.2 Sol de Ni <sub>95%</sub> Co <sub>5%</sub> (sol “B”).....	30
4.2.3 Sol de Ni <sub>90%</sub> Co <sub>10%</sub> (sol “C”).....	30
4.2.4 Sol de Ni <sub>80%</sub> Co <sub>20%</sub> (sol “D”).....	30
4.2.5 Sol de Ni <sub>70%</sub> Co <sub>30%</sub> (sol “E”).....	30
4.2.6 Sol de Ni <sub>60%</sub> Co <sub>40%</sub> (sol “F”).....	30
4.3 Limpeza dos Eletrodos.....	30
4.4 Deposição.....	31
4.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.6 Medidas de Absorção Atômica.....	32
4.7 Difração de Raio-X (DRX).....	32
4.8 Voltametria Cíclica.....	32
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>34</b>
5.1 Estudos das Condições de Deposição.....	34
5.1.1 A Influência do pH na solução Precursora.....	34
5.1.2 Influência da Resistividade do Eletrólito.....	35
5.1.3 Reação de Desprendimento de H <sub>2</sub> .....	35
5.1.4 Efeito da Densidade de Corrente de Deposição.....	37
5.2 Caracterização Estrutural e Morfológica do Material Depositado.....	48
5.2.1 Caracterização por Difração de Raio-X.....	48
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Ni(OH) <sub>2</sub> .....	49
5.3 Controle de Composição e Espessura.....	53

5.3.1 Análise da Composição do Filme Depositado por Absorção Atômica.....	53
5.4 Comportamento Voltamétrico.....	55
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>64</b>
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>65</b>



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>NiMH</i>	Níquel metal hidreto ou Níquel hidreto metálico
<i>z</i>	Carga do metal
<i>t</i>	intervalo de tempo
<i>n</i>	Número de águas coordenadas
<i>OR</i>	Alcóxidos metálicos
<i>EPD</i>	Electrophoretic Depositon (deposição eletroforética)
<i>IPA</i>	Álcool isopropílico
<i>α</i>	Fase alfa
<i>β</i>	Fase beta
<i>γ</i>	Fase gama
<i>F</i>	Constante de Faraday
<i>M</i>	Massa molar
<i>m</i>	Massa
<i>n</i>	Número de elétrons transferidos
<i>C</i>	Colomb
$\text{C}$	Capacidade nominal da Bateria
<i>L</i>	Litro
$\Omega$	Ôhms
<i>g</i>	Gramas
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
<i>mL</i>	Mililitro
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de Varredura
<i>kV</i>	Kilovolts
<i>A</i>	Ampere
$\theta$	Teta
<i>DRX</i>	Difração de Raio-x
$\text{Å}$	Angstroms
<i>V</i>	Volts
<i>FTO</i>	Fluorine-doped thin oxide
<i>s</i>	Segundos
<i>mm</i>	Milímetro

cm	Centímetro
E	Potencial
I	Corrente
R	Resistência
UV-Vis	Ultravioleta e visível
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ET	Eletrodo de trabalho
ER	Eletrodo de referência
CE	Contra eletrodo
$E^{\circ}$	Potencial aplicado
$\Delta\phi_{m/sol}^{ref}$	Sobrepotencial da interface
$\Delta\phi_{sol/ref}$	Sobrepotencial da solução ao referência
$R_{(U)}$	Resistência não compensada
$\eta$	Sobrepotencial aplicado
$i$	Densidade de corrente
$i_0$	Densidade de corrente de troca
T	Temperatura
HER	Reação de desprendimento de hidrogênio

## RESUMO

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

No presente trabalho foi proposto um novo método para preparação de filmes finos de  $\text{Ni(OH)}_2$ . O método proposto neste trabalho procura combinar dois métodos já conhecidos, o método sol-gel e o método de Corigan. Partindo de um sol de acetato de níquel, uma corrente catódica é aplicada, ocorrendo o desprendimento de  $\text{H}_2$  e a formação de  $\text{OH}^-$  na interface metal/solução com a consequente gelificação do sol e sua adesão sobre a superfície do eletrodo. Foram estudadas as condições de deposição de forma a obter filmes finos, uniformes e aderentes. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. A eletroquímica dos filmes obtidos foi estudada visando sua aplicação como anodos de baterias. Através do estudo por voltametria cíclica, constatou-se a formação das fases desejadas que apresentaram comportamento eletroquímico bastante semelhante ao material tradicional. Também foi demonstrado que é possível a incorporação de cobalto como aditivo para estabilização da fase  $\alpha$ .

**Palavras-Chave:**  $\alpha$ -hidróxido de níquel, Eletrodeposição, método so-gel.

**ABSTRACT**

(Caixa alta, Times New Roman 12, negrito, centralizado)

HÉLCIO      MARCOS      VILESKI.      NEW      OF METHODS      FOR  
THE PREPARATION Ni(OH)<sub>2</sub> NANOSTRUCTURED      AND      ITS  
APPLICATION IN BATTERIES NICKEL.

In the present work a new method for the preparation of thin films of Ni(OH)<sub>2</sub> was proposed. The method described in this paper, aims to combine two well-known methods, the sol-gel and Corigan's method. Starting from a nickel acetate sol, a cathodic current is applied, leading to the hydrogen evolution and the formation of OH<sup>-</sup> at the metal/solution interface inducing the gelification of the sol and its adhesion to the electrode surface. It was studied the conditions for the deposition in order to obtain uniform, adherent and thin films. The samples were analyzed through DRX and SEM. The electrochemical behavior of the films was studied aiming its application as battery anodes. Through the cyclic voltammetry study, it was observed the formation of the desired phases that exhibit electrochemical behavior quite similar to traditional material. We also demonstrated the possibility of cobalt incorporation for stabilization of the  $\alpha$ -phase.

**Keywords:**  $\alpha$ -nickel hydroxide, electrodeposition, sol-gel method.

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos mais recentes aumentaram a demanda por energia elétrica portátil. De fato, baterias e outros dispositivos portáteis de armazenamento de energia têm sido cada vez mais utilizados em equipamentos de comunicação (tablets, celulares, etc.), veículos elétricos, brinquedos, dispositivos implantados (marca-passos, aparelhos auditivos, etc) e outras aplicações. Por outro lado, questões ambientais intensificaram a busca por fontes limpas e renováveis de energia, tais como a eólica e a solar. Devido a natureza intermitente destas fontes, o seu aproveitamento requer a utilização de sistemas de armazenamento de energia acoplado aos sistemas geradores. Esta grande demanda por dispositivos de armazenamento de energia tem intensificado a pesquisa na área de baterias seja para o desenvolvimento de novos sistemas, seja para o aperfeiçoamento dos já existentes.

Uma importante bateria utilizada na atualidade é a níquel metal hidreto ou níquel hidreto metálico (NiMH), largamente fabricada devido aos seus compostos menos poluidores que baterias como de chumbo-ácido e NiCd e mais barata que as baterias de íon lítio. A bateria de NiMH é utilizada em uma grande variedade de aparelhos portáteis, como telefones, controles remotos, câmeras digitais e pode ser igualmente dimensionada para sistemas de mais alta potência como carros elétricos, por exemplo.

Uma dos principais focos de investigação tem sido o eletrodo positivo da bateria de NiMH, o hidróxido de níquel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ), um composto de coloração verde clara, que além da capacidade de armazenar energia, possui propriedades eletrocromicas que pode ser aproveitada em sensores e outros dispositivos.

Por se tratar de um material ambientalmente aceitável e financeiramente viável, há uma grande concentração de pesquisas sobre o  $\text{Ni(OH)}_2$ . Sabendo-se que este material é polimorfo, isto é, que possui diferentes fases cristalinas tanto no estado oxidado quanto no estado reduzido, e que variações importantes nas propriedades eletroquímicas são devidas as modificações estruturais, a síntese deste material é um fator muito importante.

Existem vários métodos de síntese como a da precipitação, o método sol-gel, eletrodeposição e processo térmico, cada um podendo resultar em uma estrutura cristalina distinta dependendo do método e das condições experimentais aplicados. Recentemente, nanopartículas de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  com tamanho médio de partícula menor que 10 Å foram obtidas a partir do método sol-gel. Eletrodos preparados com filmes espessos deste material revelaram melhor reversibilidade e estabilidade quando comparados com materiais similares obtidos por outros métodos. A preparação destes eletrodos é feita através do método de spin-

coat para dispersão e homogeneização do gel de  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre a superfície do substrato. Este tipo de preparação apresenta algumas desvantagens como, baixa aderência do material ao substrato, dificuldade de preparação em eletrodos de tamanho grande, dificuldade de preparação em substratos de superfície rugoso ou porosos, dificuldade de controle de espessura, sobretudo para a formação de filmes finos.

Tendo em conta, estas dificuldades, no presente trabalho propomos uma nova forma de obtenção dos eletrodos que busca combinar as vantagens do método sol-gel com as vantagens da deposição por eletrodiálise.

No método de eletrodiálise, originalmente proposto por Corrigan, a redução catódica do nitrato leva ao aumento do pH interfacial do anodo e conduz para uma precipitação do  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre o substrato (catodo), assim formando o filme.

No presente trabalho propomos utilizar o sol como solução de partida e realizar a eletrodiálise a partir da evolução de  $\text{H}_2$  sobre o catodo.

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 1: introdução à pesquisa desenvolvida;

Capítulo 2: objetivo geral e específicos da pesquisa;

Capítulo 3: revisão bibliográfica sobre bateria NiMH; hidróxido de níquel, estrutura e aplicação; método sol-gel, método de eletrodeposição;

Capítulo 4: materiais e métodos utilizados na realização da pesquisa;

Capítulo 5: resultados experimentais obtidos juntamente com discussões baseadas na literatura.

Capítulo 6: conclusões e sugestões para futuras pesquisas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um novo método para obtenção de filmes finos de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Estudar o comportamento eletroquímico de eletrodos obtidos visando sua aplicação em baterias de níquel.

### 2.1 Objetivos Específicos

Analisar o comportamento eletroquímico do filme de material nanoestruturado em substrato inerte (platina e FTO) e comparar com os da literatura.

Analisar o comportamento eletroquímico do filme de material nanoestruturado em substrato de níquel e comparar com os da literatura

Proceder a caracterização estrutural do material através de Difração de Raios-X e comparar com os materiais obtidos pelos métodos convencionais.

Proceder a caracterização morfológica do material através de microscopia eletrônica de varredura e comparar com os materiais obtidos pelos métodos convencionais.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Baterias: Custo Benefício e Preservação Ambiental.

Com o passar dos anos tem-se uma grande gama de pesquisas sobre formas de armazenamento energético mais eficientes, mais baratas e ambientalmente mais aceitáveis. Tais avanços são necessários, partindo do pressuposto que as fontes de energia fósseis estão a pouco tempo para se esgotar, e formas de armazenamento dessas fontes e as demais como hidroelétrica, eólica, nuclear, etc. Tornam-se um importante foco para pesquisas. Sabendo disto baterias como íon lítio tem um grande valor aquisitivo no mercado e a chumbo ácido não é ambientalmente aceitável, fazem com que baterias a partir de microorganismos e NiMH uma pesquisa em potencial, sendo que são menos poluidoras, menor custo e capacidade de carga comparadas com as baterias convencionais (níquel/cádmio) [1,2].

Os atuais problemas ambientais no mundo conduzem a formação de política ambiental mais rigorosa e a procura de itens ambientalmente mais aceitáveis, lixo eletrônico como celulares, computadores, eletrodomésticos, baterias em geral são erroneamente descartados em lixo comum, onde no caso o Brasil, recicla-se apenas 2% desse material descartado. Baterias comuns possuem em sua composição metais pesados e fluidos corrosivos os quais podem trazer sérios problemas a saúde [3]. Com este grande problema, baterias de NiMH tornaram-se como produto principais no mercado, onde o único metal que faz parte de sua composição é níquel.

Como se não bastassem apenas problemas ambientais do acúmulo de lixo a partir de pilhas (baterias), outro problema que acompanha é o esgotamento de recursos minerais, incluindo a matéria prima de baterias íon lítio, onde na Bolívia encontra-se 50% da quantidade de sal de lítio no planeta, um mineral consideravelmente caro [4]. Em busca de sanar este outro problema quanto ao recurso natural e valor no mercado novamente as baterias de NiMH torna-se foco de pesquisa.

#### 3.2 Baterias secundárias.

As baterias de NiMH (Níquel Metal Hidreto), são consideradas pilhas secundárias, este tipo de bateria podem suportar milhares de ciclos de carga/descarga quando especialmente projetadas, mas para ser aceita como bateria secundária é necessário apenas que obtenha no mínimo 300 ciclos de carga/descarga perdendo no máximo 20% de sua



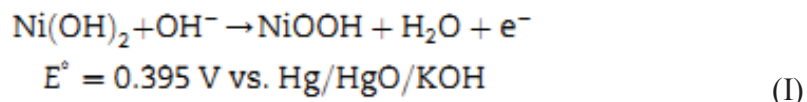
capacidade. As vantagens exibidas com a bateria de NiMH têm aplicações vantajosas tanto em dispositivos de alta como baixa potência devido a sua alta tensão de descarga, alta densidade energética, materiais ambientalmente mais aceitáveis do que o chumbo, custo relativamente baixo comparado às baterias de lítio e boa ciclabilidade. Sua desvantagem está no processo de carga limitada. Além da NiMH existem nesta categoria de bateria secundária as baterias de chumbo ácido, íon lítio, níquel cádmio, etc [5].

### 3.3 Materiais Nanoestruturados

Em diversos dispositivos, materiais nanoestruturados são aplicados em baterias onde melhoram a ciclabilidade, eficiência de carga e descarga, densidade energética e densidade de potência comparativamente aos materiais convencionais, hoje em dia esses materiais são indispensáveis, através desta tecnologia proporciona um grande avanço, não apenas em baterias, mas em vários outros campos como medicina, engenharia, computacional, etc. Quando se trata de bateria esses materiais trazem uma grande área contato, devido ao seu tamanho na escala de no máximo  $1\mu\text{m}$ , aumentando assim suas propriedades eletrônicas como mencionadas anteriormente. Contudo nanotecnologia pode ser além de a capacidade de aumentar a área de contato, pode-se ocorrer mudanças em suas propriedades eletrônicas e ópticas devido ao efeito quântico de tamanho [6,7].

### 3.4 Aplicação Do Hidróxido De Níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )

O hidróxido de níquel (ou óxido de níquel hidratado) é empregado em dispositivos eletrocromicos, através da mudança de potencial de carga e descarga ocorre a mudança de cor do material, quando  $\text{Ni}^{+2}$  tem uma coloração verde clara (incolor), é oxidado a  $\text{Ni}^{+3}$  tornando uma coloração marron escura [8], é utilizado, por exemplo, em retrovisores automotivos, janelas inteligentes, óculos de sol eletrocromicos, em sensores podem realizar análises em glicose, frutose, lactose, etanol, metanol, glicina, uréia, entre outros [9,10]. Devido aos elétrons desemparelhados nos orbitais “d” tem uma grande capacidade eletrocatalítica de oxidação desses analitos [11,12], já em baterias é empregado como eletrodo positivo, há vários tipos de baterias diferentes com este mesmo eletrodo positivo como NiCd, NiZn, NiFe e NiMH [13,14]. Contudo, uma grande concentração de pesquisas sobre hidróxido de níquel é referente a sua aplicação como anodo de baterias, nos quais o processo químico envolvido pode ser descrito de acordo com a reação (I) a seguir.



Também o  $\text{Ni(OH)}_2$  pode ser utilizado como supercapacitor ou pseudo capacitor, sua função trata-se de um acumulo de energia, formando uma dupla camada elétrica que quando totalmente carregado tem uma descarga alta [15], ou seja, um supercapacitor em um carro elétrico seria uma “potência extra”, por exemplo em uma bateria a descarga é realizada demasiadamente lenta, em um supercapacitor tem uma descarga rápida quase que totalmente instantânea e os ciclos de vida são mais superiores que em uma bateria [16], porém por sua descarga ser rápida, para utilizar em aparelhos onde é necessário um longo tempo de uso, com uma descarga constante não pode ser utilizado.

### 3.5 Síntese do $\text{Ni(OH)}_2$ através do método Sol-Gel

O hidróxido de níquel possui várias rotas de síntese, pode ser através da precipitação, onde uma base forte é adicionada em um sal de níquel [17,18], o método eletroquímico onde há uma precipitação do hidróxido sobre o eletrodo devido a mudança do pH na interface do eletrodo, mais detalhes no item 2.5 e o com o método sol-gel.

O método sol-gel refere-se ao processo de formação de um colóide, sendo este formado a partir da precipitação, quando sais de níquel dispersos em um complexante e a adição de uma base forte, a precipitação depois forma uma gelificação deste coloide, transformando em uma fase aparentemente sólida ou “sol” [19].

Colóide é uma suspensão que tem o tamanho de suas aglomerações na faixa aproximada de 1 a 1000 nm, onde a força gravitacional é minimizada e as interações são eletrostáticas com forças de curta distância, apresentando pouca inércia. Dependendo das fases que constituem o colóide encontramos três classes distintas: suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um gás denominadas de “aerossol”, quando a suspensão é de um líquido em outro chamamos de “emulsão” e “sol” é uma suspensão estável de partículas em um líquido [20].

Precursores são chamados os compostos de partida, os quais são sais inorgânicos em solução aquosa ou alcóxidos dissolvidos em solvente orgânico. Formando ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas com as inorgânicas [21]. Sóis são considerados colóides no tamanho de 1 a 100 nm estável em um fluido, já o gel pode ser de cadeias

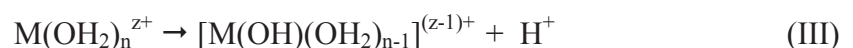
poliméricas, onde o líquido encontra-se no interstício da cadeia, ou ainda, possuir uma estrutura rígida formada de partículas de colóides, este tipo de gel é formado a partir da polimerização linear dos monômeros dos colóides, formando uma longa cadeia e aprisionando o solvente em seu meio ocorrendo a gelificação, também pode acontecer quando houver uma rápida evaporação do solvente, é um processo visível na formação de filmes [20,21].

Quando o processo de gelificação acontece não necessariamente acabará novas ligações no gel, o envelhecimento é chamado assim, depois da gelificação onde suas propriedades podem envolver condensação, transformação de fase, reprecipitação adicional de monômeros e dissolução. Quando o gel é secado em condições normais, ocorre uma redução de 5 a 10 vezes em seu volume o resultado é chamado de xerogel, caso o gel seja submetido a um processo de secagem em um autoclave em condições críticas obtém-se o aerogel. O produto dos dois processos de secagem tem elevada porosidade, interessante em várias aplicações[22].

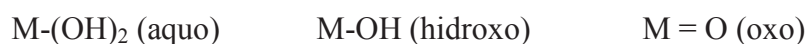
Uma importante etapa química no processo sol-gel é a reação de hidrólise e em seguida a condensação das espécies precursoras, formando um sistema coloidal ou cadeias polimérica. A hidrólise dos precursores forma hidróxidos M-OH, onde M refere-se ao metal de transição, isto ocorre devido a mudança do pH na solução, podendo resultar em um protonação de oxo-íons aniônicos [20]:



Ou uma desprotonação de aquo-íons catiônicos:



Sendo n o número de moléculas de água coordenadas ao metal, z é a carga do metal. Os ligantes em meio aquoso não complexado são:



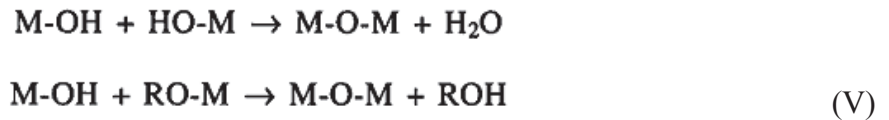
Os alcóxidos metálicos (OR), ou seja, uma base conjugada de um álcool, onde possui um grupo orgânico ligado ao oxigênio carregado negativamente, deste modo deixando facilmente um ataque nucleofílico ao metal. Assim quando em contato com água/álcool sofrendo hidrólise resultando em grupos hidroxilados reativos como demonstra a seguir na

equação (IV).

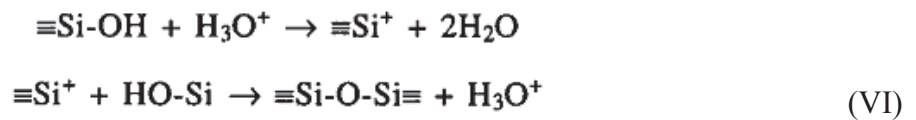


Após as reações ocorridas tanto na rota orgânica como na rota inorgânica, grupos M-OH, logo após sua formação reagem entre si ou ainda com outras espécies em solução, através da reação de condensação, formando polímeros ramificados. A reação de condensação pode ocorrer de duas formas a oxalação ou olação.

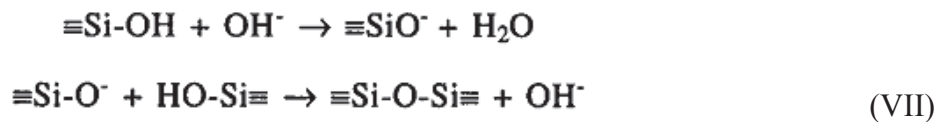
Na reação de **oxalação** a condensação ocorre com ligantes oxo e hidroxio exceto o grupo aquo, a ligação é realizado devido a ponte oxo (-O-), a partir de dois centros metálicos [21]. Representado através da equação V.



Se a esfera de coordenação não estiver saturado, a condensação é dada através da adição de nucleofílica, desta forma o grupo ligante não é retirado tornando a condensação mas rápida. Entretanto se a esfera de coordenação estiver completamente saturada, a condensação é formada com a substituição do nucleofílica onde formação de pontes OH instáveis, resultando em uma eliminação do grupo ( $H_2O$ ). A condensação por oxalação é catalisada por base ou ácido, afirmando que oxalação é dependente do pH. Deste modo as equações (VI) e (VII) representando pH ácido e básico, respectivamente [21].



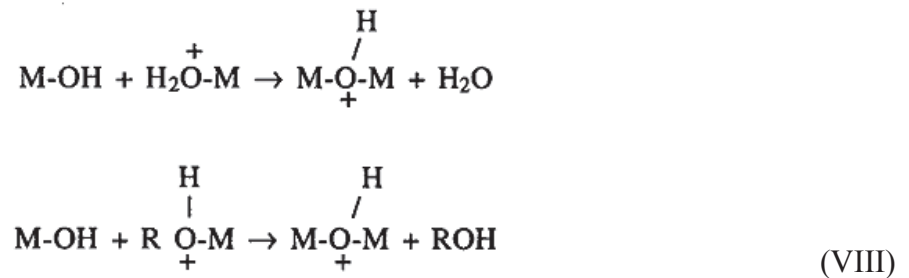
A velocidade em pH ácido é dependente da concentração de  $H_3O^+$ .



Porém em pH básico a reação é muito rápida, formando partículas no tamanho de 2nm em pouco tempo, com este tamanho de partícula apresentam grandes cargas superficiais,

umentando assim a repulsão eletrostática, impedindo a agregação do colóide. Com isso géis formados a partir de ácidos são poliméricos, quanto aos géis formados por bases são nanoparticulados (colóides) [20].

Condensação via **olação** é a formação de uma ponte do grupo hidróxido entre dois centros metálicos, ocorre devido aos ligantes aquo ou hidroxio. A olação é realizado na substituição nucleofílica, onde o nucleófilo é M-OH e o grupo de saída é o ligante aquo ou álcool, como demonstrado na equação (VIII) [21].



A velocidade de condensação via olação depende da labilidade da ligação M-OH<sub>2</sub>, o que é geralmente lenta.

Ao final do processo sol-gel suas propriedades como tamanho médio e distribuição de partículas e/ou poros e área superficial são dependentes do processo de hidrólise do qual foi submetido. As propriedade a pouco mencionadas podem também sofrer mudanças com a mudança de algum dos parâmetros como agente complexante, cátion metálico escolhido, temperatura, agitação, a ordem de adição dos reagentes, entre outros. Assim esse método de produção de material tem uma grande variedade na síntese e nas propriedades no resultado final, bem como mudanças nas propriedades química diferenciam com a alteração de qualquer parâmetro [20,21]. Este método em sua maioria é realizado em baixas temperaturas, principalmente em temperatura ambiente, facilitando ainda mais a síntese do composto. Comparado aos métodos tradicionais, formação do produto em baixas faixas de temperatura, tamanho a nível molecular e a homogeneidade, sendo empregado para a produção de cerâmica, vidros, materiais mistos, fibras, filmes entre muitos outros.

É um método bastante difundido e ao tratar-se de nanomaterias é uma importante técnica e recurso a ser utilizado, sabendo que é possível o controle e a homogeneidade do tamanho.

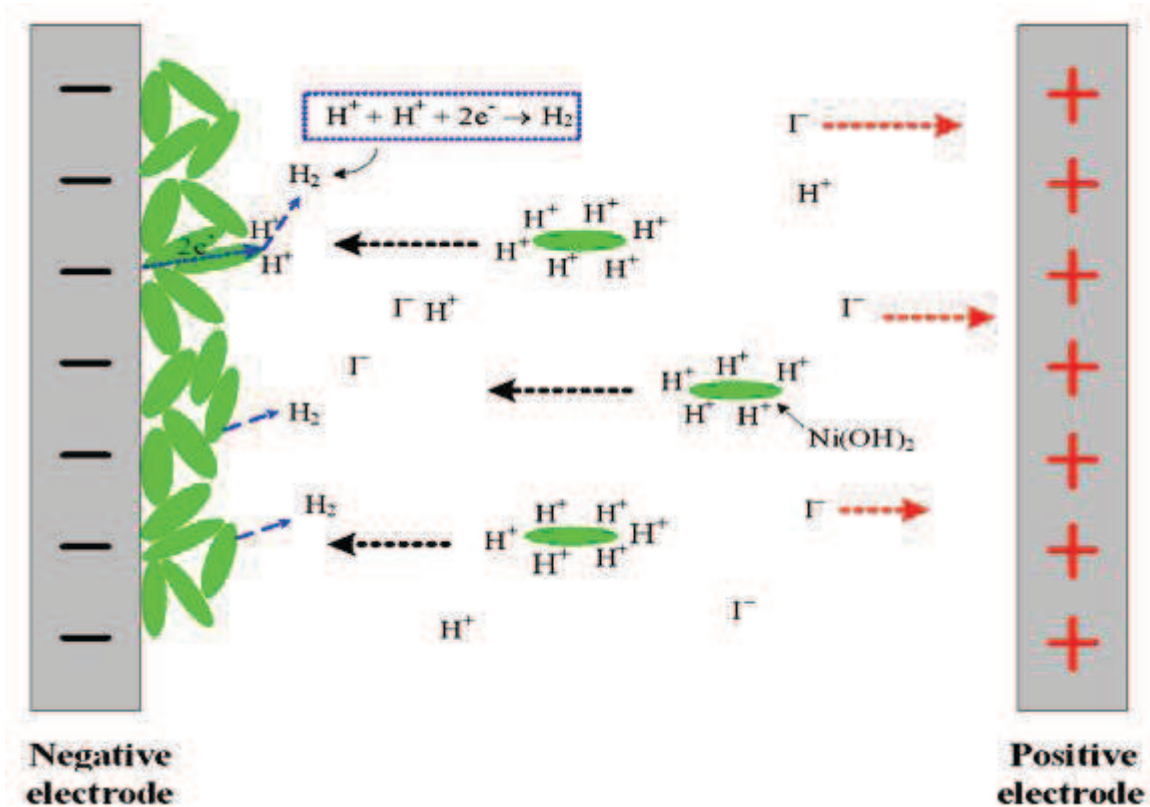
### 3.6 Método de eletrodeposição do Ni(OH)<sub>2</sub>

Síntese químicas de precipitação há a necessidade de mais técnicas para a formação de filmes, assim o método de eletrodeposição tem como característica principal a formação dos filme juntamente com o controle da espessura [23,24]. Existem duas rotas de eletrodeposição do Ni(OH)<sub>2</sub>, sendo uma a “Electrophoretic deposition” (EPD) e “Electrodialysis”.

A deposição eletroforética (EPD, do inglês Electrophoretic Deposition) trata-se de uma rota de deposição, onde primeiramente é necessária a formação de uma suspensão, o qual é primeiramente realizada por precipitação, logo após realizada uma suspensão, onde a carga da suspensão é preferencialmente positiva, na adição de eletrodos e aplicando uma diferença de potencial, um campo elétrico é formado, e a atração eletrostática faz com que a suspensão seja arrastada para o cátodo, e a formação do filme é realizada, podendo assim ser controlado a espessura do filme. Por exemplo na referência [25] o hidróxido de níquel foi obtido por precipitação, quando filtrado restando apenas o pó de Ni(OH)<sub>2</sub>, o qual foi adicionado a uma solução contendo álcool isopropílico (IPA), iodo e água, sendo que um banho composto de iodo ou acetona são catalisadores para a EPD, neste banho contendo IPA e água as nanoplaquetas de hidróxido de níquel tornam-se carregadas negativamente, devido ao iodo incorporado na solução de IPA e água gera H<sup>+</sup>, que é adsorvido nas nanoplaquetas. A formação de H<sup>+</sup> é mostrada na equação (IX).



Assim quando um campo elétrico é aplicado os íons I<sup>-</sup> são arrastados para o anodo e as nanoplaquetas com H<sup>+</sup> adsorvidos são arrastados para o catodo. Um esquema que explica tal processo foi elaborado pela referência [25], mostrado a seguir.



**Figura 1.** diagrama esquemático proposto para a EPD de nanoplaqueta de Hidróxido de níquel. (fonte: ref.[25])

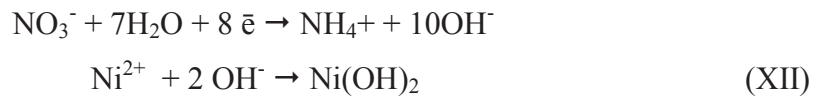
A evolução do hidrogênio é realizada quando  $H^+$  adsorvidos encontram-se no eletrodo negativo formando o gás.

A eletrodiálise é outra rota de formação de filmes finos, porém é mais simples e facilmente controlável, tal rota foi demonstrada por Corrigan [26], em 1988. Neste processo sais de níquel como  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Ni(ClO_4)_2$  e  $NiSO_4$ , são dissolvidos em água e quando aplicado uma corrente no banho, no anodo ocorre a redução da água ou do  $NO_3^-$ , gerando grupos  $OH^-$  na interface do anodo, fazendo com que ocorra a precipitação do  $Ni(OH)_2$  sobre o eletrodo. No caso dos sais percloratos e sulfatos de níquel, estes banhos a precipitação ocorre devido a formação de grupos  $OH^-$  vindo da  $H_2O$ , o qual ocorre a evolução de  $H_2$  na solução [26], como mostra as equações (X) e (XI).



Entretanto com  $Ni(NO_3)_2$  a precipitação é realizada devido a redução do  $NO_3^-$  na solução que por consequência forma grupos  $OH^-$  na interface dos eletrodos, gerando a

precipitação sobre o substrato em um filme fino de hidróxido de níquel [27], demonstrado na equação (XII).



De acordo com Corrigan [26] a processo envolvendo o íon  $\text{NO}_3^-$  é melhor que os  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . A valência esperada para um filme de hidróxido de níquel oxidado seria de  $\text{Ni}^{3+}$ , porém neste processo Corrigan obteve em seus resultados acima de  $\text{Ni}^{3,7+}$ .

No método de eletrodialise o controle da espessura e controle de reação são facilmente alcançadas sem a necessidade de uso de outra técnica tanto para a formação do material quanto para a formação de filmes homogêneos e não há necessidade de ativação do filme como é feito em filmes a partir do método sol-gel [28,9]. No método de eletrodeposição a fase encontrada do hidróxido de níquel é a do tipo  $\alpha$ , sendo está eletroquimicamente melhor que a fase  $\beta$ , serão descritas mais detalhadamente no item 2.8, no entanto rotas de precipitação química nem sempre terão a formação desta fase.

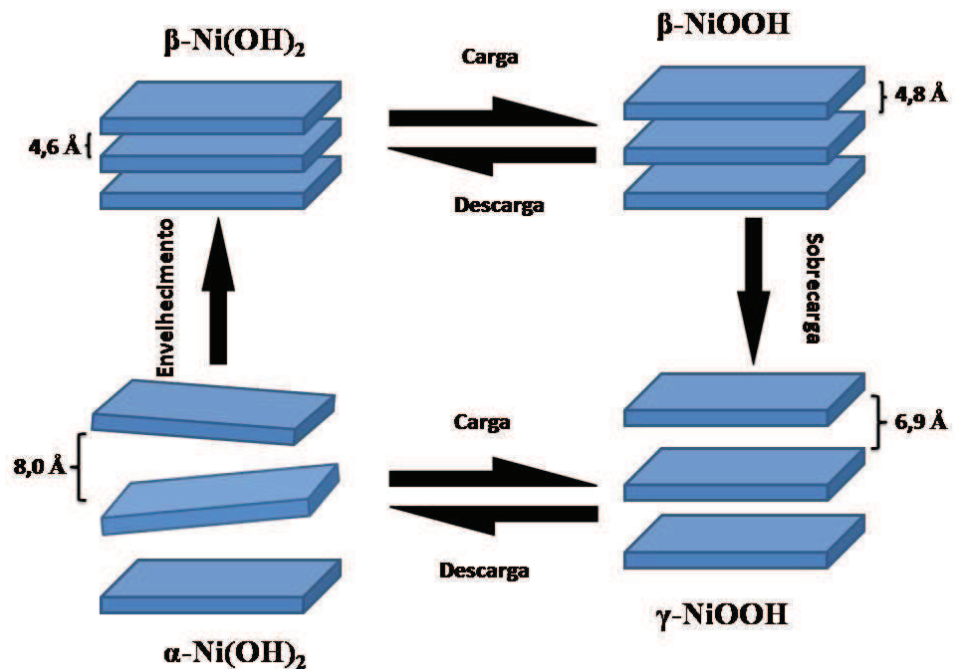
### 3.7 Estrutura do Hidróxido de Níquel

O hidróxido de níquel possui um polimorfismo, ou seja, fases distintas com propriedades eletrônicas também distintas, possui uma célula unitária do tipo brucita, empacotada em forma de lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), tanto oxidado quanto reduzido [29].

O diagrama esquemático representado na figura 2 foi descrita primeiramente por Bode [30], em 1966, e conhecido como diagrama de Bode, apresenta as fases existentes do polimorfismo do hidróxido de níquel. As duas fases distintas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) quando reduzido e duas fases distintas ( $\gamma$  e  $\beta$ ) quando oxidado [31], sendo que a oxidação da fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> leva à fase  $\beta$ -NiOOH e a oxidação da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> leva à fase  $\gamma$ -NiOOH. Na fase  $\alpha$ - encontra-se com maior desordem entre as sua lamelas devido a presença de moléculas de água e ânions entre elas. O segundo processo de carga envolvendo a fase  $\alpha$ -/ $\gamma$ - é mais eficiente que o primeiro, uma vez que a fase  $\alpha$  é eletroquimicamente mais ativa que a fase  $\beta$ , porém apesar desta vantagem, após vários ciclos transforma-se naturalmente na fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [32,33]. Outro processo importante é a transformação irreversível de  $\beta$ -NiOOH para  $\gamma$ -NiOOH após



uma sobrecarga, ocasionando um grande estresse mecânico devido ao aumento de volume, com consequente perda de condutividade e contato [34].



**Figura 2.** Diagrama de Bode, representação esquemática da mudança de estrutura com a carga e descarga.

Procurando melhorar as características deste sistema nas aplicações em baterias secundárias, diversos métodos de produção dos materiais eletroativos têm sido estudados. Um dos métodos investigados e bastante difundidos é o método sol/gel, explicado no item 2.5, síntese feita a partir de soluções aquosas de um sal de níquel disperso em um agente complexante que com a adição de bases fortes, leva à precipitação de  $\text{Ni(OH)}_2$  e a formação de colóides [19,35], porém tal método necessita de mais processos para formação de filmes, que nem sempre são aderentes aos substratos. Outro método bastante utilizado é o método de Corrigan [26], onde a partir da redução eletroquímica do nitrato, o pH da interface é elevado gerando a precipitação do filme de  $\text{Ni(OH)}_2$  [27,28].

### 3.1 Importância do Aditivo na Matriz do Hidróxido de Níquel

Mesmo o hidróxido de níquel demonstrando sua eficiência como eletrodo positivo em uma bateria, ele possui alguns inconvenientes, como seus potenciais de oxidação estarem próximo ao potencial de evolução do oxigênio, dificultando a sua capacidade de carga, porém

quando trata-se da fase  $\alpha$  esses potenciais ficam distantes melhorando ainda mais o processo de carga, porém há outro problema como já relatado, trata-se da transformação da fase  $\alpha$ - para a fase  $\beta$  e por fim um terceiro problema é o efeito  $\gamma$ , devido ao estresse mecânico. No intuito de estabilizar a fase  $\alpha$ , que possui melhor capacidade, aditivos como Fe, Al, Ce, Co, Mn, Cd e Zn, são inseridos na estrutura do  $\text{Ni(OH)}_2$  [10,36,37].

No caso da adição de cobalto a estrutura do  $\alpha$ -hidróxido de níquel é fornece um desaranjo cada vez maior quanto mais cobalto for adicionado, aumentando assim o ciclo de vida da fase e também aumenta o número de elétrons por quantidade de massa [37,38].

### 3.9 Comportamento Eletroquímico do Hidróxido de Níquel em uma Bateria de NiMH.

A bateria de NiMH é composta por um eletrodo positivo ( $\text{Ni(OH)}_2$ ), uma pequena quantidade de eletrólito (KOH) e o eletrodo negativo (MH), quando a bateria está sendo carregada a difusão de oxigênio para o eletrodo negativo é facilitada pelo eletrólito de transporte, assim o oxigênio gerado através do eletrodo positivo é transformado em íons hidroxila, tendo a seguinte equação [14,17].



Senão o oxigênio ainda pode reagir com o eletrodo negativo descrito na equação XIV.



Assim o eletrodo negativo nunca estará totalmente carregado, o que ajuda a evitar o aumento de pressão dentro da bateria, devido a formação de  $\text{O}_2$  ou pela geração de  $\text{H}_2$  no próprio eletrodo de MH. Ainda na carga o hidróxido de níquel é oxidado para oxi hidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ). E quando descarregado o processo contrário [5]. Na equação XV o processo de descarga vai da esquerda para a direita, enquanto o de carga é o contrário.



Já no eletrodo negativo o processo de carga e descarga é mostrado na equação (XVI)[39].



Em uma equação global do processo de descarga e carga da bateria de níquel/metal hidreto, temos então:



O processo inverso da reação global acima representa a carga. Através de um ciclo completo de carga e descarga, podemos notar que neste ciclo não há produção de água ou íons hidroxilas. Durante a carga o eletrodo positivo produz hidrogênio saindo do eletrodo positivo ao negativo, carregando assim a bateria, essa transferência de hidrogênio ocorre até o carregamento da bateria chegando a sobrecarga. Lembrando que a sobrecarga torna-se prejudicial ao hidróxido de níquel, devido ao efeito  $\gamma$  [14].

Vários cuidados devem ser tomados quando carregar uma bateria, primeiro manter um potencial constante pois a variação pode ocorrer o corte de fornecimento e não completando totalmente a carga da bateria, segundo cuidado com a temperatura, se muito baixa pode haver aumento da pressão devido a adsorção de gás, elevadas temperaturas perderá eficiência do carregamento e não completando a carga da bateria, e enfim o tempo, quando o tempo for acima do estipulado pela indústria, poderá ocorrer uma sobrecarga assim prejudicando o eletrodo positivo (NiOOH)[14].

Cuidados ao descarregar a bateria também devem ser tomados, com uma corrente alta, na descarga pode levar ao aumento de temperatura, diminuindo assim a eficiência de descarga[14]. A eficiência pode ser calculada através da equação abaixo:

$$C = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (1)$$

Onde C é capacidade nominal da bateria, m massa do material ativo da bateria, n número de elétrons transferidos, F constante de Faraday ( $96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e M massa molar do material ativo.

A temperatura também influencia na eficiência da descarga, tanto em temperaturas altas como em temperaturas baixas.

### **3.10 Proposta de um novo método a partir da combinação do método sol-gel e método de Corrigan (Eletrodiálise).**

No presente projeto propõe-se um novo método de produção dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  que combina características dos dois métodos anteriormente descritos sol-gel e Corrigan. A solução sol é preparada como no método sol/gel e a precipitação do hidróxido é feita eletroquimicamente elevando o pH interfacial pela redução do  $\text{H}^+$ . Espera-se com este método combinar as vantagens dos métodos sol/gel e de Corrigan, isto é, um melhor controle do tamanho de partículas e das características estruturais do material e a obtenção de filmes mais homogêneos e aderentes à superfície.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Em todos os experimentos realizados foram utilizados água deionizada ( $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) e reagentes em grau analítico sem purificação adicional. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

### 4.1 Voltametria linear dos substratos

Os substratos utilizados para a formação do filme, foram submetidos a varreduras lineares na direção catódica, em eletrólito com pH similar ao da solução de deposição dos filmes, no intuito de investigar a reação de desprendimento de  $\text{H}_2$ , utilizando uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl ( $\text{KCl } 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), contra eletrodo de platina ( $2\text{cm}^2$ ), e para os eletrodos de trabalho todos de área de  $0,5\text{ cm}^2$ , foram utilizados os de níquel, FTO e platina. O eletrólito de suporte foi uma solução aquosa de  $\text{KCl } 10\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em pH 8, conectados a um potenciostato, varrendo o potencial linearmente de 0 a -2 V.

### 4.2 Preparação dos Sóis

#### 4.2.1 Sol de Ni (Sol “A”)

Os sóis foram preparados seguindo alguns passos da referência [20] a partir de 2,40g de acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em 25 mL de glicerina, sob agitação constante, e elevando lentamente a temperatura até alcançar  $50^\circ\text{C}$ , permanecendo neste intervalo de temperatura até a dissolução completa do sal. Após a dissolução do sal, o sistema foi deixado em repouso até a temperatura do sistema atingir  $25^\circ\text{C}$ . Na sequência foi adicionado 25mL de álcool iso-butílico com agitação constante durante 6 horas. Posteriormente foi adicionado 25mL de água purificada sob uma agitação constante e corrigido o pH para 8,0. Quando deixado em repouso formou-se duas fases, a sobrenadante incolor, e a segunda o sol de coloração verde, sendo que a fase sobrenadante foi retirada.

#### **4.2.2 Sol de Ni<sub>95%</sub> Co<sub>5%</sub> (Sol “B”)**

Para o sol contendo 5% em massa do sal de cobalto, foi adicionado 0,12g de acetato de cobalto com 2,42g do sal de níquel e realizando mesmas etapas já descritas anteriormente no tópico 4.2.1.

#### **4.2.3 Sol de Ni<sub>90%</sub> Co<sub>10%</sub> (Sol “C”)**

Para o sol contendo 10% em massa do sal de cobalto, foi adicionado 0,24g de acetato de cobalto com 2,42g do sal de níquel e realizando mesmas etapas já descritas anteriormente no tópico 4.2.1.

#### **4.2.4 Sol de Ni<sub>80%</sub> Co<sub>20%</sub> (Sol “D”)**

Para o sol contendo 20% em massa do sal de cobalto, foi adicionado 0,48g de acetato de cobalto com 2,42g do sal de níquel e realizando mesmas etapas já descritas anteriormente no tópico 4.2.1.

#### **4.2.5 Sol de Ni<sub>70%</sub> Co<sub>30%</sub> (Sol “E”)**

Para o sol contendo 30% em massa do sal de cobalto, foi adicionado 0,72g de acetato de cobalto com 2,42g do sal de níquel e realizando mesmas etapas já descritas anteriormente no tópico 4.2.1.

#### **4.2.6 Sol de Ni<sub>60%</sub> Co<sub>40%</sub> (Sol “F”)**

Para o sol contendo 40% em massa do sal de cobalto, foi adicionado 0,96g de acetato de cobalto com 2,42g do sal de níquel e realizando mesmas etapas já descritas anteriormente no tópico 4.2.1.

### **4.3 Limpeza dos Eletrodos**

Antes da deposição, todos os eletrodos tanto trabalho como o contra foram lavados com sabão neutro e enxaguados. Posteriormente, os eletrodos foram imersos em 50mL de

álcool iso-propílico em seguida este sistema foi levado ao banho ultrassônico por 15 minutos, em temperatura ambiente. Ao término de 15 minutos, os eletrodos foram enxaguados. Esta etapa de limpeza com utilização de ultrassom foi repetido mais uma vez, mas o banho constituía de água. Ao final do processo, os eletrodos foram retirados e enxaguados. Enfim, os eletrodos foram secos ao ar quente, durante 2 minutos.

#### 4.4 Deposição

A deposição foi realizada galvanostaticamente sobre um substrato, sendo este níquel, platina e FTO ( $R=14\Omega$ ). Para todas os substratos a área de  $0,5\text{ cm}^2$  foi delimitada fazendo-se uso de fita adesiva. Como contra-eletrodo foi utilizado uma placa de aço inox (dimensões de  $18\text{cm}^2$ ), e como eletrodo de referência utilizado foi utilizado  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$ ). Para a deposição catódica foram variados os parâmetros: a corrente aplicada, tempo de deposição e sóis (A, B, C, D, E, F). Os eletrodos de trabalho e contra eletrodo foram deixados a uma distância de  $0,5\text{cm}$ , para que ocorra a menor queda ôhmica possível. Teve-se um maior cuidado para não deixar exposta a borda do eletrodo. Realizado a deposição foi colocado o eletrodo com o depósito em estufa com temperatura média de  $100^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos para eliminar voláteis.

#### 4.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas através do aparelho Hitachi High-Tech Swift ED 3000, em uma voltagem de aceleração de  $15\text{kV}$ . Deposições utilizando uma cela eletroquímica de três eletrodos, com o contra eletrodo uma placa de aço inox ( $18\text{cm}^2$ ), eletrodo de referência foi o  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl } 1\text{ mol.L}^{-1}$ ) e o eletrodo de trabalho foram utilizados uma placa de níquel ( $1\text{cm}^2$ ) e platina ( $0,5\text{cm}^2$ ) para o sol “A” e sol “D” respectivamente, onde foram feitas produção de pó com o sol “A” em uma densidade de corrente de  $250\mu\text{A.cm}^{-2}$  durante 3 horas e filme gerado do sol “D” foi aplicado uma corrente de  $-100\mu\text{A}$ , com um tempo de 1 hora, após a deposição o filme foi gentilmente enxaguado, e deixado na estufa há uma temperatura constante de  $100^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos. Enfim o depósito resultante do sol “A” foi raspado do eletrodo, formando um pó este pó foi mecanicamente separado, e suspenso em IPA e aplicado sobre uma fita de carbono. Enquanto que para sol “D” permaneceu em forma de filme.

#### 4.6 Medidas de Absorção Atômica

As medidas de absorção atômica foram realizadas em um aparelho Espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian-220, com uma chama oxidante, tanto para a detecção de Ni ou Co. A lâmpada de detecção de Ni foi de 4mA e Co 7mA, com um comprimento de onda de 232,0nm (tamanho da fenda de 0,2nm) e 240,7nm (tamanho da fenda de 0,2nm), respectivamente. Os padrões foram preparado com 1 à 4 ppm para níquel e 1 à 5 ppm para Co. Os analitos foram preparados a partir de uma deposição, descrita no item 4.4, sobre substrato de platina no sol “A” variando a carga de deposição em 0,1125; 0,225; 0,45; 0,9; 1,122 e 1,35C, dissolvendo cada filme depositado em 25mL de solução aquosa de HNO<sub>3</sub> (1mol.L<sup>-1</sup>), uma solução de 11mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> foi utilizado como o branco, desta maneira descartando quaisquer resquícios de prováveis interferentes. Outra análise foi feita através da deposição do filme sob substrato de platina com carga de 0,18C, utilizando os sóis A, B, C, D, E e F, cada depósito foi dissolvido em 50mL de HNO<sub>3</sub> (1mol.L<sup>-1</sup>).

#### 4.7 Difração de Raio-X (DRX)

O difratograma do pó foi obtido através de várias deposições até conseguir uma grande quantidade de material, foi realizadas com um galvanostato, utilizando como ânodo uma placa de níquel ( $\approx 44\text{cm}^2$ ) e cátodo duas placas de aço inoxidável com área total de 95 cm<sup>2</sup>, o ânodo era colocado entre as duas placas há uma distância de  $\approx 0,5\text{cm}$  de distância de cada uma, para evitar a queda ôhmica. Aplicando uma corrente de  $\approx 20\text{mA}$  durante 4 horas, o filme formado foi enxaguado, posteriormente deixado na estufa a uma temperatura de 100°C durante 1 hora, enfim o filme era raspado com a ajuda de uma espátula obtendo o pó. O aparelho utilizado era o Difratômetro de Raio-X D2 Phase Bruker com radiação Cu(K <sub>$\alpha$</sub> ) (1,541Å, 30kV, 15mA, passo de 0,02°, no intervalo de 2 $\theta$  de 3 a 70°).

#### 4.8 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi realizada na velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup>, utilizando uma cela eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência constituído de Ag/AgCl (KCl 1mol.L<sup>-1</sup>) e o contra eletrodo um espiral de platina. Como eletrodo de trabalho foi utilizado os eletrodos obtidos através da deposição descrita anteriormente no tópico 3.2.



Como eletrólito de suporte utilizou-se uma solução aquosa de KOH  $1\text{mol.L}^{-1}$ , os ensaios foram utilizados em uma faixa de potencial de  $-0,15\text{V}$  a  $0,60\text{ V}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo das Condições de Deposição

Neste item serão apresentados os experimentos realizados para ajustar as condições de deposição. É importante estudar a deposição sobre substrato de níquel uma vez que nas aplicações práticas em baterias o substrato utilizado para a fabricação dos eletrodos de Ni(OH)<sub>2</sub> são de níquel. Para o estudo do comportamento eletroquímico é importante depositar os filmes em substrato inerte de forma a não ter o efeito do substrato nos resultados obtidos. Para isto foram escolhidos substratos de platina. Por fim, visando futuros estudos de espectroscopia no visível com o material depositado para avaliar suas propriedades eletrocromáticas, estudou-se a deposição em substratos transparentes de FTO.

Assim, foram testadas as condições de deposição nos três substratos de interesse, buscando obter depósitos homogêneos e uniformemente distribuídos sobre toda a superfície do substrato. Para estes testes foram depositados filmes espessos de forma que pudessem ser observados por microscopia óptica. Após a deposição voltametrias cíclicas em solução de KOH foram realizadas apenas para verificar se o material depositado tinha comportamento semelhante ao material produzido por via química. O estudo voltamétrico do material será apresentado em item posterior

#### 5.1.1 Influência do pH da Solução Precursora

Inicialmente foram feitos testes de deposição variando o pH dos sóis, que foi ajustado através da adição de solução aquosa de NaOH 1mol.L<sup>-1</sup> imediatamente após a sua preparação. Foram testadas soluções com pH no intervalo de 6 a 12, verificando-se que no pH 8, um filme mais homogêneo era depositado. Fixou-se então este pH no qual todas os experimentos subsequentes foram realizados.

É interessante notar que o uso continuado da mesma solução em diversas deposições resulta na alteração do seu pH devido a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>. A elevação do pH da solução desloca a reação de desprendimento de hidrogênio para potenciais cada vez mais catódicos podendo resultar na deposição de Níquel em vez da deposição do filme desejado. Para evitar este problema, o pH da solução era continuamente aferido e as soluções de deposição eram trocadas sempre que necessário.

### 5.1.2 Influência da Resistividade do Eletrólito

Devido à presença do glicerol, o sol utilizado como precursor para a eletrodiálise tem uma condutividade elétrica baixa que interfere na distribuição de potencial elétrico durante a eletrodiálise. As primeiras tentativas resultaram em depósitos não uniformes, mais espessos nas bordas do catodo do que no centro. Este resultado evidenciou que a distribuição não uniforme das linhas de campo elétrico estava determinando a deposição. Para corrigir este problema, foram feitas as seguintes modificações:

- a) Utilizando fita adesiva, foram delimitadas áreas centrais dos eletrodos para a eletrodeposição de forma a manter a área do substrato constante em todas as deposições e isolar as bordas dos eletrodos;
- b) Utilizou-se um contra-eletrodo de área 36 vezes maior que a área delimitada no substrato;
- c) Os dois eletrodos foram fixados um ao outro de forma a manter a distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo sempre constante e não superior a 5 mm.

Uma vez adotados estes procedimentos, depósitos uniformes foram obtidos.

### 5.1.3 Reação de Desprendimento de H<sub>2</sub>

O método de preparação do Ni(OH)<sub>2</sub> proposto no presente trabalho, baseia-se na variação do pH interfacial provocada pela reação de desprendimento de hidrogênio (HER), de acordo com a equação química . Quando o sistema é polarizado em potenciais suficientemente catódicos, onde o banho de deposição é um sol, a reação de redução da água presente no sol, gera sobre a superfície do eletrodo íons hidroxila (equação 2). O acúmulo de íons hidroxila eleva o pH na região da interface, provocando a precipitação do hidróxido sobre a superfície do eletrodo. Ao mesmo tempo, a elevação de pH provoca a gelificação do sol de forma que o filme depositado tenha a estrutura de um gel. Esta característica de gel é fortemente evidenciada quando filmes mais espessos são depositados. Deste modo podemos afirmar que há uma junção dos métodos, sol-gel [20] e Corigan [26].



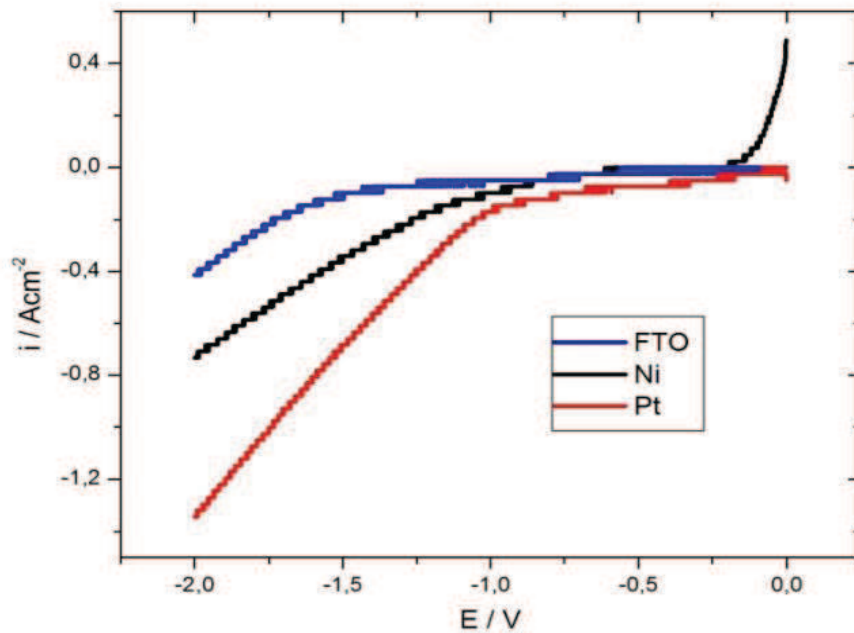
Uma vez que a superfície do substrato seja homogênea e a distribuição das linhas de campo elétrico seja uniforme, a variação interfacial de pH ocorre uniformemente em todo o substrato, permitindo um recobrimento uniforme do eletrodo. Eletrodos de diferentes formatos e tamanhos podem ser facilmente recobertos com este método. Além disso, a deposição ocorre sob forte efeito do campo elétrico interfacial, aumentando a aderência entre o filme e o substrato.

Uma desvantagem deste método é que a formação de bolhas na superfície do eletrodo pode prejudicar a adesão entre o substrato e o filme e provocar alterações morfológicas no filme depositado. Para evitar este problema e ao mesmo tempo garantir a variação do pH interfacial desejada, um controle cinético da reação de desprendimento de hidrogênio é muito importante.

Considerando este problema, a reação de desprendimento de hidrogênio foi inicialmente estudada para os três substratos de interesse em solução de KCl com pH ajustado em 8.0 através da adição de NaOH. Embora esta solução não seja igual a solução de deposição, assumiremos que estes resultados são representativos da cinética da reação uma vez que a natureza do substrato e o pH são os fatores preponderantes para HER.

A figura 3 resultados típicos de varredura linear de potencial para os três substratos de interesse. A curva em azul refere-se ao substrato de FTO, no qual a HER tem início em um potencial aproximadamente de -1,5 V. A curva preta refere-se ao substrato de níquel, indicando que a HER tem início aproximadamente em -1V. Nota-se que para este substrato, a HER é facilitada, o que é um resultado esperado devido a maior densidade eletrônica na superfície do metal em comparação com o óxido condutor que recobre o eletrodo de FTO.. A linha em vermelho refere-se ao substrato de platina, no qual a HER é notadamente mais facilitada. Observa-se que a voltamograma apresenta duas inclinações, provavelmente devido ao processo de deposição de hidrogênio atômico precedendo a evolução de hidrogênio molecular.

A partir destes resultados, é possível estimar o sobrepotencial interfacial aplicado a reação de desprendimento de hidrogênio. Um sobrepotencial muito elevado não é desejado, uma vez que favorecerá o aparecimento de bolhas maiores prejudicando a formação do depósito. Portanto, é importante que a corrente aplicada seja suficientemente alta para provocar a variação interfacial de pH, porém sem levar a um sobrepotencial demasiadamente elevado para a reação.

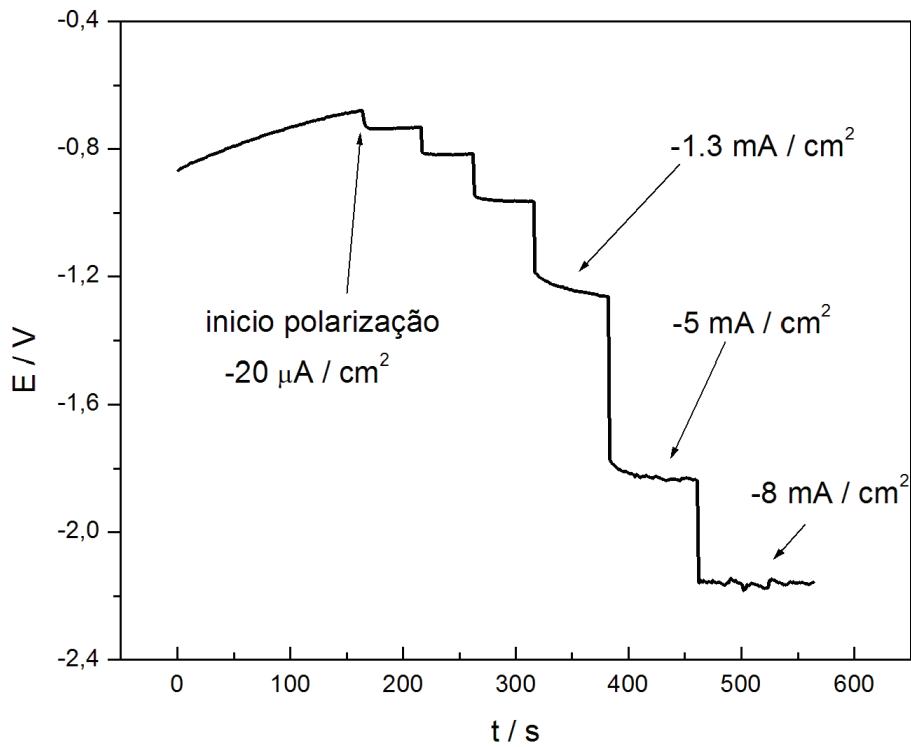


**Figura 3.** Densidade de corrente em função do potencial em  $\text{KCl } 10\text{mmol.L}^{-1}$ , pH 8,0. Com eletrodos de trabalho sendo em azul FTO, preto Ni e em vermelho Pt.

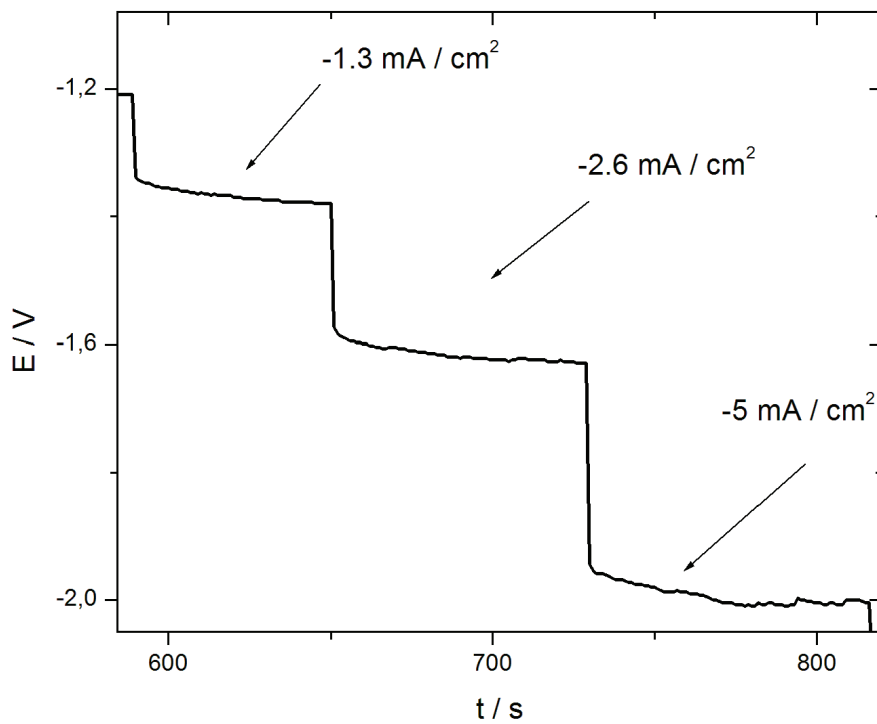
#### 5.1.4 Efeito da Densidade de Corrente de Deposição

Com o objetivo de determinar qual a melhor corrente a ser aplicada para a deposição foram realizados experimentos com saltos galvanostáticos consecutivos registrando o potencial em função do tempo. As figuras 4, 5 e 6 mostram resultados típicos obtidos para o substrato de FTO, níquel e platina respectivamente. Nestes experimentos a corrente catódica aplicada foi gradativamente elevada de  $20 \mu\text{A/cm}^2$  a  $8 \text{mA/cm}^2$ . A mudança da corrente aplicada é evidenciada pelos saltos de potencial na figura, observando-se um novo patamar de potencial a cada valor de corrente. É fácil notar que para correntes maiores, ocorrem oscilações do potencial que são características do desprendimento excessivo de bolhas sobre a superfície do eletrodo. Evidentemente o desprendimento excessivo de bolhas pode prejudicar ou até impedir a formação do filme.

É importante notar que o valor de potencial registrado nestes experimentos tem uma importante contribuição da resistência não compensada, devido à alta resistividade da solução de deposição. Este fato impossibilita a medida direta do sobrepotencial aplicado à HER. Para contornar este problema utilizamos o experimento de saltos galvanostáticos para estimar a resistividade do eletrólito.

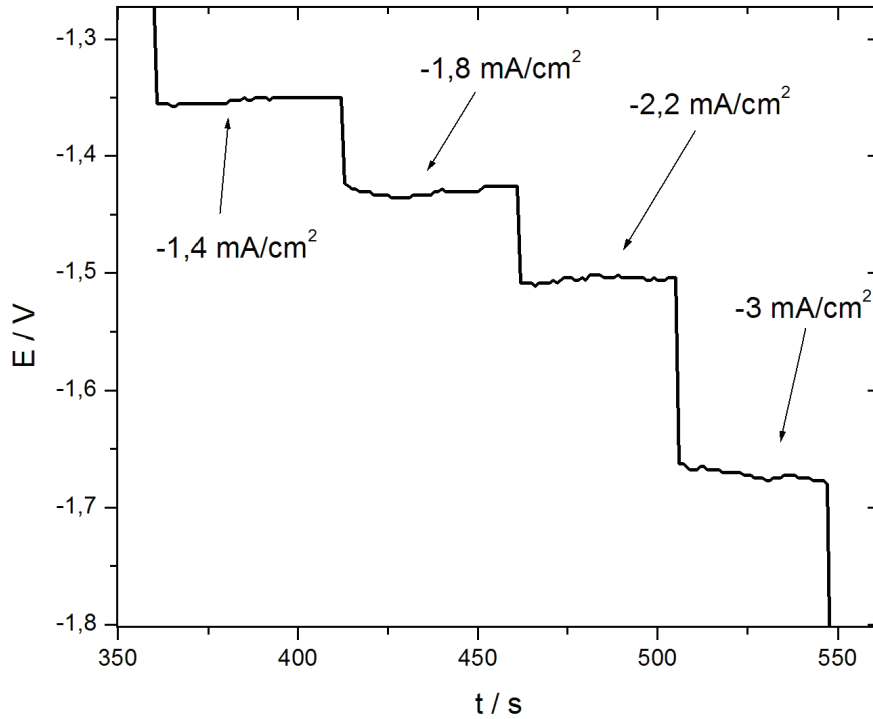


**Figura 4.** Variação do potencial em função do tempo para diferentes correntes de deposição sobre substrato de níquel.



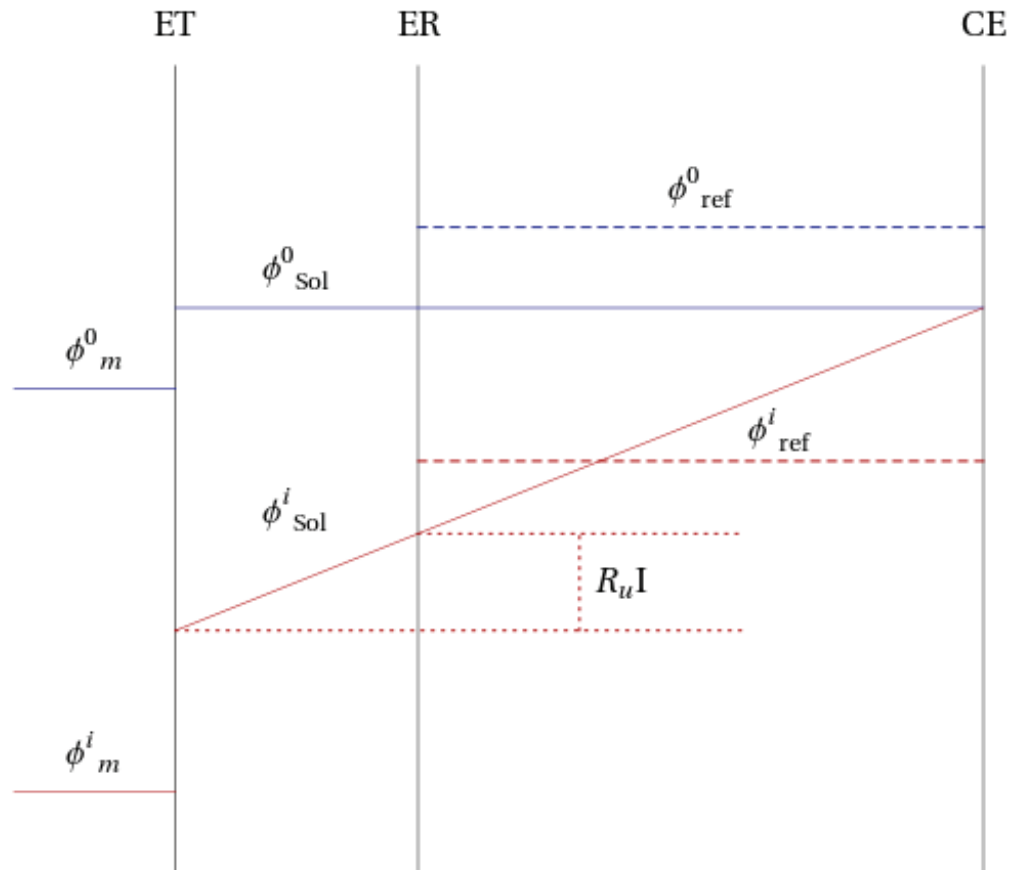
**Figura 5.** Variação do potencial em função do tempo para diferentes correntes de deposição sobre substrato de níquel.

sobre substrato de FTO.



**Figura 6.** Variação do potencial em função do tempo para diferentes correntes de deposição sobre substrato de Pt.

O diagrama de Vetter representado na figura 7 mostra esquematicamente a distribuição de potencial entre os diferentes componentes do sistema. As linhas verticais indicam as posições do eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e o contra-eleto (CE). As linhas horizontais indicam o potencial elétrico de cada fase com relação ao potencial da solução na posição do contra-eleto. A linha azul representa uma situação de circuito aberto e a linha vermelha uma situação em que uma corrente elétrica foi aplicada.



**Figura 7.** Diagrama de Vetter representando a distribuição de potencial elétrico entre os componentes do sistema eletroquímico sem aplicação de corrente (linha azul) e com aplicação de corrente (linha vermelha).

O potencial de circuito aberto pode ser representado por:

$$E^0 = \phi_M^0 - \phi_{ref}^0 = \Delta\phi_{M/sol} + \Delta\phi_{sol/ref} \quad (2)$$

Na equação 2, o potencial aplicado ( $E^0$ ) divide-se entre o sobrepotencial na interface metal/solução ( $\Delta\phi_{m/sol}^{ref}$ ) e na interface solução/referência ( $\Delta\phi_{sol/ref}$ ). Quando a corrente é aplicada, a interface metal/solução é polarizada, a interface solução/referência permanece com a mesma polarização, já que o eletrodo de referência é idealmente não polarizável, e aparece a resistência não compensada ( $R_u$ ) devido a condutividade limitada do eletrólito. Desta forma, o potencial nesta condição é expresso por:

$$E = \phi_M^i - \phi_{ref}^i = \Delta\phi_{M/sol}^i + R_u I + \Delta\phi_{sol/ref} \quad (3)$$

Subtraindo a equação (3) da equação (4), obtemos:

$$\eta = E - E^0 = \eta_{m/sol} + R_u I \quad (4)$$

A equação (4) expressa o fato de que o sobrepotencial aplicado distribui-se entre a



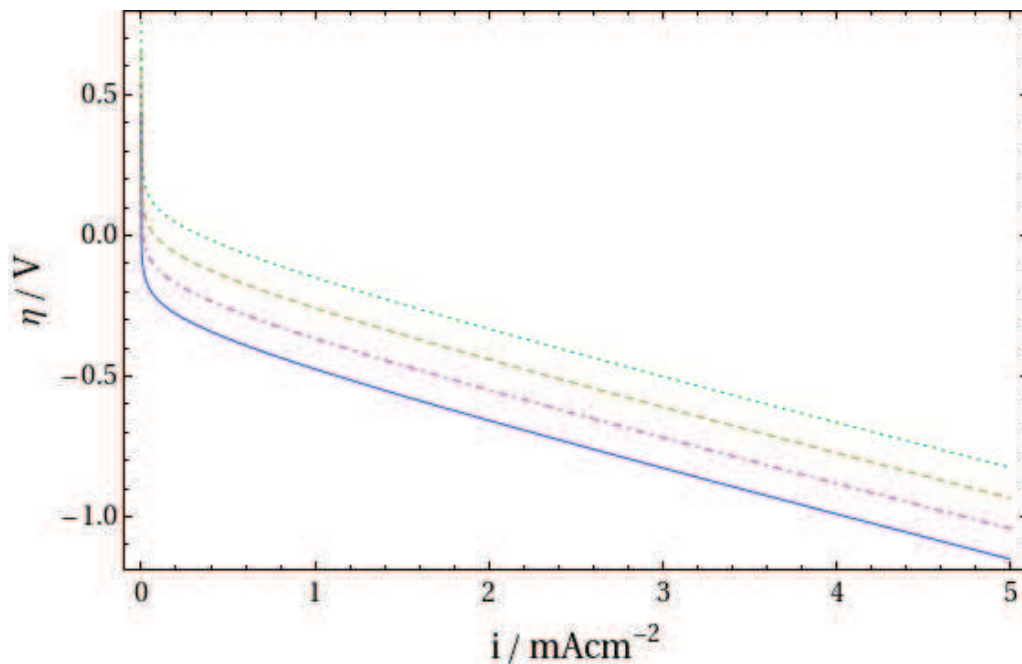
interface eletrodo/solução e a queda ôhmica na solução. Assumindo que a reação interfacial segue uma cinética de Taffel podemos expressar o sobrepotencial na interface eletrodo/solução da seguinte maneira:

$$\Delta\phi_{m/sol} = \frac{1}{\alpha f} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5)$$

Na equação 5,  $i$  é a densidade de corrente aplicada,  $i_0$  a densidade de corrente de troca,  $\alpha$  o coeficiente de transferência e  $f = \frac{F}{RT}$ , sendo  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin. Substituindo a equação 5 na equação 4 e expressando a corrente ( $I$ ) pelo produto da densidade de corrente ( $i$ ) e da área do eletrodo, obtemos a expressão final para o potencial do eletrodo de trabalho em função da densidade de corrente:

$$\eta(i) = E(i) - E^0 = \frac{1}{\alpha f} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) + R_u i A \quad (6)$$

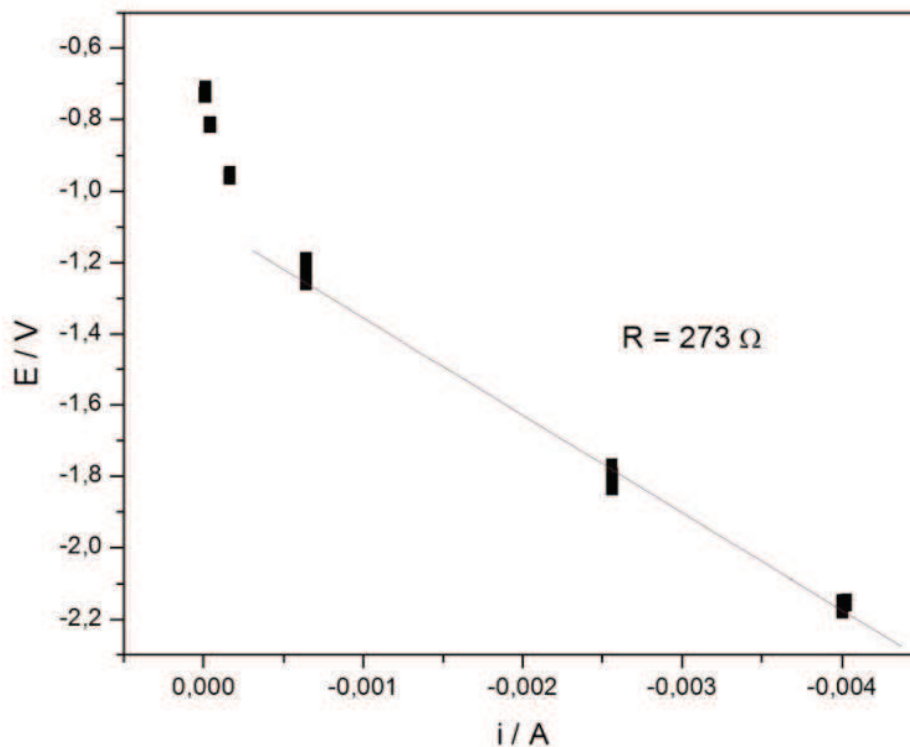
A partir da equação (6) e assumindo valores usuais para  $i_0$  e  $R_u=300\Omega$  foram plotadas as curvas representadas na figura 8.



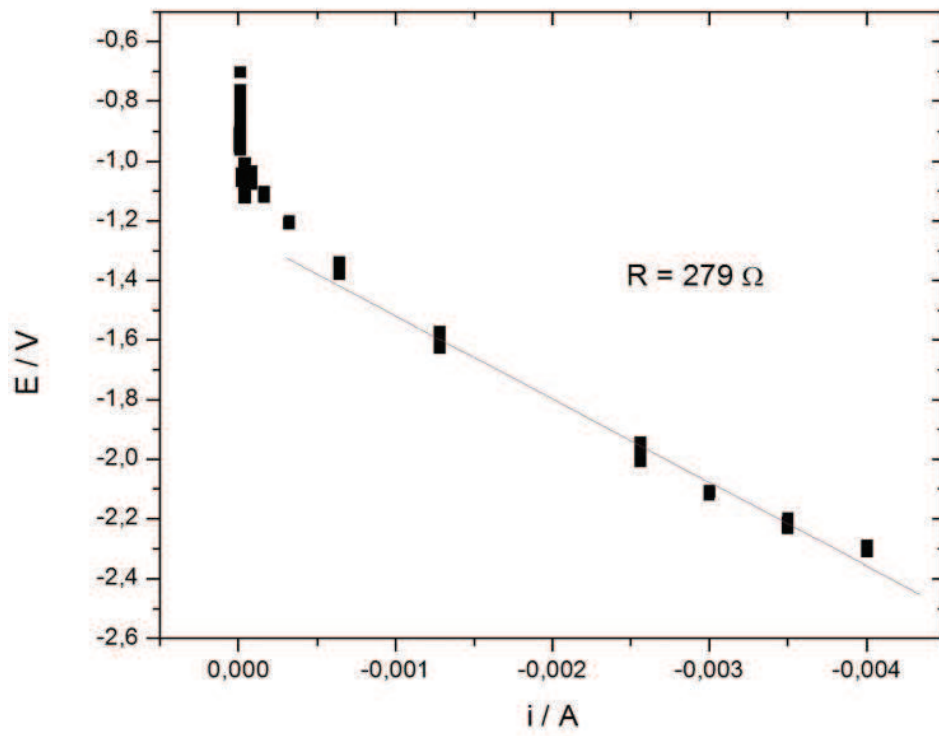
**Figura 8.** Representação da variação esperada do potencial do eletrodo em função da densidade de corrente aplicada obtida a partir da equação 5 assumindo  $R_u=300\Omega$  e para diferentes valores de  $i_0$  expressos em  $A/cm^2$ : 0.001 (linha contínua), 0.01 (linha tracejada-pontilhada), 0.1 (linha tracejada) e 1 (linha pontilhada).

A figura 8 mostra o comportamento esperado do potencial do eletrodo em função da corrente aplicada. Para valores de baixa corrente, a variação não linear devido à polarização da interface eletrodo/solução predomina. Para maiores valores de corrente, o segundo termo da equação 5 predomina e a variação de potencial em função da corrente passa a ser linear. Um rápido exame da equação 5 mostra que a inclinação da região linear permite estimar a resistência não compensada.

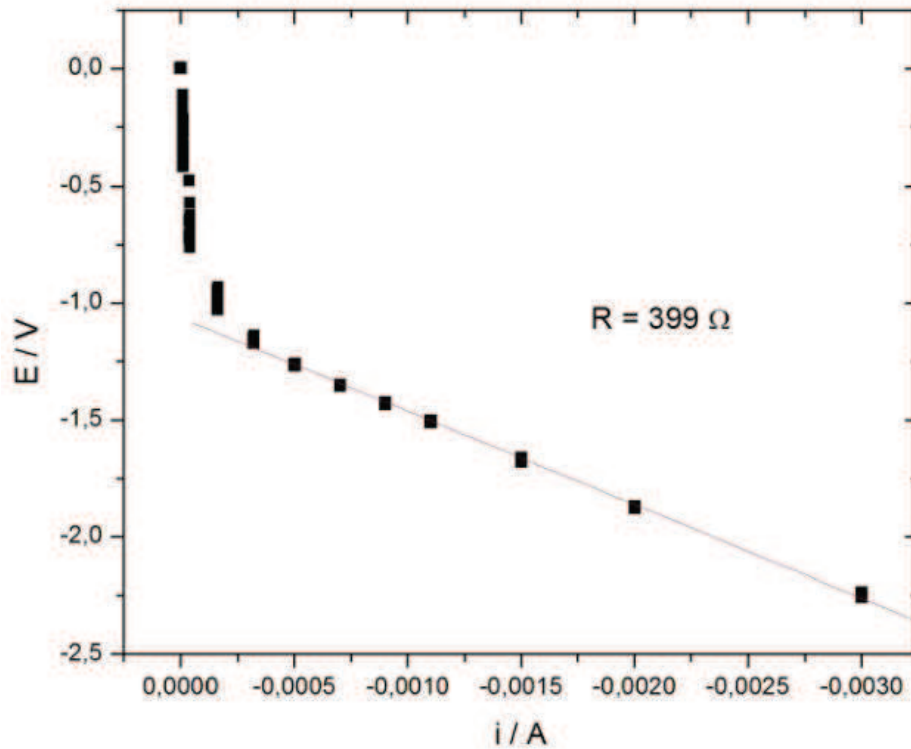
Nas figuras 9, 10 e 11 os mesmos dados das figuras 4, 5 e 6 estão representados, porém na forma de um gráfico de potencial em função da corrente. Observa-se claramente que o comportamento esperado, representado na figura 8, é reproduzido nas figuras 9, 10 e 11. Assim, pode-se afirmar que a partir do ponto em que a variação do potencial com a corrente é linear, predomina a queda ôhmica na solução e a polarização na interface metal/solução torna-se constante. A inclinação das regiões lineares nos permite estimar a resistência do eletrólito. Os valores de resistência foram estimados a partir da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados utilizando somente os pontos de maiores correntes, onde a variação linear é evidente. Observa-se que os valores de resistência não compensada obtidos são todos da mesma ordem de grandeza. No caso do substrato de níquel e do substrato de FTO os valores foram praticamente coincidentes indicando a precisão da estimativa realizada. No caso da Pt, um valor ligeiramente maior de resistência não compensada foi obtido, sugerindo a contribuição das bolhas de hidrogênio para a resistência não compensada.



**Figura 9.** Variação do potencial em função da corrente para a deposição de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sobre substrato de níquel.



**Figura 10.** Variação do potencial em função da corrente na deposição de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sobre o substrato de FTO.



**Figura 11** - Variação do potencial e da corrente para a deposição sobre substrato de Pt.

Utilizando os valores de resistência não compensada e a equação (6) podemos calcular o valor do sobrepotencial interfacial máximo, quando este se torna praticamente constante. Estes cálculos estão indicados na tabela abaixo e os valores de potencial correspondentes, mostrados na última coluna, estão indicados na figura 3.

Tabela 1 – Cálculo dos sobrepotenciais interfaciais para os diferentes substratos

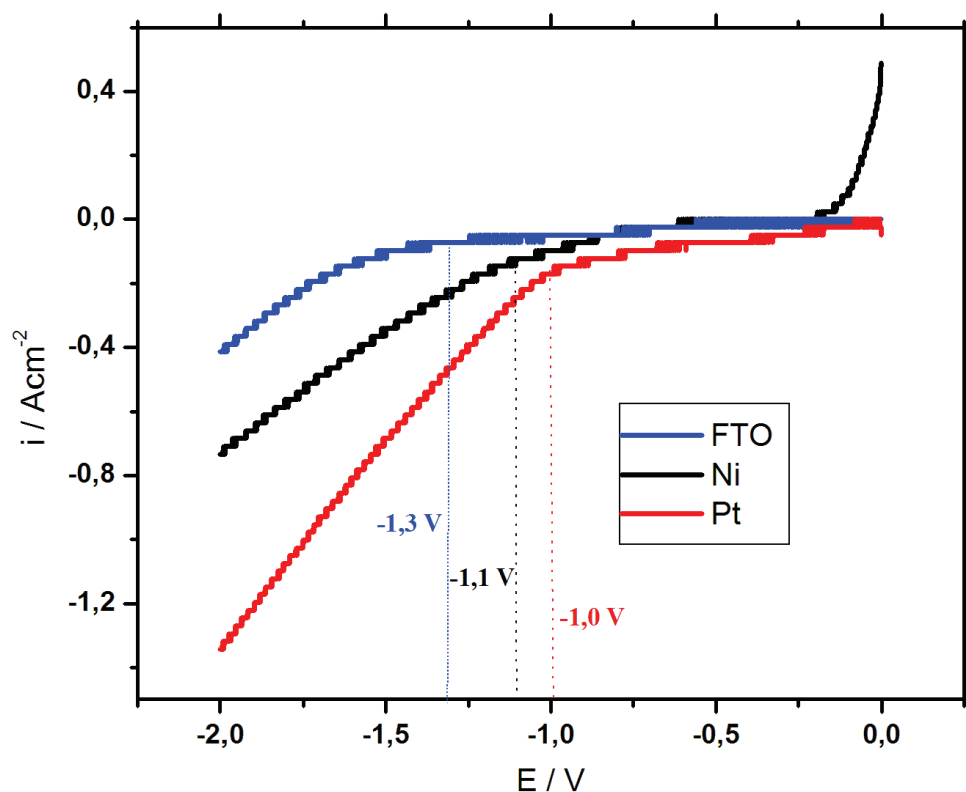
Substrato	E / V	I / mA	RuI / V	$\Delta\phi_{mf} + E_0 / V$
Níquel	-2.15	-4	1.092	1.1
	-1.80	-2.5	0.683	1.1
FTO	-1.65	1.3	0.3627	1.3
	-2.05	2.5	0.6975	1.3
Platina	-1.50	-2.2	0.439	1.0
	-1.65	-1.5	0.599	1.0

Os cálculos mostrados na tabela 1 foram obtidos a partir de dois pontos de cada curva, na região de comportamento linear do potencial em função da corrente. Os resultados dos

sobrepotencial interfacial foi obtido em cada eletrodo. Uma análise mais completo poderia ser feita ajustando a equação 5 aos resultados das figuras 9, 10 e 11. Entretanto, para os propósitos do presente trabalho, a aproximação obtida na tabela 1 é suficiente.

Uma vez que os voltamogramas mostrados na figura 3 não estão influenciados por resistência não compensada (já que o eletrólito é altamente condutivo), e assumindo que as reações interfaciais ocorrem de maneira semelhante (uma vez que o pH e o substrato são os mesmos) podemos utilizar os valores calculados na tabela 1 nesta figura.

Para facilitar a leitura, repetimos na figura 12, a figura 3 com os referidos potenciais indicados. Podemos observar que no caso do Níquel e do FTO, os sobrepotenciais aplicados não são muito elevados, indicando que as correntes correspondentes ao início da região linear são adequadas para a deposição, do ponto de vista da cinética da HER. Entretanto, no caso da platina, observa-se que os sobrepotenciais interfaciais neste caso, são bastante elevados, pelo menos em relação ao primeiro processo mostrado no voltamograma, que provavelmente pode ser identificado com a deposição de hidrogênio atômico. Neste caso, é possível inferir que utilizar as correntes correspondentes ao início da região linear pode provocar muita evolução gasosa e prejudicar a formação do depósito.



**Figura 12.** Densidade de corrente em função do potencial em KCl 10mmol.L<sup>-1</sup>, pH 8,0. Com eletrodos de trabalhos sendo em azul FTO, preto Ni e em vermelho Pt.. Os valores

de potencial em destaque representam a condição de deposição no início da região linear de potencial em função da corrente.

As correntes onde o sobrepotencial interfacial se torna constante são aproximadamente  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  para o níquel e para o FTO e  $0.5 \text{ mAcm}^{-2}$  para a platina. Portanto, as correntes máximas de deposição adotadas foram  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  para o níquel e o FTO e  $0.25 \text{ mAcm}^{-2}$  para a platina, com o objetivo de evitar excessivo desprendimento de bolhas.

Como um teste adicional, foram depositados filmes sobre substrato de Níquel, nas correntes de 0.5, 1 e  $2 \text{ mAcm}^{-2}$  e o aspecto dos filmes formados foram observados por microscopia óptica.

A figura 13 mostra imagens de microscopia óptica, com aumento de 4X, de depósitos obtidos com distintas densidades de corrente. A imagem do substrato sem filme depositado foi incluída para comparação. Para cada deposição o tempo foi ajustado, de forma a manter uma carga constante de 0,67 C. Utilizando a lei de Faraday e a densidade do hidróxido de níquel, obtém-se a equação 21, a partir da qual pode-se estimar a espessura do filme depositado é  $1,6 \mu\text{m}$ .

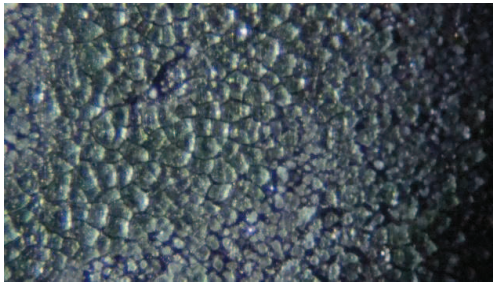
$$m = \frac{MQ}{vF} \quad (7)$$

Na equação 7,  $m$  é a massa depositada,  $M$  massa molar do depósito,  $Q$  é a carga de deposição,  $v$  é a valência do íon e  $F$  constante de Faraday. Com a densidade do hidróxido de níquel encontramos o volume, assumindo uma espessura uniforme sobre todo o eletrodo.

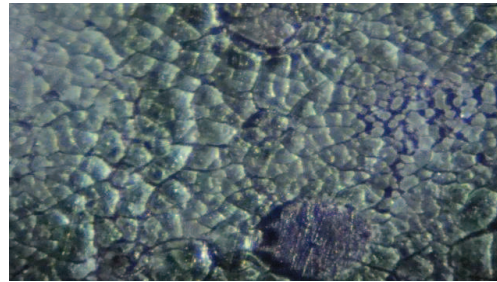
Nas figuras 13a e 13b, com depósitos formados a  $-500 \mu\text{A/cm}^2$  e  $-1 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente, podem-se distinguir claramente os agregados do material formado, recobrando a superfície do substrato. Observa-se ainda que no caso da figura 13b os agregados têm tamanho médio maior e o recobrimento apresenta falhas de formato circular indicando a presença de bolhas durante a formação. Na figura 13c não é possível distinguir claramente os agregados do material, e a superfície do substrato com os seus riscos característicos é visível sob o filme formado, indicando que a deposição foi dificultada, provavelmente porque a densidade de corrente utilizada foi muito elevada conforme a estimativa anterior.

A figura 14 mostra imagens de microscopia óptica dos mesmos materiais, porém com aumento de 10X. Nesta figura observa-se mais claramente que o depósito formado com menor corrente é mais compacto como pode ser observado na figura 14a. Na figura 14b uma falha do depósito foi evidenciada para mostrar que a superfície do substrato pode ser

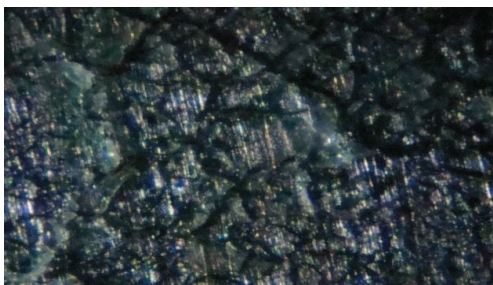
distinguida. Seu formato circular indica a presença de bolhas de hidrogênio. Na figura 14c, fica evidente que não houve o recobrimento total do substrato.



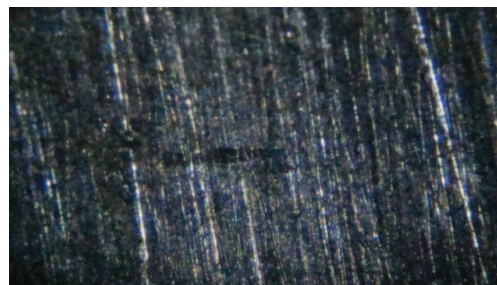
(a)  $i = -500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$



(b)  $i = -1 \text{ mA}/\text{cm}^2$

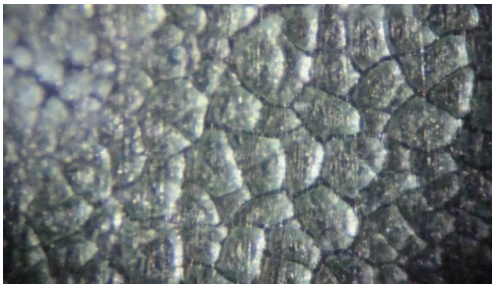


(c)  $i = -2 \text{ mA}/\text{cm}^2$

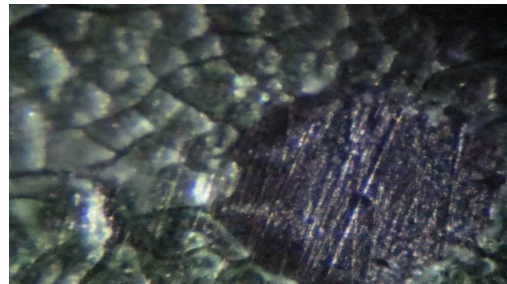


(d) substrato.

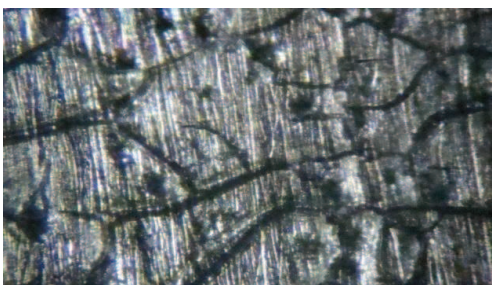
**Figura 13.** Imagens de microscopia óptica para filmes depositados com diferentes densidades de corrente, com aumento de 4x.



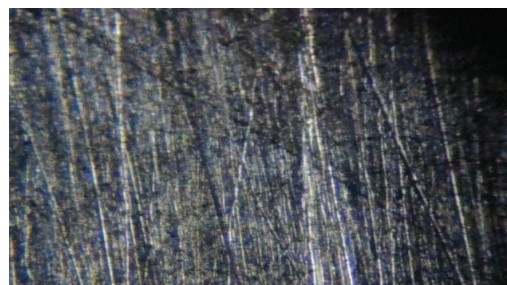
(a)  $i = -500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$



(b)  $i = -1 \text{ mA}/\text{cm}^2$



(c)  $i = -2 \text{ mA}/\text{cm}^2$



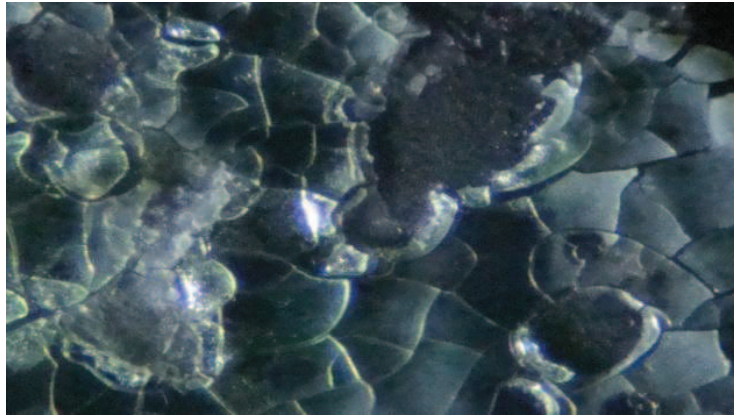
(d) substrato.

**Figura 14.** Imagens de microscopia óptica de filmes depositados com diferentes densidades

de corrente, com aumento de 10X.

A figura 15 mostra uma imagem de microscopia óptica com ampliação de 4X de um filme depositado sobre substrato de FTO com densidade de corrente constante de  $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  durante 40 min.

Comparativamente aos filmes depositados em substrato de níquel, os filmes depositados sobre FTO são menos homogêneos e menos compactos.



**Figura 15.** Imagem de microscopia óptica com ampliação de 4X de depósito de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sobre FTO.

## 5.2 Caracterização Estrutural e Morfológica do Material Depositado

### 5.2.1 Caracterização por Difração de Raio-X

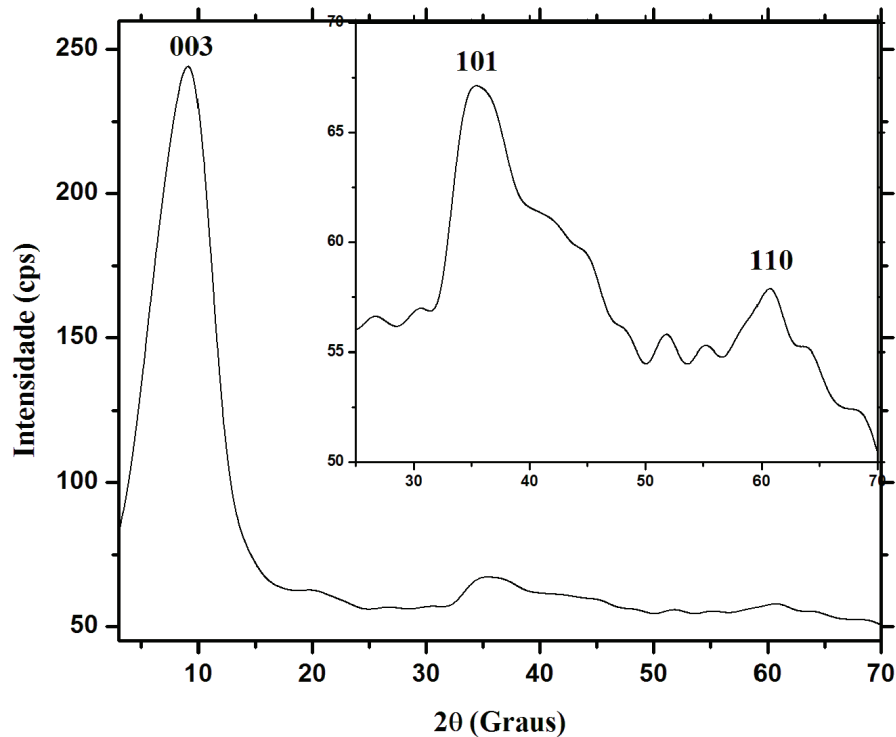
A difração de Raio-X é considerada a técnica principal de caracterização de hidróxido de níquel. Através do difratograma podemos analisar a estrutura por completo do material, desde parâmetro de rede, tamanho do cristalito, fase em que se encontra, entre outros.

A figura 16 mostra um difratograma do pó sintetizado através de várias deposições utilizando o sol "A". Após cada deposição, o material era mecanicamente removido do substrato, seco em estufa a uma temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e armazenado em um frasco fechado. Em destaque na figura está a ampliação da região que vai de  $25^\circ$  a  $70^\circ$ .

O difratograma mostra que o material analisado possui certo grau de desordem estrutural, sendo possível identificar os picos em  $2\theta$ :  $9,14^\circ$  ( $d=9,68\text{\AA}$ ),  $35,35^\circ$  ( $d=2,50\text{\AA}$ ),  $60,63^\circ$  ( $d=1,46\text{\AA}$ ) que de acordo com a literatura podem ser indexados aos planos 003, 101 e



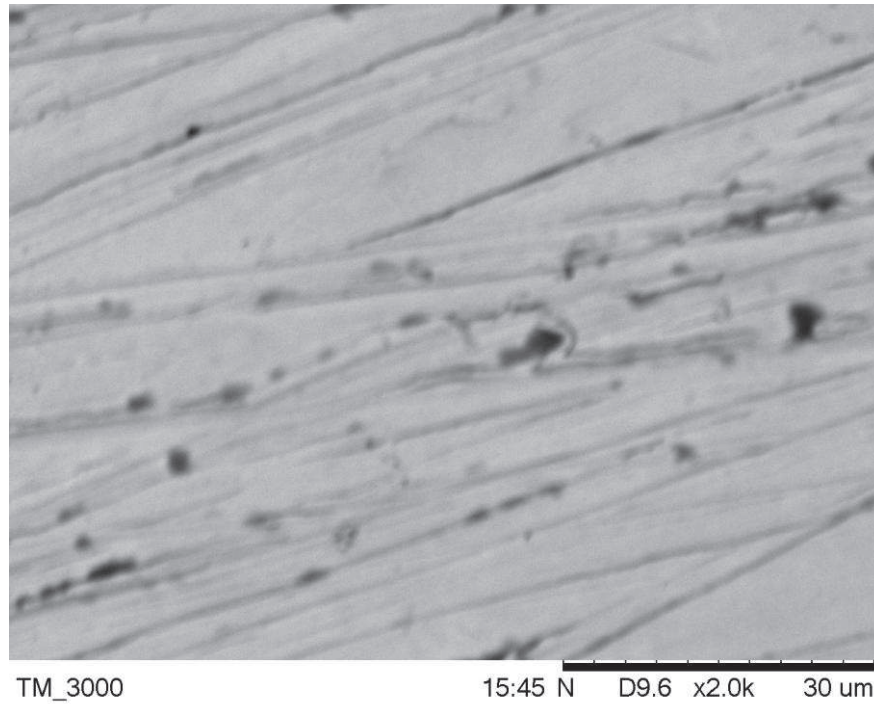
110 da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [9,20]. Os resultados são totalmente comparáveis aos obtidos nas referências [20,40] cujo material foi obtido pelo método sol-gel. É interessante notar que os picos relativos aos planos 101 e 110 tem o mesmo valor de d, o que indica que o método de eletrodialise proposto no presente trabalho preserva as características estruturais do material em relação ao método sol-gel.



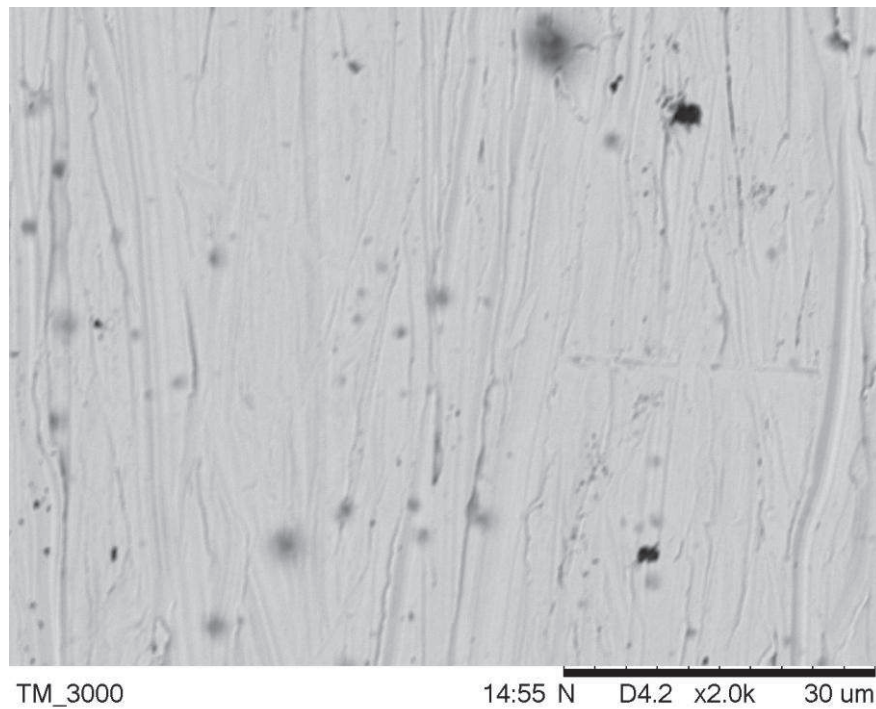
**Figura 16** – Difratoograma do pó de Ni(OH)<sub>2</sub> obtido do sol “A”.

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Ni(OH)<sub>2</sub>

Inicialmente foi tentado obter imagens de microscopia eletrônica dos filmes depositados sobre o substrato. Entretanto, as imagens obtidas não foram satisfatórias e não permitiram a análise da morfologia do filme. A figura 17 mostra uma imagem típica obtida para um filme depositado na corrente de  $-200 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Comparando-se esta figura com a figura 18 obtida com o substrato sem recobrimento, verifica-se que as imagens são muito semelhantes e que, portanto, não foi possível observar o filme.

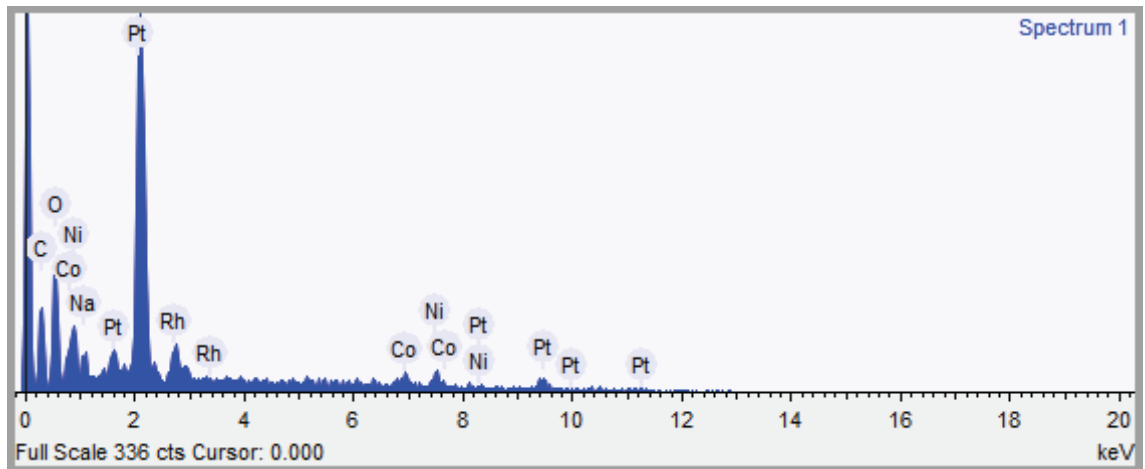


**Figura 17.** Imagem Ampliada 2000x do filme de Hidróxido de Níquel .



**Figura 18.** Imagem ampliada 2000x do substrato de Platina.

Entretanto, a análise elemental realizada através de EDS sobre a amostra representada na figura 16 indica a presença de Ni e Co no filme, indicando que a deposição ocorreu. Os resultados estão mostrados na figura 18 e na tabela 2.



**Figura 19.** EDS realizado do filme depositado da figura 17, utilizando o sol “D”.

**Tabela 2.** Resultado de EDS - porcentagem em massa de cada elemento, retirado da figura 13.

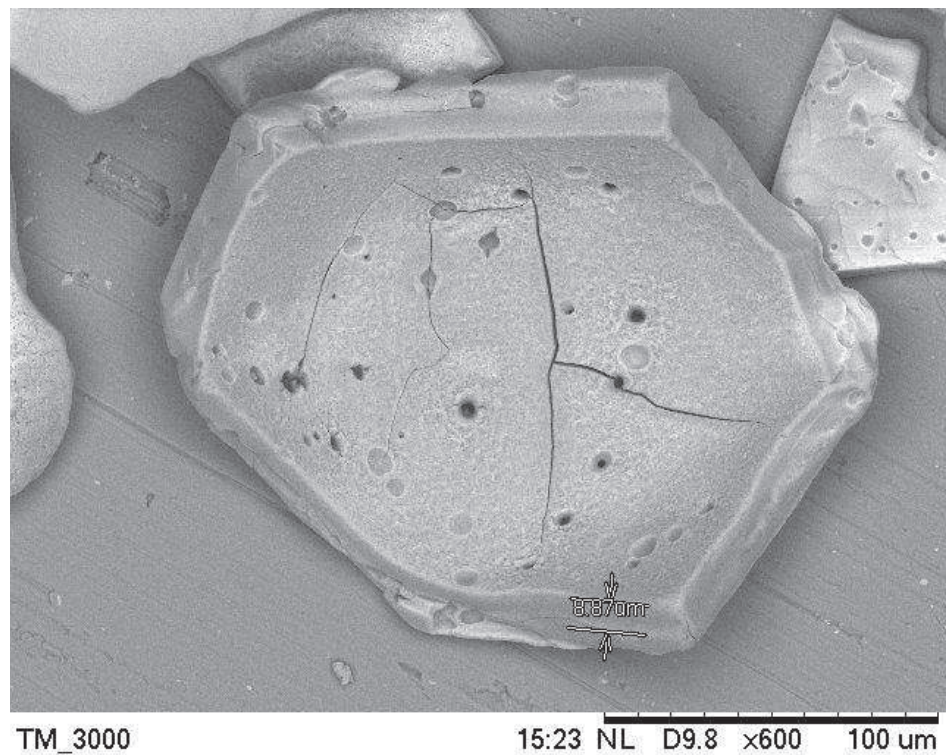
Elemento	% em massa
Carbono	20.773
Oxigênio	23.764
Sódio	1.544
Cobalto	1.823
Níquel	5.208
Rhodium	5.075
Platina	41.813

Com o objetivo de proceder a uma caracterização morfológica no material produzido, os filmes foram mecanicamente separados dos substratos e o material obtido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura. O material retirado dos filmes foi suspenso em álcool isopropílico e a suspensão resultante foi aplicada a uma fita de carbono.

A figura 20 mostra uma imagem típica de um material depositado sobre substrato de níquel com uma carga de aproximadamente 2,7C, na densidade de corrente de 0.5 mAcm<sup>-2</sup>.

Pode-se notar que um filme de hidróxido de níquel com espessura um pouco acima de 10  $\mu\text{m}$  foi formado, enquanto que o valor estimado através da equação 7 é de aproximadamente 6,4 $\mu\text{m}$ . Considerando a natureza aproximada da equação 7 pode-se afirmar que estas estimativas são razoavelmente próximas.

Outro fato importante que pode ser observado na figura 20 é a presença de orifícios que penetram no interior do material, provavelmente provenientes da formação de bolhas de hidrogênio, durante a deposição.



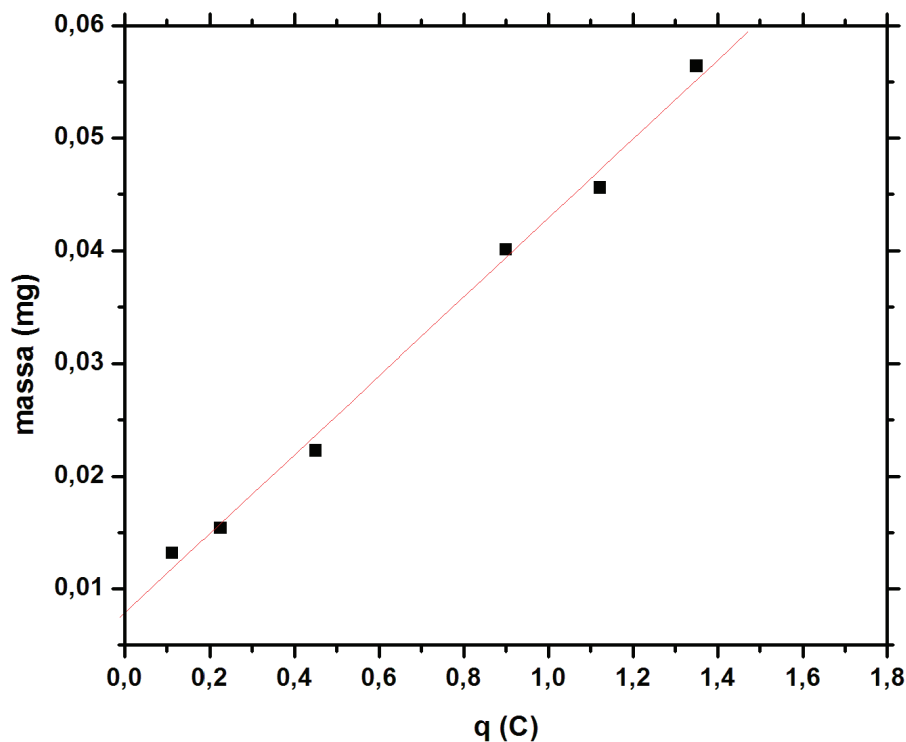
**Figura 20.** Imagem Ampliada 600x Do Pó Do Hidróxido De Níquel.

### 5.3 Controle de Composição e Espessura

#### 5.3.1 Análise da Composição do Filme Depositado por Absorção Atômica

Uma vez que a deposição não está diretamente ligado ao processo eletroquímico, mas é apenas indiretamente induzida por este, é necessário verificar se há correlação entre a carga total aplicada e a massa de material depositado.

Para investigar este problema diversos filmes foram depositados sobre platina, variando-se a carga de deposição. Após deposição, o material de cada filme era retirado do substrato dissolvendo-o em  $\text{HNO}_3$  e a solução obtida era analisada através da técnica de absorção atômica. Considerando as diluições, a massa de níquel depositada em cada filme foi calculada e os resultados obtidos foram representados na figura 21.



**Figura 21** – Gráfico da relação massa/carga, depósitos de hidróxido de níquel.

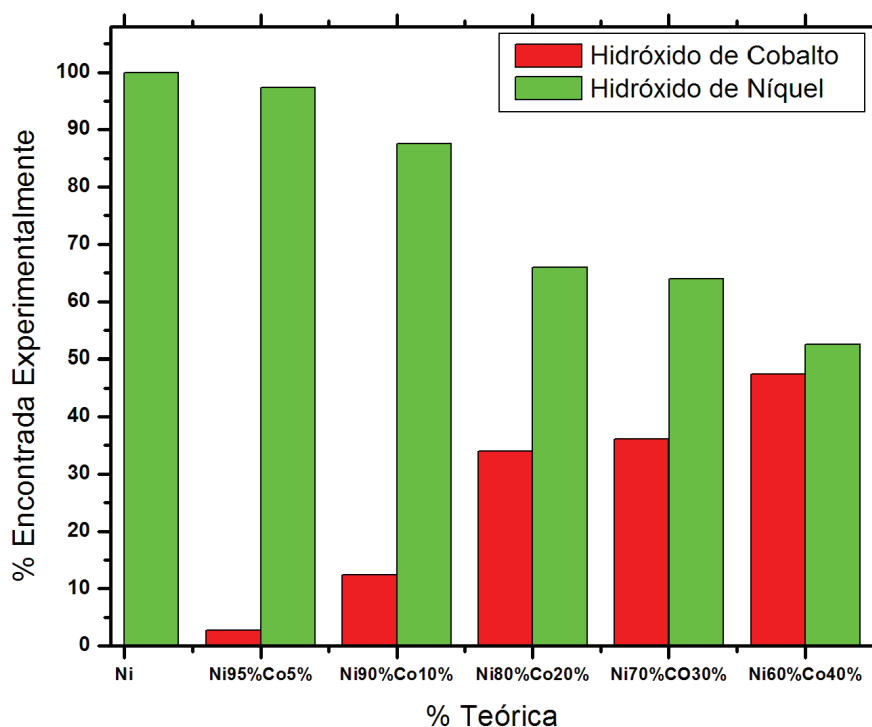
Na figura 21 é evidente o aumento linear da massa de níquel com a carga, o que indica uma correspondência direta entre o processo eletroquímico e a deposição do filme. Em outras

palavras, pode-se afirmar que há uma relação estequiométrica entre as hidroxilas formadas pela reação de desprendimento de hidrogênio e o níquel depositado.

A linha em vermelho na figura representa a reta ajustada aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Nota-se que a reta ajustada extrapola para um valor próximo a zero dentro do erro experimental.

Uma vez que o uso de dopantes é muito importante para a estabilização da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, e que a concentração de dopantes influi nas propriedades eletroquímicas do material, é extremamente importante verificar se o método proposto permite o controle adequado da composição do material depositado.

Para investigar este problema, foram depositados filmes a partir de diferentes soluções precursoras contendo diferentes concentrações de cobalto conforme indicado no capítulo 4. O material obtido em cada deposição foi dissolvido em ácido nítrico e a quantidade de níquel e cobalto analisada por absorção atômica. Na figura 22 encontram-se as quantidades relativas de níquel e cobalto encontradas nas diferentes amostras em função das quantidades relativas de níquel e cobalto na solução precursora.

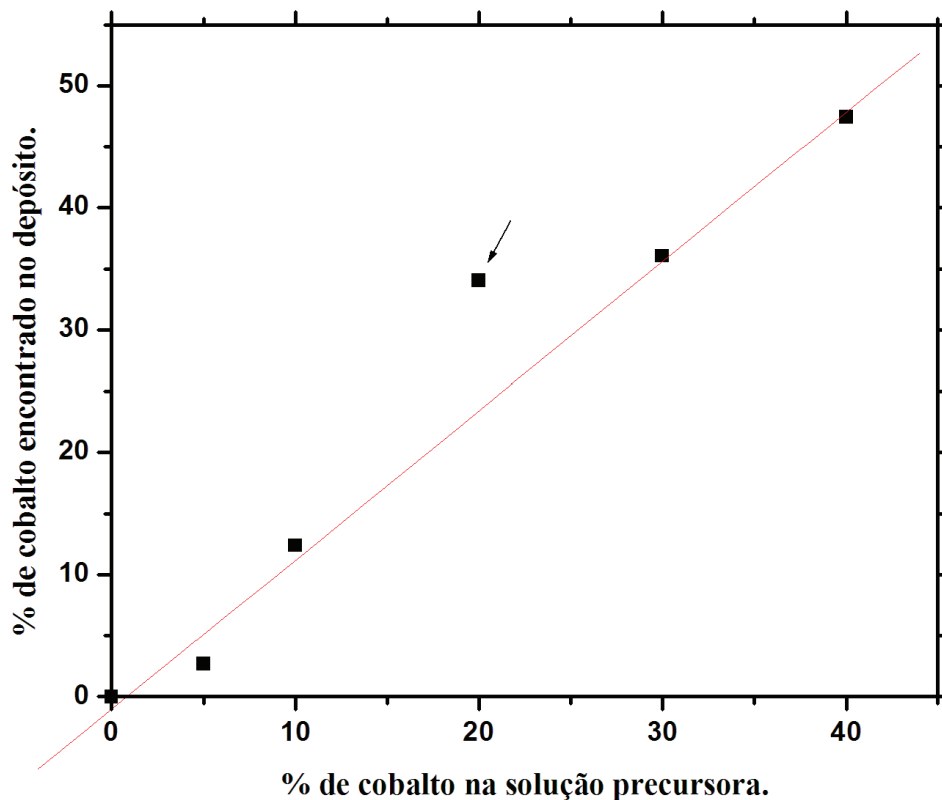


**Figura 22** – Gráfico da porcentagem encontrada experimentalmente vs porcentagem teórica.

Na figura 22, percebe-se claramente que as quantidades de Cobalto no filme são significativamente maiores do que as quantidades de cobalto na solução, indicando uma

deposição preferencial do hidróxido de cobalto em relação ao hidróxido de níquel. Este fato, também pode ser percebido através dos resultados de EDS mostrados na tabela 2 que indicam uma proporção de 35% de cobalto em um filme cuja solução precursora continha apenas 20% de cobalto. Nota-se que os resultados de EDS e absorção atômica são bastante consistentes o que permite validar os experimentos.

Com o objetivo de estabelecer um controle da composição do filme é interessante determinar se há uma relação linear entre a proporção de cobalto em solução e a proporção de cobalto depositada (obviamente a composição de níquel poderá ser estimada também a partir desta relação). A figura 23 mostra a proporção de cobalto no filme em função da proporção de cobalto na solução precursora. As medidas foram realizadas em duplicata e o valor médio foi utilizado. Desconsiderando-se o ponto indicado pela seta na figura, é possível obter uma relação linear a partir da qual pode-se prever a quantidade de cobalto depositada a partir da quantidade de cobalto na solução precursora.

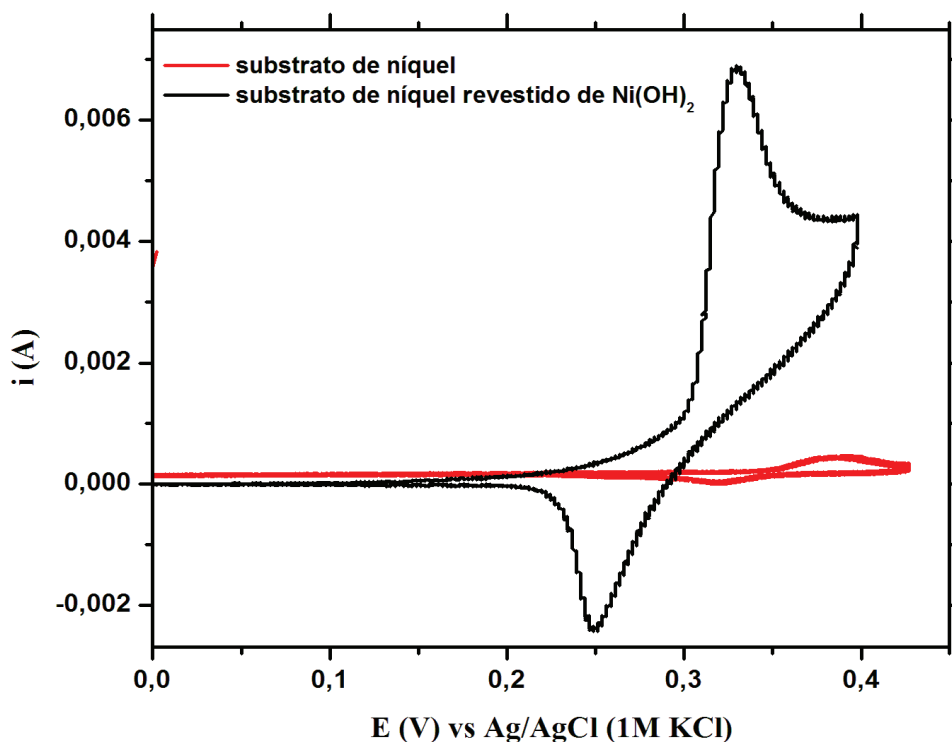


**Figura 23.** Proporção de cobalto no filme (%) em função da proporção de cobalto no solução precursora (%).

#### 5.4 Comportamento Voltamétrico

O comportamento voltamétrico do sistema substrato de níquel / depósito em solução

de  $\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1}$  foi estudado. Tal estudo é importante uma vez que nas baterias comerciais o coletor de corrente é de níquel. Nesta situação deve-se ter em consideração a oxidação do substrato durante a varredura anódica, seguida da formação de hidróxido de níquel. Assim é importante comparar as curvas voltamétricas do depósito com as curvas voltamétricas do substrato sem depósito. A figura 24 mostra o primeiro ciclo voltamétrico para um depósito típico sobre substrato de níquel, na curva em preto e o primeiro ciclo voltamétrico para o substrato sem depósito, na curva em vermelho. Observa-se um pico anódico correspondente à oxidação do filme de  $\text{Ni(OH)}_2$  a  $\text{NiOOH}$  em  $0,33\text{V}$ , enquanto que para o substrato um pico muito menos intenso é observado em  $0,39\text{V}$ . De acordo com a literatura [20], o pico observado, localizado em potencial abaixo de  $0,4\text{V}$ , corresponde a oxidação da fase  $\alpha$ , comprovando uma vez mais que o processo de deposição proposto no presente trabalho permite obter a fase desejada. As diferenças entre os picos de oxidação do depósito e do substrato mostram que é possível estudar o sistema por voltametria cíclica sem que a resposta do substrato interfira na resposta do filme depositado, pois está o pico anódico do substrato com depósito está na ordem de 12X maior que para o pico anódico do substrato.

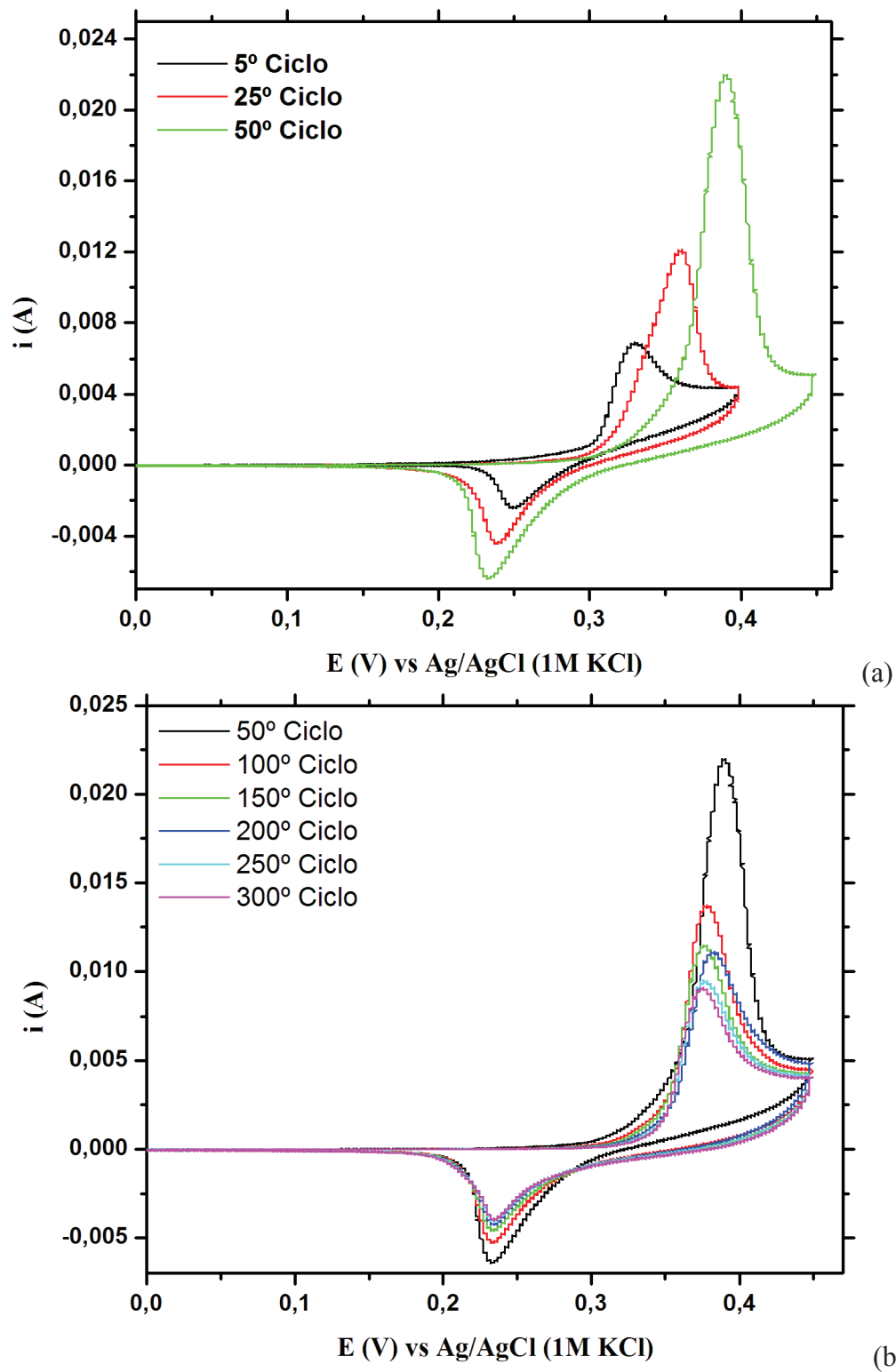


**Figura 24.** Voltametria Cíclica (velocidade de varredura de  $20\text{mV/s}$ ) do filme de  $\text{Ni(OH)}_2$  e do substrato em  $\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1}$ .

As figuras 25a e 25b apresentam voltamogramas cíclicos realizados sucessivamente



sobre eletrodo de Níquel recoberto com filme de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Na figura 25a, estão representados o 5º, o 25º e o 50º, onde se pode observar o deslocamento do pico para potenciais mais anódicos, devido à transformação gradativa e irreversível da fase  $\alpha$  na fase  $\beta$ . Na figura 25b estão representados os ciclos de 50 a 300, nos quais toda a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  já ocorreu e não se observa praticamente nenhum deslocamento do pico. Após o 50º ciclo observa-se a redução gradativa da  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ , sugerindo a formação da fase  $\gamma$ , fase está irreversível a partir da sobrecarga aplicada, ocorrendo um estresse mecânico e perda de contato [9]. Este comportamento já é bastante conhecido na literatura e demonstra uma vez mais que a deposição resultou no material esperado.

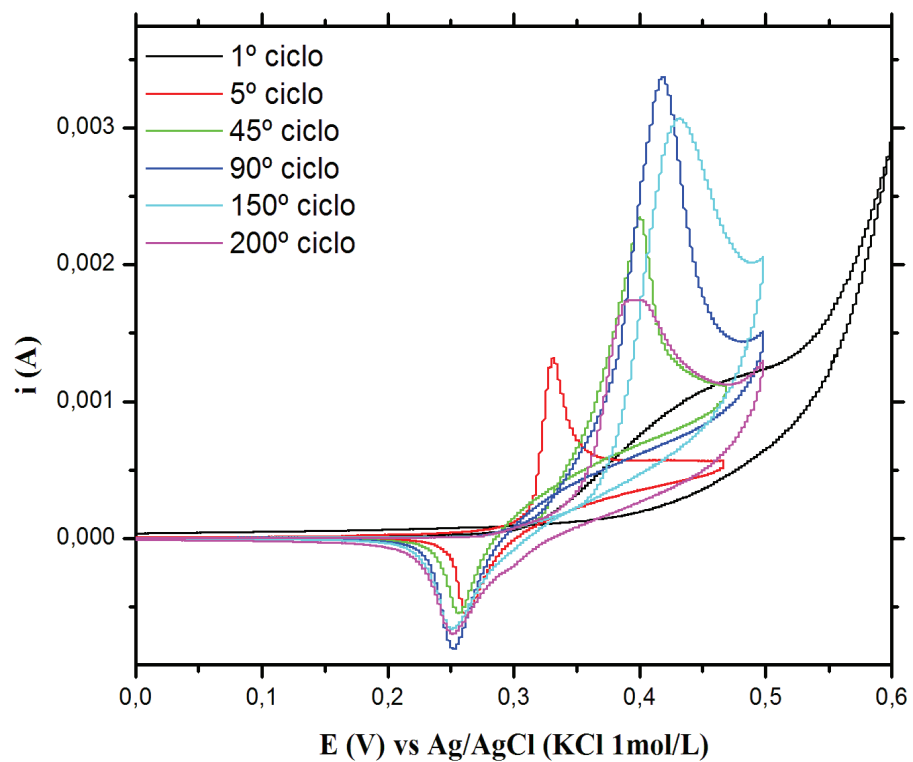


**Figura 25.** Voltametria cíclica do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> transformando em  $\beta$  (velocidade de varredura 20 mV/s).

É importante notar que o material permaneceu eletroquimicamente e mecanicamente estável por mais de 300 ciclos, contudo a transformação de fase observada não é desejada. Comparativamente ao material obtido pelo método sol-gel [20] esta é uma desvantagem

importante uma vez que neste último a fase  $\alpha$  permaneceu estável por mais de 300 ciclos. Entretanto, é importante notar que o material descrito nesta referência foi submetido a tratamento térmico enquanto os materiais estudados no presente trabalho foram apenas secos em estufa.

A figura 26 mostra resultados obtidos sob as mesmas condições, porém com os filmes depositados sobre substrato de platina. Novamente, observa-se a transformação da fase  $\alpha$ - para a fase  $\beta$ -, a partir do 5º ciclo (linha vermelha) até o 45º ciclo (linha verde). Como relatado anteriormente o filme tornou-se eletricamente e mecanicamente estável, durante os 200 ciclos de varredura. Em todas as voltametrias foi possível observar visualmente o eletrocromismo do material. Quando o material estava na forma reduzida,  $\text{Ni(OH)}_2$  apresentava coloração verde clara e translúcido, enquanto que na forma oxidada,  $\text{NiOOH}$ , apresentava coloração marrom escuro. Este processo de mudança de coloração com o estado de oxidação mostrou-se reversível ao longo de todos os ciclos.



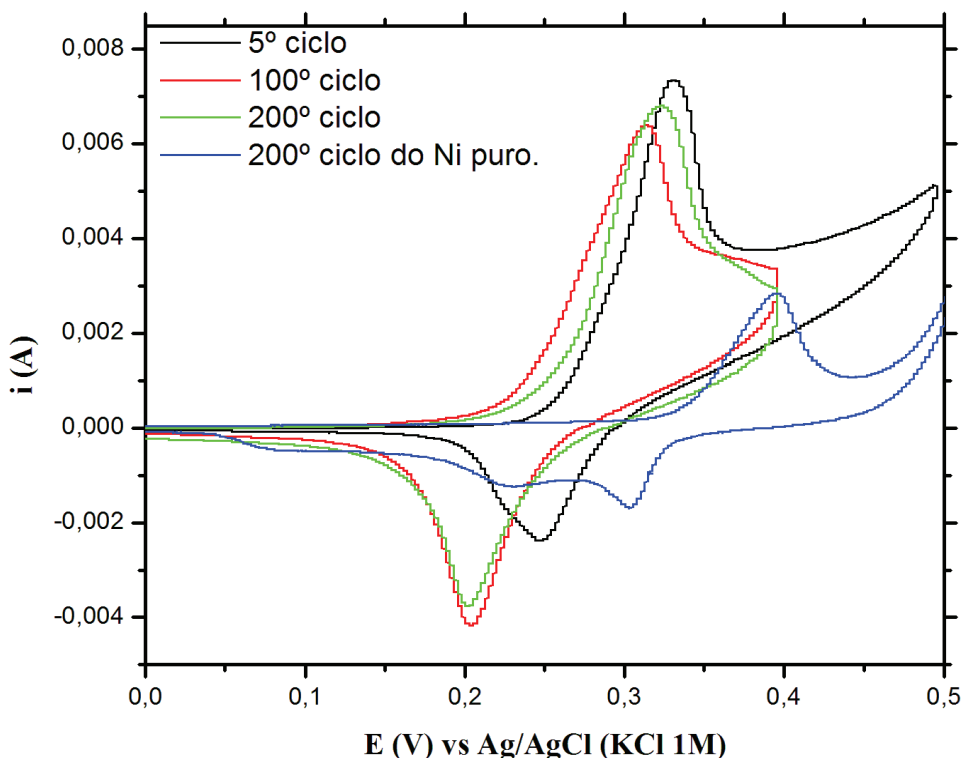
**Figura 26.** voltametria cíclica do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  transformando em  $\beta$  em substrato de platina (velocidade de varredura 20 mV/s).

Uma vez que a capacidade de descarga da fase  $\alpha$  é superior a da fase  $\beta$ , a

transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  observada na figura 25a e 26 tem um efeito negativo sobre o desempenho das baterias de níquel. Considerando que o material depositado a partir de sois contendo apenas níquel não resultou em um material estável em relação a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ , é importante testar se a incorporação de cobalto pela via eletroquímica tem o efeito estabilizador já conhecido na literatura [37,38].

Para esta verificação foi feito estudo da deposição do filme sobre substrato de níquel, partindo de uma solução precursora contendo 20% em massa de acetato de cobalto (sol “A”).

A figura 27 mostra voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos para estes depósitos.

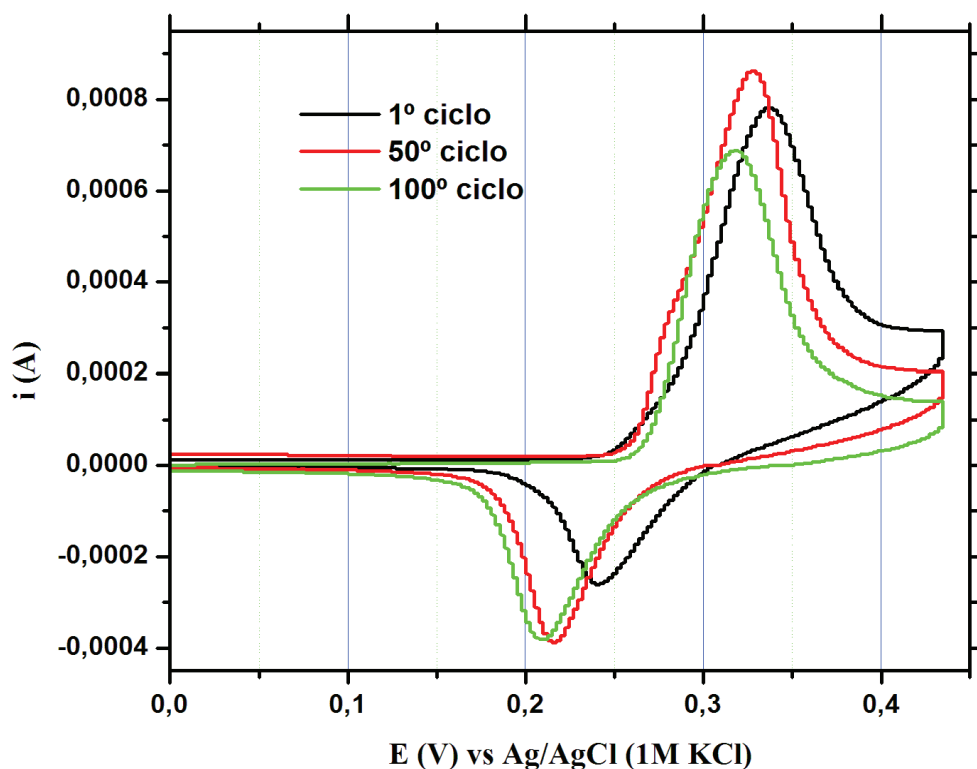


**Figura 27.** Voltametria cíclica de  $\alpha\text{-Ni}_{65\%}\text{Co}_{35\%}(\text{OH})_2$  do sol precursor “D”, em substrato de Ni.

Observam-se na Figura 27, as curvas de voltametria cíclica do 5º, 100º, 200º ciclos e também do substrato puro. No 5º ciclo, a curva em preto mostra picos de oxidação, encontrado em potenciais inferior a 0,35V e o pico catódico em 0,25V. Na curva do 100º ciclo o pico anódico encontra-se em 0,32V, e pico catódico em 0,21V, é perceptível que são potenciais ligeiramente menores que a do 5º ciclo. A curva voltamétrica em verde simboliza o 200º ciclo, mostrando assim a estabilidade do material pela adição de 20% de cobalto. Este comportamento é atribuído ao efeito estabilizador do cobalto sobre a fase  $\alpha$ , o qual aumenta a desordem entre as lamelas do hidróxido de níquel, ao mesmo tempo diminuindo o potencial

do  $i_{pa}$ , separando ainda mais dos potenciais de evolução de oxigênio [37]. A curva em azul demonstra o comportamento voltamétrico do substrato puro, posteriormente aos 200 ciclos realizados. Desta forma, pode-se afirmar que o método proposto foi também eficiente para a incorporação do aditivo e a influência do substrato não é um fator que interfere na medida.

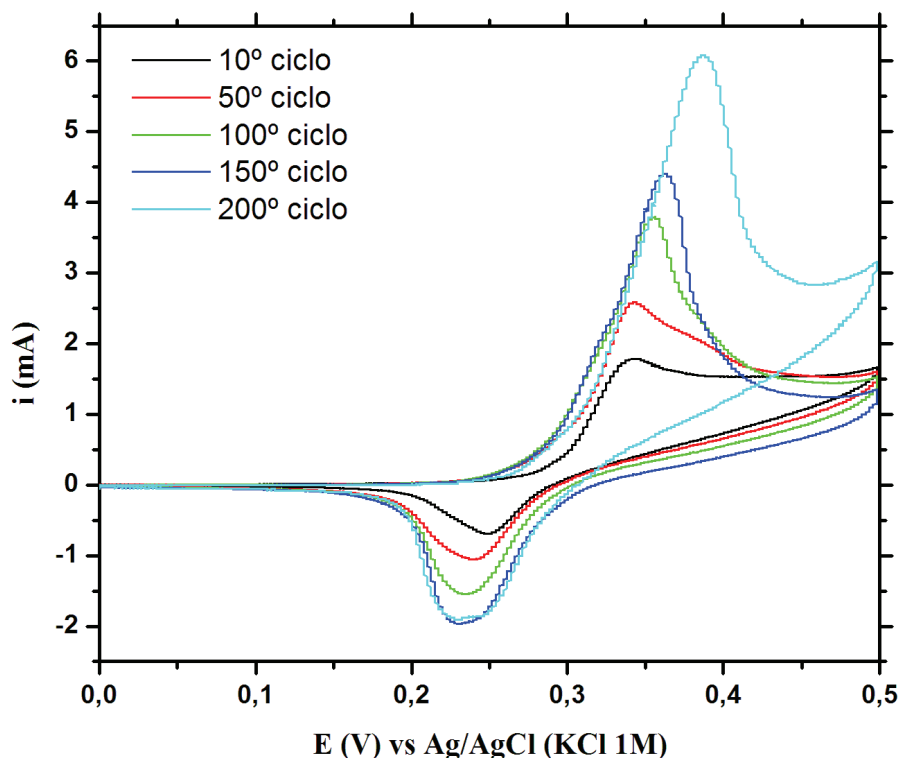
Na figura 28 são mostradas voltametrias realizadas nas mesmas condições reportadas na figura 27, porém em substrato de platina. Neste caso também é possível perceber que do 1º ciclo para o 50º ciclo houve um aumento na corrente de  $i_{pa}$ , porém do 50º para o 100º ciclo há uma diminuição, isto se refere à quantidade de cobalto intercalado, ou seja, a transformação de  $\text{Co(OH)}_2$  para  $\text{CoOOH}$  é um processo irreversível em soluções alcalinas, formando  $\text{CoO}$  e também  $\text{Co}_2\text{O}_3$  [12]. Podemos observar que este fenômeno também ocorre na figura 27, mas a estabilização também é alcançada.



**Figura 28.** Voltametria cíclica de  $\alpha\text{-Ni}_{65\%}\text{Co}_{35\%}(\text{OH})_2$  do sol precursor “D”. Em substrato de platina.

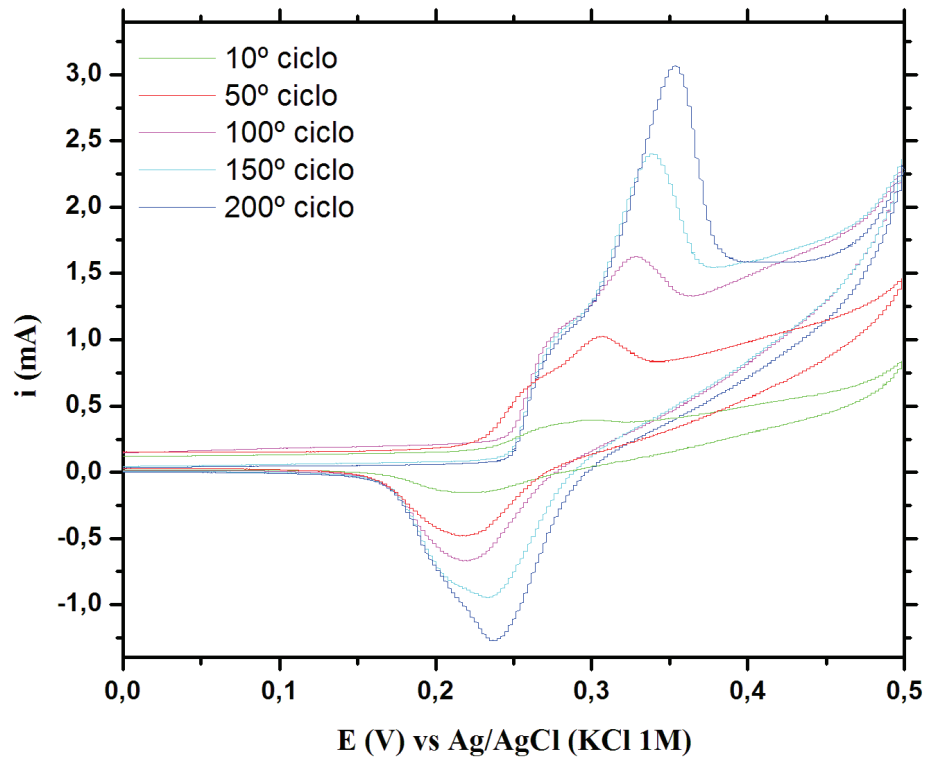
A incorporação do aditivo ao filme tanto substrato de níquel quanto substrato de platina foi obtida com sucesso. É visível que durante várias ciclagens não ocorreu a transformação da fase  $\alpha$ -. O efeito eletrocromático também é evidenciado para esses depósitos, porém de acordo com estudo feito no item 4.7 o sol “A” contém aproximadamente 35% de hidróxido de cobalto, considerado uma grande quantidade, diminuindo assim a capacidade de

carga do material, de acordo com o item 4.7, um depósito com quantidades aceitáveis de aditivo seria o sol “C”, então ciclos de voltametria foram realizados em filmes depositados deste sol em substrato de níquel, mostrado na figura 29.



**Figura 29.** Voltametria cíclica de  $\alpha\text{-Ni}_{75\%}\text{Co}_{15\%}(\text{OH})_2$  do sol precursor “D”. Em substrato de níquel.

A figura 29 mostra o efeito estabilizante mesmo com uma diminuição de 20% do aditivo, é claro que no 200º ciclo há um pequeno deslocamento do pico, mas é um processo impossível de evitar, apenas podemos adiar este evento com a adição de aditivos, evidenciamos também que não há diminuição na corrente de pico anódica, afirmando o fato que grandes quantidades de aditivo interferem na corrente. Ciclos voltamétricos deste filme, também foram realizados, porém em substrato de platina, mostrado na figura 30, sabendo que este substrato ser inerte.



**Figura 30.** Voltametria cíclica de  $\alpha\text{-Ni}_{75\%}\text{Co}_{15\%}(\text{OH})_2$  do sol precursor “D”. Em substrato de platina.

Na figura 30 observamos o mesmo efeito estabilizador mostrado na figura 24, durante os 200 ciclos permaneceu na forma  $\alpha$ - e a cada ciclo um aumento na corrente de pico anódico é visualizado. Afirmando assim que o método proposto pode ser utilizado na formação de filmes uniformes e aderentes aos substratos, e com incorporação de aditivos a sua rede cristalina.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir que o método proposto é viável e resulta na produção de filmes uniformes e aderentes cujo comportamento eletroquímico é similar ao dos materiais tradicionais. Através da caracterização de raio X observou-se que o filme depositado está na fase  $\alpha$ , fato também evidenciado através das voltametrias cíclicas.

A partir deste método ainda é possível um controle da espessura do filme a partir da carga depositada e de aspectos morfológicos a partir da corrente de deposição. Também foi demonstrado que a incorporação de Co é possível a partir do método proposto e que a quantidade de aditivo incorporada pode ser controlada.

A morfologia mostrou que o filme depositado é uniforme, porém apresenta orifícios provavelmente resultantes do desprendimento de bolhas de hidrogênio.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAN, J.; DU, J.; SUN, Y.; WAN, P.; LIU, X.; YANG, Y. The change of structure and electrochemical property in the synthesis process of spherical niooh, **Electrochimica Acta**, nº54, p.3812-3818, 2009.
- [2] LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Portable sealed nickel-metal hydride batteries**, McGraw-New-york: Handbook of Batterie, 1995, 1-29p.
- [3] Fundação Bunge. **O homem do lixo. O lixo do homem**. Disponível em: <[http://www.fundacaobunge.org.br/jornal-cidadania/materia.php?id=3128&/o\\_homem\\_de\\_lixo\\_o\\_lixo\\_do\\_homem](http://www.fundacaobunge.org.br/jornal-cidadania/materia.php?id=3128&/o_homem_de_lixo_o_lixo_do_homem)> Acesso em 05 dez. 2011.
- [4] Universia Knowledge Wharton. Política e Governo: **Montadoras Disputam o Lítio na Bolívia**. Disponível em: <<http://www.wharton.universia.net/index.cfm?fa=viewArticle&id=1732&language=portuguese>> Acesso em 05 dez. 2011.
- [5] AMBROSIO, F. C.; TICIANELLI, E.A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel cádmio. **Química Nova**, São Paulo, v. 2, nº2, p.243-246, ago. 2000.
- [6] LIPU, L., ZHENGTAO, Z.; CHENGHONG, P. Sonochemical intercalation synthesis of nano-nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v.54, p.434-441, jul. 2008.
- [7] KIANI, M. A.; MOUSAVI, M. F.; GHASEMI, S. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro and nano-particles of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> as nickel battery cathode material. **Journal of Power Sources**, v.195, p.5794-5800, Tehran, abr. 2010.
- [8] CHING, L. C. Lithium-driven electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide electrodes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, nº789, 2011.
- [9] VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. C. 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.10, nº33, p.2176-2186, out. 2010.
- [10] TORRESI, S. I. C. The Effect of Manganese Addition On Nickel hydroxide Electrodes With Emphasis On its Electrochromic Properties. **Electrochimica Acta**, v.40, nº9, p.1101-1107, São Paulo, jan.1995.
- [11] VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. C.; KUBOTA, L. T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.135, p.245-249, São Paulo, ago. 2008.

- [12] VIDOTTI, M.; SILVA, M.R.; SALVADOR, R.P.; TORRESI, S.I.C.; DALL'ANTONIA, L.H. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**. v.53, p.4030-4034, São Paulo, nov. 2007.
- [13] MAO, L.; TONG, J.; SHAN, Z.; YIN, S.; WU, F. Effect of Co additives on the cycle life of Ni–MH batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v.293, p.829-832, Guangdong, 1999.
- [14] BRAGAGNOLO, G. M. **Estudo Eletroquímico E Estrutural Do Eletrodo De Hidróxido De Níquel Modificado Com Cério Para Estabilização Da Fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>**. 2005. 3-8p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo. SP.
- [15] YUAN, Y.F.; XIA, X.H.; WU, J.B.; YANG, J.L.; CHEN, Y.B.; GUO, S.Y. Nickel foam-supported porous Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material. **Electrochimica Acta**, v.51, p.2627-2632, Hangzhou, dez. 2010.
- [16] WU, M. S.; HSIEH, H. H. Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v.53, p.3427–3435, Kaohsiung, jan. 2008.
- [17] 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)<sub>2</sub> positive materials for Ni–MH batteries. **Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p.473–480, Beijing, nov. 2008.
- [18] GARCIA-MIQUEL, J.L.; ZHANG, Q.; ALLEN, S. J.; ROUGIER, A.; BLYR, A.; DAVIES, H. O.; JONES, A.C.; LEEDHAM, T. J.; WILLIAMS, P.A.; IMPEY, S.A. Nickel oxide sol–gel films from nickel diacetate for electrochromic applications. **Thin Solid Films**, v.424, p.165–170, Bedford, out. 2002.
- [19] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, London: Academic Press Limited. 1990, 303p.
- [20] ROCHA, M. A. **Síntese E Propriedades De Nanomateriais Baseados Em Hidróxido De Níquel Obtidos Pelo Método Sol-Gel**. 2009. Dissertação (Mestrado em química). Universidade de São Paulo Instituto de Química, SP.
- [21] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v.2, nº18, p.171-180, Araraquara, ago.1994.
- [22] BARBOSA, R.; COSTA, E. G.; VIEIRA, L. G. F.; SILVA, A. E. D. Efeito do ZnO obtido pelo método Sol-Gel na microestrutura e nas propriedades elétricas dos varistores. **Jornadas SAM – CONAMET**, p. 1167-1174, Campina Grande, set. 2001.
- [23] LIU, H.; YAN, G.; LIU, F.; ZHONG, Y.; FENG, B. Structural, electrochemical and optical properties of NiOxHy thin films prepared by electrochemical deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v.481, p.385–389, Lanzhou, mar. 2009.
- [24] JEONG, D. J.; KIM, W. S.; CHOI, Y. K.; SUNG, Y. E. Intercalation/deintercalation characteristics of electrodeposited and anodized nickel thin film on ITO electrode in aqueous

- and nonaqueous electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.511, p.79–87, Kwangju, mai. 2001.
- [25] WU, M. S.; Huang, C. Y.; LIN, K. H. Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v.186, p.557–564, Kaohsiung, out. 2009.
- [26] DESILVESTRO, J.; CORRIGAN, D. A.; WEAVER, M. J. Characterization of Redox States of Nickel Hydroxide Film Electrodes by In Situ Surface Raman Spectroscopy. **Journal Electrochemical Society**, p.885-892, West Lafayette, abr. 1988.
- [27] BENDERT, R. M.; CORRIGAN, D. A. Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochromic Properties of Nickel Hydroxide. **Journal Electrochemical Society**, v.136, n°5, Michigan, mai. 1989.
- [28] VIDOTTI, M.; CERRI, C. D.; CARVALHAL, R. F.; DIAS, J. C.; MENDES, R. K.; TORRESI, S. I. C.; KUBOTA, L. T. Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.636, p.18–23, Campinas, set. 2009.
- [29] 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, p.125–136, Rosny Sous Bois, jul.1999.
- [30] BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. For the study of nickel hydroxide electrodes 1. through nickel (II) hydroxide hydrate. **Electrochimica Acta**. v.11, n° 8, p.1079-1087, Frankfurt, jun. 1966.
- [31] BING, L.; HUATANG, Y.; YUNSHI, Z.; ZUOXIANG, Z.; DEYING, S. Cyclic voltammetric studies of stabilized a-nickel hydroxide electrode. **Journal of Power Sources**, v.79, p.277–280, Tianjin, jan. 1999.
- [32] VIDOTTI, M.; CHAGUE, C. M.; TORRESI, S. I. C. Estudos Eletroquímicos E Estruturais Relacionados À Utilização De Cério ( $Ce^{3+}$ ) Como Aditivo Do Eletrodo De Hidróxido De Níquel. 2007. In: Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina. **Proceedings...** v. 28, n°2, p. 173-180, jul./dez. 2007.
- [33] AGHAZADEH, M.; GOLIKAND, A. N.; GHAEMI, M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of hydrogen energy**, v.36, p.8674-8679, Tehran, mar. 2011.
- [34] PATIL, U.M.; GURAVA, K.V.; FULARI, V.J.; LOKHANDEA, C.D.; JOO, O. S. Characterization of honeycomb-like “ $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>” thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application. **Journal of Power Sources**, v.188, p.338–342, Kolhapur, jan.2009.
- [35] KUMAR, V. G.; MUNICHANDRAIAH, N.; KAMATH, P. V.; SHUKLA, A. K. On the performance of stabilized a-nickel hydroxide as a nickel-positive electrode in alkaline storage batteries. **Journal of Power Sources**, v.56, p.111-114, Bangalore, abr. 1995.

- [36] BEGUM, S. N.; MURALIDHARAN, V. S.; BASHA, C. A. The Influences Of Some Additives On Electrochemical Behavior Of Nickel Electrode. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v.34, p.1548-1555, Karaikudi, jan. 2009.
- [37] PROVAZI, K.; GIZB, M. J.; DALL'ANTONIA, L. H.; TORRESI, S. I. C. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources**, v.102, p.224–232, São Paulo, abr. 2001.
- [38] MAO, L.; TONG, J.; SHAN, Z.; YIN, S.; WU, F. Effect of Co additives on the cycle life of Ni–MH batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v.293, n°295, p.829–832, Guangdong, 1999.
- [39] SOUZA, E. C. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia**. 2006. Tese (Doutorado em ciência). Instituto de Química de São Carlos. SP
- [40] ROCHA, M. A.; WINNISCHOFER, 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, n°5, p.3985–3996, São Paulo, 2011.

