



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO



Polimorfos de Ni(OH)₂ e Materiais Mistos Eletroativos
Baseados em Argilas Esmeclitas: Caracterização
Estrutural e Comportamento Eletroquímico

Tese de Doutorado

MARINS DANCZUK

GUARAPUAVA-PR

2014

MARINS DANCZUK

**Polimorfos de Ni(OH)₂ e Materiais Mistos Eletroativos
Baseados em Argilas Esmectitas: Caracterização
Estrutural e Comportamento Eletroquímico**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Danczuk, Marins

D175p

Polimorfos de Ni(OH)₂ e materiais mistos eletroativos baseados em argilas esmectitas: caracterização estrutural e comportamento eletroquímico / Marins Danczuk. -- Guarapuava, 2014

xvi, 92 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, 2014

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Fauze Jacó Anaissi, Koiti Araki, Jarem Raul Garcia, Luiz Henrique Dall'Antonia, Estevam Spinacé

Bibliografia

1. Química. 2. Química inorgânica. 3. Polimorfos de Ni(OH)₂. 4. Materiais mistos eletroativos. 5. Argilas esmectitas. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 546

*“Só um sentido de invenção e uma
necessidade intensa de criar levam
o homem a revoltar-se, a descobrir
e a descobrir-se com
lucidez”.(Pablo Picasso)*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus que me deu o dom da vida, proporcionando acreditar em um sonho e concretiza-lo.

Agradeço em especial ao professor **Dr. Fauze Jacó Anaissi**, que embora não me conhecesse, depositou em mim confiança, aceitando como seu aluno de doutorado, me orientou sempre com dedicação e paciência, com toda sua experiência e conhecimento, durante o desenvolvimento da realização dessa tese, e que com certeza vamos desenvolver muitos trabalhos juntos. Também sempre um grande amigo nas horas difíceis.

A minha esposa Elediele que esteve ao meu lado sempre, apoiando em todos os momentos.

A minha querida família, minhas irmãs Mariza e Marilena , em especial, aos meus pais André e Terezinha, que me deram uma boa educação para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos do LabMat; Filipe Mariani sempre disposto a ajudar, principalmente com a informática, e pela grande amizade que construímos durante esse tempo; ao Juan pela conversas e discussões de trabalhos, e pela grande amizade; Ao Marcio Luiz Módolo pelas discussões de trabalhos que resultou em publicações, pela confiança e amizade; Tamara, Fran, Janaina, Karine, Mariane, Priscila, Andréia, Marcelo, Cristiane, Andressa.

Ao Cícero que além de ser meu grande amigo, que pela sua experiência em voltametria, me ajudou nas medidas, e na pesquisa como um todo.

Aos professores Doutores do grupo LabMat Eriza de Castro e Rafael Marangoni, pelas dicas, conversas e discussões de trabalhos científicos.

Ao professor Dr. Koiti Araki que com sua grande experiência, e conhecimento, nos ajudou nas discussões de trabalhos publicados.

Aos professores; Doutores Jarem Raul Garcia e Henrique de Santana pela aceitação de participar na minha banca de qualificação de Dr. contribuído na pesquisa científica.

Ao professor Sergio Toshio Fujiwara, que sempre que pode me ajudou, quando coordenador do Doutorado, também pela grande amizade, e trabalhos publicados.

A Neusa que está sempre disposta a nos ajudar na secretaria da Pós Grad.

A Secretaria de Estado da Educação do Paraná - SEED, pelo apoio, a minha qualificação profissional.

A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro, que colaborou na conclusão desse trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pelas medidas de Difração de Raios X.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Agradecimento a doutoranda Camila Kulek de Andrade orientada pela Profa. Dra. Sueli Pércio Quinária, pelas medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

Meus agradecimentos a todos.

Sumário

RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Novos materiais</i>	1
1.2 <i>Polimorfos Alfa e Beta - Hidróxido de Níquel</i>	3
1.3 <i>Argilas e Materiais Mistos eletroativos (MMEs)</i>	9
1.4 <i>Estado da Arte</i>	13
1.4.1 A importância dos métodos de preparação e a estabilização da fase alfa e beta Hidróxido de Níquel.....	13
1.4.2 Aplicações de materiais a base de Ni(OH) ₂	16
2. OBJETIVOS	19
CAPÍTULO 2	20
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
2.1 <i>Materiais e Reagentes</i>	20
2.2 <i>Metodologias</i>	20
2.2.1 Síntese de nanopartículas de Ni(OH) ₂	20
2.3 <i>Equipamentos e Coleta de Dados</i>	24
2.3.1 Difratomia De Raios X (DRX).....	24
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	25
2.3.4 Espectroscopia Vibracional (Raman)	25
2.3.5 Análise Térmica Simultânea (TG / DTA)	26
2.3.6 Medidas Eletroquímicas pela Técnica de Voltametria Cíclica	26
CAPÍTULO 3	28
3.1 <i>POLIMORFOS DE HIDRÓXIDOS DE NÍQUEL</i>	28
3.2 <i>Difratomia de Raios X (DRX)</i>	28
3.4 <i>Composição Estimada por (EDS / TG / EAA)</i>	33
3.5 <i>Comportamento Térmico Simultâneo (TG/DTA)</i>	34
CAPÍTULO 4	48
4 <i>MATERIAIS MISTOS ELETROATIVOS - MME</i>	48

4.1 Difractometria de Raios X (DRX)	48
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS....	55
4.3 Composições Elementares por Microanálise (EDS) dos MMEs.....	58
4.4. Composição de Níquel nos MMEs por Espectroscopia de absorção Atômica (EAA).....	60
4.5 Comportamento Térmico Simultâneo (STA)	61
CAPÍTULO 5	65
5 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICAS DOS MMEs.....	65
5.1 Voltametria Cíclica dos Materiais Mistos Eletroativos	65
CAPÍTULO 6	76
6.1 Conclusões dos Materiais Mistos Eletroativos (MMEs).....	76
Nota-se pelos dados que embora α -Ni(OH) ₂ puro tenha resultados voltamétricos interessantes, converte - se a fase beta após 100° ciclos redox, diminuindo a capacidade de carga. Sendo os MME fortes candidatos para aplicações em eletrocatalise, ou armazenamento de energia, para baterias de Ni/MH. Pois há poucos trabalhos relatados na literatura, onde há estabilização do polimormo α - Ni(OH) ₂ após 500° ciclos.	76
6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	77
6.3 ARTIGOS E PATENTES ENVOLVENDO SÍNTESE DO POLIMORFO A-Ni(OH) ₂	77
6.3.1 Artigos Publicados	77
6.3.2 Patentes e registros	78
6.4 Referências Bibliográficas.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação de materiais [2].....	1
Figura 2. Diagrama de Bode adaptado, mostrando as diferentes formas estruturais do Ni(OH) ₂ [43].	5
Figura 3. Estrutura cristalina da fase β-Ni(OH) ₂ em perspectiva 2-D. A) arranjo do Ni ⁺² (esferas verdes), rodeados por 6 átomos de oxigênio (esferas azuis) formando um octaedro, com arranjo hexagonal, foram omitidos os átomos de hidrogênio b) organização das lamelas em forma de poliedros, mostrando os octaedros de NiO ₆ , com os respectivos valores dos parâmetros de rede a e c e a espessura das lamelas, omitido os hidrogênios ligados ao oxigênio.	7
Figura 4. (a) representação esquemática da estrutura (2:1) da esmectita, uma folha octaédrica AlO ₆ entre dois tetraedros de com diferentes cátions trocáveis [66]; (b) argilomineral com íon Na ⁺ entre as lamelas (bentonita sódica); (c) proposta de formação do MME idealizado com os polimorfos intercalado na estrutura da argila, substituindo os cátions trocáveis, alterando a espessura da lamela (espaço interlamelar ou espaçamento basal).	10
Figura 5. Estabilização da fase α-Ni(OH) ₂ , obtida pelo processo sol gel, incorporada na argila. Adaptado do artigo de Rocha, M. A. et al. [15].	12
Figura 6. Fluxograma para a síntese dos polimorfos alfa1 e alfa2 - Ni(OH) ₂	21
Figura 7. Fluxograma para a síntese do polimorfo beta Ni(OH) ₂	22
Figura 8. Fluxograma representando a preparação dos MME.	23
Figura 9. Curva analítica do padrão de Ni ⁺² , lâmpada de Ni, λ= 232nm.....	25
Figura 10. Esquema representando a modificação do eletrodo de trabalho, deposição pelo método drop-casting, suspensões alfa e beta-Ni(OH) ₂ e dos MME.	27
Figura 11. Difração de raios x das fases α ₁ , α ₂ e β-Ni(OH) ₂ na forma do pó.	31
Figura 12. SEM imagens a) β- Ni(OH) ₂ , b) α ₁ - Ni(OH) ₂ e c) α ₂ - Ni(OH) ₂	32
Figura 13. Análise térmica (TG, DTG, DTA) da amostra: a) do pó β-Ni (m = 69,45mg); b) do pó α ₁ -Ni, (m = 68,32mg); c) do pó α ₂ -Ni, (m = 68,32 mg). Razão de aquecimento de 10 °C/min., atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão de gás 150 ml / min.), porta amostra de Pt.	36

Figura 14. Espectro RAMAN das fases α - Ni(OH) ₂ e β - Ni(OH) ₂ de 200 a 3800 cm ⁻¹ , λ = 514 nm, laser verde.....	38
Figura 15. Vc do eletrodo de trabalho Pt modificado com os diferentes polimorfos (α_1 , α_2 , β) nos respectivos eletrólitos suportes (1 mol/L): (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH. Velocidade de varredura 20mVs ⁻¹ . A linha vermelha indica o eletrodo de Pt sem modificação, com o material eletroativo em forma de gel.....	44
Figura 16. VCs do α_2 . Ni(OH) ₂ com adições de glicerol 5 % a partir do 10º ciclo de (20 a 120 μ L), em eletrólito suporte de NaOH 1M, com v = 20 mV/s.	45
Figura 17. VCs comparativos (100º ciclo) para a Pt modificada com α_1 Ni, α_2 Ni e β Ni, nos respectivos eletrólitos suporte (1M - LiOH, NaOH, KOH). Convolução dos voltamogramas mostrada na linha verde para o eletrólito KOH.	46
Figura 18. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó: argilas (Argel e Voclay), MMEs (α_2 Ni-A e α_2 Ni-V) e α_2 Ni.....	51
Figura 19. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó: argilas (Argel e Voclay), MMEs (α_1 Ni-A e α_1 Ni-V) e α_1 Ni.....	53
Figura 20. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó, argila Volclay, MME (β Ni-V) e β Ni.....	54
Figura 21. Imagens de MEV das argilas: (a) Argel e (b) Volclay.	55
Figura 22. Imagens de MEV do MME: a) α_2 Ni-A e b) α_2 Ni-V Magnificação 1000X.	56
Figura 23. Imagens de MEV do MME: a) α_1 Ni-A e b) α_1 Ni-V. Magnificação 1000X.	56
Figura 24. Imagem de MEV do MME: a) β Ni-V. Magnificação 1000X.....	56
Figura 25. Imagens de MEV dos materiais α_2 Ni-A, α_2 Ni-V, β Ni-V liofilizados e metalizados com ouro (Au) com magnificação 5000 vezes.....	57
Figura 26. Curvas STA das argilas: argel (15,4 mg) e volclay (16,7 mg), em atmosfera de N ₂ , vazão do gás (150 ml/min), razão de aquecimento = 10 °C / min, de 30 a 1100 °C.....	61
Figura 27. Curvas STA dos MME em pó: α_2 Ni-A (23,6 mg) e α_2 Ni-V (63,4 mg), em atmosfera de N ₂ , vazão do gás (150 mL/min), razão de aquecimento de 10 °C / min. de 30 a 1100 °C.....	62
Figura 28. Curvas STA para MME: α_1 Ni-A (25,6 mg) e α_1 Ni-V (70 mg), em atmosfera de N ₂ , vazão do gás (150 mL/min.), razão de aquecimento de 10 °C/min. de 30 a 1100 °C.....	63

Figura 29. Curvas STA do MME $\beta\text{Ni-V}$ (32 mg), em atmosfera de N_2 , vazão do gás (150 ml/min.), razão de aquecimento de 10 °C/min. de 30 a 1100 °C.	64
Figura 30. VCs do eletrodo de Pt modificado com $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, ciclagens sucessivas (10°, 50° e 100° ciclos), velocidade de varredura de 50mV/s, e eletrólito KOH 1M.	66
Figura 31. VCs do eletrodo de Pt modificado com MME $\alpha_2\text{Ni-A}$ e MME $\alpha_2\text{Ni-V}$. Ciclagens sucessivas (1° ao 500° ciclos, $v = 50\text{mV/s}$) em KOH 1M.	67
Figura 32. VCs dos eletrodos de Pt modificado com MME: $\alpha_1\text{Ni-A}$ (A) e $\alpha_1\text{Ni-V}$ (B). Ciclagens sucessivas do 1° ao 500°ciclos, $v = 50\text{ mV/s}$ em KOH 1M.	70
Figura 33. VCs dos eletrodos de platina modificado com o gel $\beta\text{Ni-V}$. Ciclagens sucessivas do 1° ao 500°ciclos; velocidade de varredura de 50 mV/s, em KOH 1M.	71
Figura 34 . Variação de pico de corrente anódico com a velocidade de varredura para os MME: $\alpha_2\text{Ni-A}$ (A) , $\alpha_2\text{Ni-V}$ (B) e $\beta\text{Ni-V}$ (C). Relação linear da corrente de pico anodico versus $v^{1/2}$	72
Figura 35. Capacidade de carga/descarga específica por grama de Níquel, dos MME: $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, $\alpha_2\text{Ni-A}$ e $\alpha_2\text{Ni-V}$), dados dos voltamogramas da figura 30 e 31.	73
Figura 36. VCs do $\alpha_2\text{Ni}$, $\alpha_2\text{Ni-A}$, $\alpha_2\text{Ni-V}$, com adições de 5 % de Ciclohexanol a partir do 200° ciclo de (1mL, 2mL), em eletrólito suporte de KOH 1M, com $v= 20\text{ mV/s}$, área geométrica do eletrodo $0,02\text{ cm}^2$	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de trabalhos envolvendo aplicações de alfa-Ni(OH) ₂ , obtidos da base de dados do <i>Scopus</i> (janeiro de 2010 a agosto 2014) [44].	4
Tabela 2. Distância basal e parâmetros de rede das fases do Ni(OH) ₂ por DRX (Figura 2).....	30
Tabela 3. Percentagem (%) em massa comparativa de Ni nas amostras de (α ₁ Ni, α ₂ Ni e β)-Ni(OH) ₂ obtidas pelas técnicas de AAS, EDS e TGA, a partir do pó.....	33
Tabela 4. Picos RAMAN típicos dos polimorfos de Ni(OH) ₂ , λ _(exc) = 514 nm (laser verde).	37
Tabela 5. Pico anódico (E _{pa}), catódico (E _{pc}) e variação de potenciais ΔE _p do eletrodo de Pt modificado com Ni(OH) ₂ (fig. 10). Quantidade de carga associada ao processo anódico (Q _{pa}) e catódico (Q _{pc}) e razão entre as cargas Q _{pa} / Q _{pc}	45
Tabela 6. Distâncias basais do d ₍₀₀₁₎ , para os precursores argilas e α ₂ -Ni(OH) ₂ , e respectivos MME.....	50
Tabela 7. Distâncias basais do d ₍₀₀₁₎ , para os precursores argilas e α ₁ -Ni(OH) ₂ , e respectivos MME.....	52
Tabela 8. Distâncias basais do d ₍₀₀₁₎ , para os precursores argilas e β-Ni(OH) ₂ , e respectivos MME.....	54
Tabela 9. Análise química semiquantitativa dos polimorfos de Ni(OH) ₂ e dos MME: por EDS e TG e fórmula mínima estimada.	59
Tabela 10. Composição de níquel em partes por milhão (ppm) nas suspensões coloidais de alfa e beta – Ni(OH) ₂ e também nos MMEs.....	60
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos: potenciais de pico em (mV) anódico (E _{pa}) e catódico (E _{pc}) e (ΔE _{pa-pc}) para os VCs dos MME das figuras 30 e 31 (A e B). ...	69

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo comparativo da estrutura e do comportamento eletroquímico das fases alfa e beta hidróxido de níquel [Ni(OH)₂] em diferentes eletrólitos suporte. Os materiais foram preparados pelo método sol-gel e precipitação em meio alcalino. Também foram preparados materiais mistos eletroativos (MMEs), obtidos pela combinação dos coloides de Ni(OH)₂ com argilas esmectitas naturais, formando Materiais Mistos Eletroativos com o Ni(OH)₂ estável eletroquimicamente, após ligado as argilas.

As fases alfa e beta-Ni(OH)₂ foram caracterizadas por difração de raios X com luz Synchrotron, e revelaram valores de índices de Miller (hkl) típicos das fases alfa (003), (006) e (101), planos de reflexão característico da fase com o d(003) entre 11,48 Å para [α₁-Ni(OH)₂] e 9,86 Å para [α₂-Ni(OH)₂]. Difração de raios X para fase βNi mostra planos característicos (001), (100), (101), (110), com o espaçamento basal (001) de 4,66 Å. Os dados de TG / DTA, SEM-EDS, EAA estão de acordo com a composição, tanto da fase alfa, quanto da fase beta-Ni(OH)₂.

Eletrodos de disco de platina foram modificados com os géis alfa-Ni(OH)₂, e ciclos voltamétricos exibem par de pico (anódica e catódica) mais agudos e simétricos em relação a fase beta. Curiosamente, para os eletrólitos NaOH e LiOH, apresentaram os melhores perfis voltamétricos que eletrólito KOH, que é comumente utilizado. Além disso, os voltamogramas cíclicos (VCs) para a fase α₁-Ni(OH)₂ mostrou ser uma combinação dos VCs do α₂-Ni(OH)₂ e o beta-Ni(OH)₂, sugerindo que o material eletroativo alfa2 tem melhor performance eletroquímica.

A preparação dos materiais mistos eletroativos (MMEs) foi obtida a partir da combinação do alfa-hidróxido de níquel coloidal com argilas naturais (Volclay™ e Argel™), o que permite de serem produzidos em grandes quantidades. No perfil

de difração de raios X foi observado a presença da fase α -Ni(OH)₂ na superfície da argila e o deslocamento do pico 001, indicando a intercalação pelo aumento do espaçamento interlamelar das argilas. Dados de análise termogravimétrica (TG/DTA), demonstram que o Ni(OH)₂ quando estabilizado nas argilas, aumenta sua estabilidade térmica em 100 °C, associado a sua decomposição. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) corroboram com essas características e com a distribuição homogênea do níquel nas argilas.

A atividade eletroquímica foi medida utilizando eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Os VCs apresentam picos redox simétricos, característico do par redox Ni^(II)/Ni^(III). O MME α_2 Ni-Argel apresenta razão entre as cargas anódica e catódica (Q_{pa}/Q_{pc}) ≈ 1 , ou seja, reversível e estável com capacidade de carga no 1º ciclo de 382 mA_hg⁻¹, e aumento no 500º ciclo para 489 mA_hg⁻¹. O MME α_2 Ni-Volclay apresenta capacidade de carga maior, porém aparece ondas anódicas acopladas, podendo ser devido a formação da fase β -Ni(OH)₂ após ciclagens sucessivas. Neste sentido, os MMEs apresentam-se como bons materiais para armazenamento de energia, como também podem ser aplicados em eletrocatalise de alcoóis, e eletrossíntese de alcoóis como o ciclohexanol.

ABSTRACT

This work presents a comparative study of structure and electrochemical behaviour of the alpha and beta phases of nickel hydroxide $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ on different supporting electrolytes. The materials were prepared by sol-gel method, and precipitation in an alkaline medium. Electroactive mixed materials (EMM), obtained from the combination of colloids of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with natural smectite clays, with the aim of stabilizing the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by the clays were also prepared.

The alpha and beta-phase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ were characterized by X-ray diffraction with Synchrotron Light and showed indices Miller values (hkl) typical of the alpha phase (003), (006) and (101) planes of reflection characteristic of phase with the d (003) from 11,48 Å for $[\alpha_1\text{-Ni}(\text{OH})_2]$ and 9,86 Å for $[\alpha_2\text{-Ni}(\text{OH})_2]$. XRD for phase βNi shows characteristic planes (001), (100), (101), (110), with the interlayer spacing (001) of 4,66 Å. The TG/DTA, SEM-EDS, EAA and Raman spectra data confirm the composition and properties showing the alpha and beta phases of nickel hydroxide according to the method of preparation.

Platinum electrodes modified were with the gels alpha- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, voltammetric cycles exhibit peak pair (anodic and cathodic) more acute and symmetrical in relation to the beta phase. Interestingly, for the NaOH and LiOH electrolyte, showed the best voltammetric profiles KOH electrolyte, which is commonly used. Furthermore, the cyclic voltammograms (CVs) for the phase $\alpha_1\text{-Ni}(\text{OH})_2$ was found to be a combination of VCs $\alpha_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and beta- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, suggesting that the electroactive material has alpha₂ best electrochemical performance.

The preparation of the mixed electroactive material (EMM) was obtained from the combination of alpha-nickel hydroxide colloidal with natural clays

(Volclay™ and Argel™), which allows of being produced in large quantities. In the X-ray diffraction profile the presence of α -Ni(OH)₂ layer on the surface of the clay and the shift of the peak 001 was observed, indicating the interleaving by increasing the interlayer spacing of the clays.

Data from thermogravimetric analysis (TG / DTA) show that Ni(OH)₂ as the stabilized clay enhances the thermal stability at 100 °C, together with its decomposition. Images of scanning electron microscopy (SEM) and mapping by energy dispersive spectroscopy (EDS) confirm these features and the homogeneous distribution of nickel in the clay.

The electrochemical activity was measured using chemically modified electrodes (CME). VCs have symmetric peaks characteristic redox Ni(II)/Ni(III). The EMM α_2 Ni-Argel shows the ratio between the anodic and cathodic charge (Q_{pa}/Q_{pc}) ≈ 1 , i.e., reversible and stable with a load capacity in the 1st cycle of 382 mAhg⁻¹, and increased the 500th cycle 489 mAhg⁻¹.

The EMM α_2 Ni-Volcaly has higher load carrying capacity, but appears anode coupled wave, which may be due to the formation of β -Ni(OH)₂ phase after successive cycling. In this regard, EMM present as good materials for energy storage and/or as non-enzymatic glucose sensor, electrocatalysis of alcohols and electrosynthesis.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1 Novos materiais

O que impulsiona o homem ao desenvolvimento de novos materiais com potencial de aplicação é o seu aprimoramento e a necessidade do seu uso, isso vem desde a idade da pedra, até os dias atuais. Ou seja, na idade da pedra (4000 A.C) houve a descoberta da escrita, e armas moldadas a partir das rochas, também a descoberta do fogo.

No período contemporâneo desde o ano de 1789 até os dias atuais, houve uma grande evolução na ciência e nas tecnologias, como fabricação de veículos, aviões, rodovias, meios de comunicação altamente sofisticados com o homem interligado ao mundo “24 horas”. Produção de eletrônicos, medicamentos, equipamentos de alta tecnologia para exames clínicos, também materiais aplicados em diferentes formas de obter energia que não seja a partir do petróleo e recursos hídricos, a descoberta do DNA, etc [1].

Isso mostra que na medida em que o homem sente a necessidade de desenvolver novas tecnologias para seu uso, novos materiais são desenvolvidos e aplicados. Zarbin mostra [2] a importância da química de materiais. As relações entre aplicação, estrutura, propriedades e métodos de preparação tem a química de materiais no centro (Figura 1).

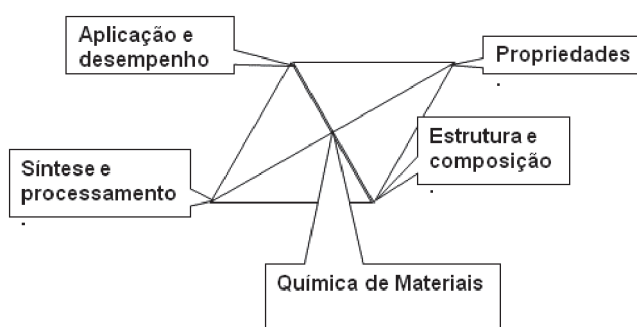


Figura 1. Relação entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação de materiais [2].

O esquema demonstra que esses conceitos estão interligados, ou seja, se estamos procurando um material para uma aplicação específica, deve-se compreender qual é a propriedade que o material deve possuir para que seja

usado naquela aplicação. A partir disto, define-se qual é a composição química e qual a estrutura do material capaz de fornecer a propriedade desejada e, finalmente, investiga-se qual a melhor via de obter os materiais, de forma que seja possível reproduzir a composição química e estrutura desejada.

Neste propósito, a presente tese visa a síntese das fases alfa-Ni(OH)₂ e beta-Ni(OH)₂ [3], considerando a determinação das diferenças estruturais e de composição dos polimorfos, propriedades e comportamento eletroquímico. Pelo fato de existir poucos trabalhos na literatura relacionado à síntese química da fase alfa-Ni(OH)₂, a maioria dos trabalhos estão relacionados aos métodos de preparação via eletroquímica, devido a aplicações em armazenamento de energia [4 - 14]. Em ambos os métodos existem vantagens e desvantagens.

Por métodos eletroquímicos à um maior controle na produção dos materiais, tendo como desvantagem na síntese uma produção pequena de material, em geral apresentam baixa estabilidade eletroquímica, ou seja, resistem a pouca ciclagem redox, em média após trinta ciclos, ocorre diminuição da corrente anódica, envelhecendo e convertendo-se a fase β-Ni(OH)₂. Já via síntese química existe a possibilidade de produzir grandes quantidades, mas tendo como desvantagem a dificuldade de controlar a formação dos materiais. No entanto a literatura aborda materiais sintetizados estáveis eletroquimicamente acima de 500 ciclos

Além da síntese das fases alfa e beta-Ni(OH)₂, foram preparados os materiais mistos eletroativos (MMEs), envolvendo argilas esmectitas (Volclay e Argel), como parte principal da composição dos MMEs. No presente estudo dos novos MMEs, foi seguido a síntese de Rocha et. al. [15,16] com a preparação do compósito argila Bentonita / Ni(OH)₂ nomeado de (BNi). A síntese do compósito chamado no momento de MMEs envolve a interação do Ni(OH)₂ em argilas, existindo a possibilidade do Hidróxido de Níquel estar intercalado, ou também com uma forte interação na superfície das argilas. A estabilização dos polimorfos e Ni(OH)₂ tem uma vasta aplicação como; eletrocatalise, sensores, armazenamento de energia e em eletrossíntese [16 - 28].

No presente trabalho a utilização das argilas (Volclay™ e Argel™) tem como função estabilizar a fase alfa hidróxido de níquel e a fase beta hidróxido de níquel, mantendo-se estável eletroquimicamente (potencial redox pouco alterado, assim como a carga anódica e catódica), utilizando a técnica de Voltametria

Cíclica, sem qualquer tratamento térmico dos materiais quando adicionados na superfície do eletrodo de trabalho, ou como ocorre em sínteses, que utilizam aditivos, como os íons, Co^{+3} , Mn^{+3} , Al^{+3} , Ce^{+4} , etc., como estabilizadores do polimorfo alfa- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, podendo aumentar o custo da síntese [29 - 34]. Outra função desempenhada pelas argilas é a dispersão das partículas alfa e beta- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, evitando a formação de agregados, aumentando os sítios ativos nos Materiais Mistos eletroativos (MMEs).

Portanto, ocorre um efeito sinérgico quando é aliada a interação das argilas Esmeclitas com os materiais eletroativos. Com as argilas esmeclitas mantendo sua identidade, sem promover delaminação, e as fases alfa e beta Hidróxido de Níquel mantendo as características estruturais, comprovadas por Difração de Raios X. Também como já abordado mantém o potencial redox característico (oxidação / redução), mas com a competência de aumentar a estabilidade eletroquímica (acima de 500° ciclos redox), mantendo as correntes de pico anódico e catódico semelhantes aos materiais eletroativos puros. Entretanto a composição de Níquel presente nas argilas esmeclitas é menor que 15 % em relação aos materiais “puros”. As composições foram encontradas pelas técnicas de Análise Térmica (TG), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Absorção Atômica (AAS). A importância da síntese e estabilização da fase alfa hidróxido de níquel é devido a sua versatilidade, podendo ser aplicado em diversas áreas do conhecimento [35 - 42].

1.2 Polimorfos Alfa e Beta - Hidróxido de Níquel

O Hidróxido de Níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) sempre despertou interesse por parte dos pesquisadores devido a sua versatilidade em aplicações eletroquímicas, com trabalhos aplicados em diversas áreas de estudo como: baterias [25, 35], supercapacitores [29, 36- 37], dispositivos eletrocromáticos [34, 38, 39], eletrocatalisadores de alcoóis [40] e sensores de moléculas orgânicas [28, 41, 42], e recentemente em eletrossíntese [26,27].

Nota-se pelos trabalhos publicados na literatura a respeito dos polimorfos alfa e beta Hidróxido de Níquel, o quanto o material tem potencial de aplicação em diversas áreas e como a cada ano surgem novos trabalhos.

Para destacar a importância da síntese do alfa e beta-Ni(OH)₂ foi realizado uma busca na base de dados do *Scopus* de trabalhos publicados nos intervalos dos anos de 2010 - 2014, período de desenvolvimento desta Tese.

Os dados estão sumarizados na Tabela 1, destacando a relevância em diversas áreas de aplicação, sendo a busca apenas para as palavras chave do hidróxido de níquel e alfa-Ni(OH)₂. Nota-se que nos últimos quatro anos houve um grande número de trabalhos publicados em diversas áreas do conhecimento, destacando a síntese do Hidróxido de Níquel aplicada em baterias com 59 trabalhos nos últimos quatro anos (2010 – 2014). A fase alfa – Ni(OH)₂, não houve relatos de aplicações em baterias, mas há um grande número de trabalhos aplicados em sensores, eletrocatalise e eletrooxidação de alcoóis, O fato por não existir trabalhos aplicados em baterias, ou ter poucas publicações é justificado por ser difícil estabilizar a fase alfa-Ni(OH)₂ após ciclagens sucessivas.

Tabela 1. Número de trabalhos envolvendo aplicações de alfa-Ni(OH)₂, obtidos da base de dados do *Scopus* (janeiro de 2010 a agosto 2014) [44].

Polimorfos de Ni(OH)₂	2010	2011	2012	2013	2014	Totalde trabalhos
Todas as aplicações	2216	2607	3082	3639	2674	14220
Aplicações em baterias	6	11	16	11	15	59
Polimorfo Alfa-Ni(OH)₂						
Todas as aplicações	620	744	916	1048	762	4090
Eletrooxidação de álcoois alifáticos	10	15	17	13	11	66
Eletrooxidação do cicloexanol	5	6	10	8	4	33
Aplicações em eletrocatalise	19	26	34	45	31	155
Aplicações em sensores	59	90	115	136	80	480
Aplicações eletroquímicas	142	191	233	294	218	1078

Segundo Bode et. al. [43], hidróxido de níquel pode ser encontrado sob forma de dois polimorfos principais α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ no estado descarregado e no estado carregado com a fase eletroativa oxidada a fase γ e β -Ni(OOH), respectivamente. Esses materiais possuem estruturas diferentes tanto no estado carregado quanto descarregado, representados na Figura 2 [43].

A diferença estrutural entre as estruturas é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura β -Ni(OH)₂, e desordenado para a estrutura α -Ni(OH)₂, sendo que neste último há deficiência de íons hidroxila (OH⁻), tendo como consequência o empilhamento das lamelas carregadas com carga positiva, facilitando a entrada de moléculas de água, e também ânions (An⁻) como NO₃⁻, CO₃⁻², CH₃COO⁻, Cl⁻, que fazem parte dos sais de partida, fonte de Ni²⁺, podendo ocupar os espaços interlamelares, promovidas por ligações de hidrogênio, aumentando a distância interlamelar na estrutura do α -Ni(OH)₂.

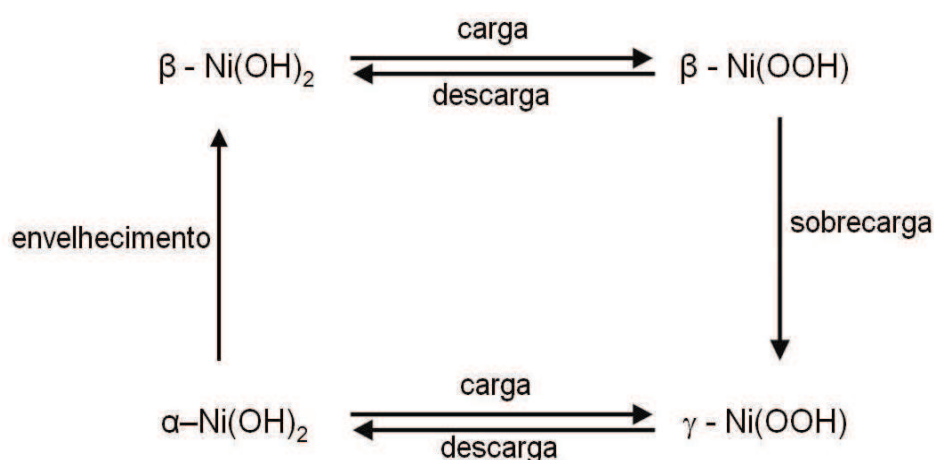


Figura 2. Diagrama de Bode adaptado, mostrando as diferentes formas estruturais do Ni(OH)₂ [43].

Destaca-se que, a fase α -Ni(OH)₂ também apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal, porém com parâmetros de rede $a = b = 3,08 \text{ \AA}$ e $c/3 \geq 7,6 \text{ \AA}$. Assim o material pode ser formulado como: Ni(OH)_{2-x}(An⁻)_{x/n} m(H₂O). Nota-se pelo trabalho de Delahaye-Vidal et al. 1996 [45] que o grande responsável pelo aumento da distância basal, são os ânions mais volumosos. A fase β -Ni(OH)₂ apresenta estrutura hexagonal compacta organizada e fechada, as reflexões em 2θ , com picos de difração (hkl) são estreitos e com elevada intensidade nos planos de difração em 2θ , (001), (100), (101), (102), (110), com o parâmetro de rede no eixo ($a = b \neq c$) com a célula unitária $a = b = 3,12 \text{ \AA}$ e $c = 4,6 \text{ \AA}$ (Figura 3.b) e espaçamento interlamelar no plano $d(001) \approx 4,6 \text{ \AA}$ [43, 46 - 50].

Também pode existir a possibilidade de fases intermediárias, onde a literatura aborda poucos trabalhos, como exemplo a fase β_{bc} relatada por Faure et al. [51], com planos de reflexão (hkl) alargados e de menor intensidade, não

havendo mudança nos planos cristalinos comparado a fase beta, mas sim na sua cristalinidade. Com a técnica eletroquímica, por voltametria cíclica possibilitando observar as diferenças, principalmente pelos diferentes picos anódicos e catódicos e pela capacidade de envelhecimento que cada material possui, ou pela maior diferença entre o pico anódico e catódico [52 - 55].

Os dados obtidos por difração de raios X foram calculados com o uso da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen}\theta$), onde: n é a ordem de difração, $d_{(hkl)}$ é o espaçamento basal para o pico de índice hkl , e o θ é o ângulo de Bragg determinado pela posição do pico de difração [16,56].

Neste caso com os parâmetros de rede a e c já discutidos, foi possível determinar a distância Ni - Ni nas lamelas e entre as lamelas respectivamente, sendo também possível determinar o espaço interlamelar pelo plano $d(001)$ para fase β -Ni(OH)₂ e $d(003)$ para fase α -Ni(OH)₂. A Figura (3.a e 3.b) representa a estrutura da fase beta, mostrando como os átomos de Ni⁺² e oxigênios estão organizados para formar uma estrutura hexagonal tanto para fase beta quanto para fase alfa-Ni(OH)₂, diferentes da fase γ -NiOOH, que forma um arranjo estrutural romboédrico.

Na Figura 3.a, é ilustrado cada íon Ni(II) rodeado por seis átomos de oxigênio equidistantes, três localizados acima e três abaixo do plano do metal, como um conjunto de octaedros de NiO₆, representado por poliedros, com o níquel de cor verde e o oxigênio azul, unidos pelas arestas formando camadas lamelares. As esferas em amarelo estão representando a espessura da lamela com o plano de reflexão $d(100)$ de 2,75 Å, para o espaçamento basal (espessura da lamela + o espaço entre as lamelas) medido pelo parâmetro de rede c , ou pelo plano de reflexão $d(001)$ de 4,6 Å para fase beta-Ni(OH)₂. Para fase alfa $d(003)$ os valores são maiores que 7,6 Å, nota-se também na Figura 3.b, a distância Ni-Ni entre dois centros octaédricos de 3,12 Å, destacando na célula unitária o parâmetro a , representado por esferas de Ni⁺² em amarelo na horizontal.

Todos os materiais mistos eletroativos (MMEs) e os respectivos polimorfos, foram caracterizados por difração de raios X (DRX), e também foi utilizado técnicas complementares para determinar a estabilidade térmica (TG - DTA), e o comportamento vibracional RAMAN, medidas eletroquímicas por Voltametria Cíclica (VC) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que mostra a diferença dos materiais em questão [2, 15, 17, 32, 57].

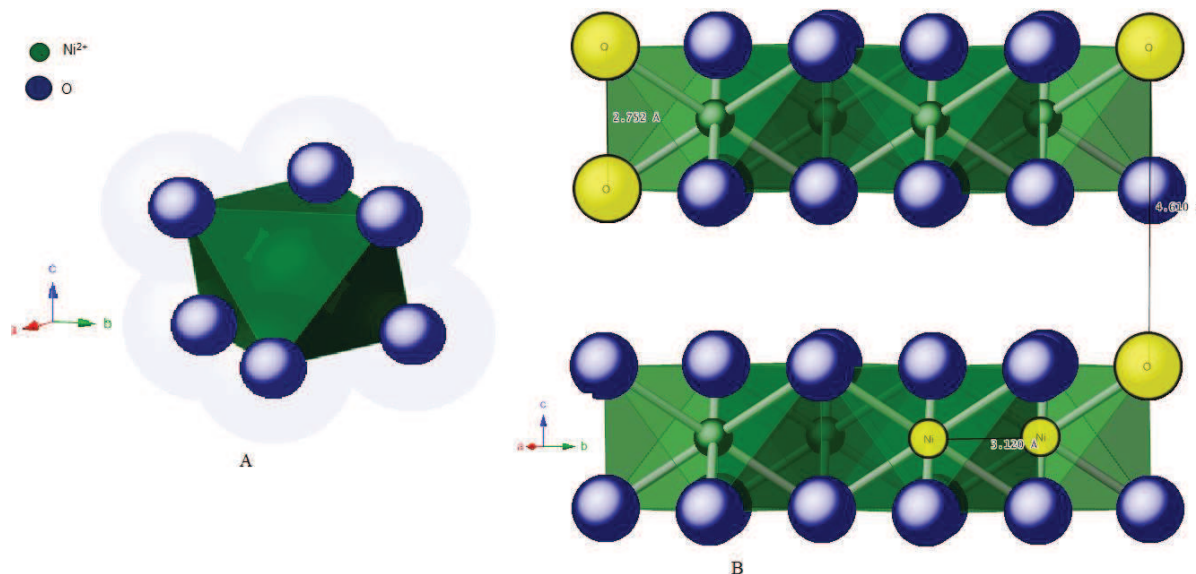


Figura 3. Estrutura cristalina da fase β -Ni(OH)₂ em perspectiva 2-D. A) arranjo do Ni⁺² (esferas verdes), rodeados por 6 átomos de oxigênio (esferas azuis) formando um octaedro, com arranjo hexagonal, foram omitidos os átomos de hidrogênio b) organização das lamelas em forma de poliedros, mostrando os octaedros de NiO₆, com os respectivos valores dos parâmetros de rede *a* e *c* e a espessura das lamelas, omitido os hidrogênios ligados ao oxigênio.

A fase β (II) / β (III) tem a preferência da indústria de baterias comerciais de Ni-MH por ter certas vantagens, como estabilidade maior que a fase α -Ni^{III}(OH)₂ / γ -Ni^{III}(OOH), também maior vida de ciclagens, porém apresenta alguns problemas como sobrecarga na fase β -Ni(OOH) gerando a fase γ -Ni(OOH), efeito irreversível chamado efeito gama (γ), apresenta capacidade de carga específica teórica de β (II) / β (III) de 291 mAh.g⁻¹, capacidade menor que a fase alfa, outro problema são os potenciais redox das reações [β -Ni(OH)₂ / β -NiOOH] muito próximos da formação de oxigênio (OH⁻ / O₂), com isso o material eletroativo perde parte de sua carga no processo de eletro-oxidação da hidroxila (OH⁻) formando o gás O₂ [58-61].

Já o α -Ni(OH)₂, por ter espaço maior entre as lamelas e desordem em sua estrutura, possui melhores propriedades eletroquímicas e mecânicas em relação a fase β Ni, isso se deve ao fato da estrutura α -Ni(OH)₂ apresentar uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, proporcionando, além da facilidade da difusão iônica, aumento na condutividade no meio, isso melhora o processo de intercalação / desintercalação que ocorre no processo redox, conduzindo a uma capacidade de carga específica teórica do α -Ni(OH)₂ / γ -NiOOH (433mAh g⁻¹), ser em torno de 67 % superior que a fase β , essa diferença segundo Corrigan et.

al. [60], é a quantidade de elétrons envolvido no processo redox, na fase β ser menor que na fase alfa.

O esquema da Figura 2 proposto por Bode et. al [43], mostra que a fase alfa pode envelhecer e formar a fase beta, esse envelhecimento é causado pelos ciclos de carga e descarga, com os ânions e cátions Também a água que desintercala da matriz α -Ni(OH)₂, nos processos de oxidação e redução, perdendo suas características, principalmente por estarem em meio alcalino.

No presente trabalho foi sintetizado o material eletroativo α -Ni(OH)₂ seguinte a rota via sol gel proposta por Rocha et al. [15 – 16], mas com a alteração de um dos materiais de partida, foi substituído KOH por NaOH, para analisar o efeito do cátion na estrutura [15]. A fase β -Ni(OH)₂, foi seguida a rota por precipitação, método proposto por Ming-Yao Cheng et. al., com adaptações [62]. Foi utilizado como material de partida cloreto de níquel hexaidratado [NiCl₂ 6H₂O], e para diminuir o tamanho de partícula foi feito tratamento sonoquímico.

As técnicas de síntese inorgânica têm vantagem em relação às técnicas via eletroquímica por sintetizar materiais em grande quantidade, com baixo custo, e também de fácil reprodutibilidade. Apesar de estudos mostrarem que fase a alfa sintetizada por eletrodeposição, ou por métodos convencionais de síntese química, não serem estáveis termodinamicamente com o material eletroativo alfa - Ni(OH)₂ perdendo a sua estabilidade após várias ciclagens (carga/descarga). É um material promissor, pois na pesquisa atual outros trabalhos estão sendo desenvolvidos e aprimorados com adição de aditivos como (Co, Mn, Cd, Al, Ce) na matriz do hidróxido de níquel [27 - 30, 32, 63].

Rocha, M. A. et al. [16] mostra que a fase alfa pode ser estabilizada até 250 ciclos de carga / descarga. Essa estabilização da fase alfa mesmo após processos de ciclagens, mantém seu potencial de descarga praticamente constante, também a oxidação dos pares redox Ni^{II}/Ni^{III} acontece em regiões mais catódicas, distante da produção de gás oxigênio a partir da hidroxila (OH⁻/O₂), com isso energia acumulada no processo de carga Níquel (III), será aproveitada ou na bateria, ou em eletrocatalise, etc, não será perdida parte da energia para formação do gás O₂, um inconveniente em baterias de (Ni-MH).

Espera-se que esses materiais sejam promissores para aplicar em baterias estacionárias de Ni-MH e sensores amperométricos, eletrocatalise e eletrossíntese. Para avaliação dessas aplicações não foi desenvolvido protótipos

para as devidas aplicações, mas foi estudado a estabilidade voltamétrica de oxidação/redução, com os MMEs mantendo a corrente acima de 500° ciclos. Também foi analisada a capacidade dos materiais mistos eletroativos quanto ao seu comportamento quando oxida alcoóis alifáticos, álcool cíclico, e açucares.

1.3 Argilas e Materiais Mistos eletroativos (MMEs)

O interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua constituição, estrutura e propriedades físico-químicas. Elas fazem parte de quase todos os tipos de solos e também podem ser encontradas isoladas em depósitos minerais. Devido ao seu baixo custo, as argilas podem ser utilizadas em diversos produtos comerciais, tais como: plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar suas propriedades físicas e químicas [64 – 65].

De maneira geral, o termo ARGILA significa um material natural, de textura terrosa e de granulação fina que, quando umedecidas com água apresentam plasticidade e intumescimento. As argilas são classificadas em grupos com base nas semelhanças de composição química e na estrutura cristalina. Podem ser classificadas em dois grupos principais: estruturas bilamelares (1:1), na qual apenas uma folha octaédrica de AlO_6 está ligada a uma folha tetraédrica de SiO_4 ; e estruturas trilamelares (2:1), na qual uma folha octaédrica de AlO_6 está entre duas folhas tetraédricas de SiO_4 , pertencem a classe das argilas do tipo esmectita [65 – 68]. Na Figura 4 encontra-se a representação esquemática da classe do argilomineral 2:1, classe das esmectitas e grupo das montmorilonitas (Volclay e Argel) utilizadas como hospedeiro das fases dos $Ni(OH)_2$ neste trabalho, mais precisamente com semelhança em relação a Figura 4.A, a Figura 4.B representa uma bentonita sódica, e a Figura 4.C demonstra como pode ocorrer a intercalação de espécies convidadas, que podem ser tanto orgânicas como inorgânicas entre as lamelas das argilas. Na estrutura foi idealizada a intercalação do hidróxido de níquel, ou seja, a substituição de cátions pelos materiais eletroativos, geralmente ocorre aumento do espaçamento basal, plano d(001). Mas também pode haver simplesmente a interação na superfície da argila [69-71].

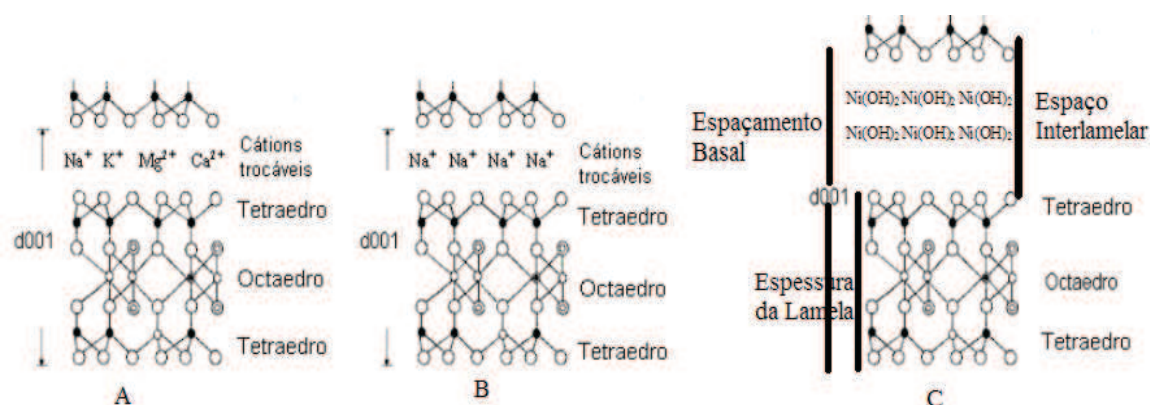


Figura 4. (a) representação esquemática da estrutura (2:1) da esmectita, uma folha octaédrica AlO_6 entre dois tetraedros de com diferentes cátions trocáveis [66]; (b) argilomineral com íon Na^+ entre as lamelas (bentonita sódica); (c) proposta de formação do MME idealizado com os polímeros intercalado na estrutura da argila, substituindo os cátions trocáveis, alterando a espessura da lamela (espaço interlamelar ou espaçamento basal).

As argilas que são classificadas como catiônicas, com o silício coordenando a um tetraedro com quatro oxigênios pode ser substituído pelo alumínio (Al^{+3}). O alumínio que coordena a estrutura octaédrica, pode ser substituído pelo magnésio (Mg^{+2}), ou pelo ferro (Fe^{+2}), as substituições na estrutura geram cargas negativas nas lamelas, por isso entre as lamelas chamadas “galerias” há cátions trocáveis mantendo a estrutura lamelar neutra [72 - 75]. Esse argilosilicato pertence à classe das esmectitas e grupo das montmorilonitas ilustrado na Figura 4, fórmula geral $[\text{M}_{0,3}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,37}) \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, onde $\text{M}=(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{+2}, \text{Ca}^{+2})$ podem ser os cátions trocável [69 - 70].

Para o desenvolvimento dos materiais mistos eletroativos (MME), além das argilas esmectitas (Volclay e Argel) como hospedeira, foi utilizado como material eletroativo o hóspede hidróxido de níquel. Cada substância, com suas propriedades químicas e físicas individuais, com as argilas sendo materiais isolantes e com capacidade de intumescer em meio aquoso até 20 vezes seu volume sem ocorrer esfoliação, e os polímeros de hidróxido de níquel apesar de possuírem boa reversibilidade eletroquímica, com picos anódicos e catódicos bem definidos, envelhecem em meio básico, perdendo a atividade eletroquímica, e sua reversibilidade [64, 19 – 22].

Quando promovida a combinação entre as argilas e os polímeros de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, formando os MME, ocorre um sinergismo dessa união. As argilas têm a

função de ser suporte dos MEs (materiais eletroativos), e também colaboram no processo de transferência iônica. Quando o hidróxido de níquel oxida e reduz, também as argilas mantêm suas estruturas sem ocorrer colapso. Em contrapartida, Ni(OH)₂ tem suas propriedades modificadas, principalmente no que diz respeito a estabilidade eletroquímica, acima de 500° ciclos de carga/descarga, outro fator é a estabilidade térmica que pode aumentar em média 100 °C quando estabilizada nas argilas.

Os resultados de espectroscopia de absorção atômica mostram que a quantidade de níquel nos materiais mistos é da ordem de 85 a 90 % menor, comparado aos polimorfos de hidróxidos de níquel puro, entretanto mesmo com menor composição (Tabela 9 - 10), capítulo 4 e seção 4.3, os resultados voltamétricos são semelhantes, isso provavelmente é influenciado pela dispersão das fases do hidróxido de níquel na superfície das argilas, havendo como consequência o aumento da área ativa dos MEs, facilitando o processo redox [69-70].

De acordo como o material eletroativo alfa e beta-Ni(OH)₂ acomoda-se nas argilas a partir de forças intermoleculares (interações eletrostáticas ou ligações covalentes) para formar o compósito. A literatura aborda três possibilidades de ocorrência de formação, para qualquer hospedeiro [15,76-80].

- Na primeira proposta de formação do compósito, a fase do hospedeiro é absorvida pela matriz lamelar com formato de microcompósitos, no caso a argila, ou outra matriz orgânica e / ou inorgânica, não havendo intercalação, mas sim dispersão na superfície da matriz;

- A segunda forma é o nanocompósito intercalado, nesse caso, uma fase orgânica ou inorgânica intercala entre as lamelas da matriz, havendo simplesmente aumento do espaçamento basal do plano d(001), com as argilas mantendo sua estrutura intacta, sem haver esfoliação,

- A terceira forma, é o nanocompósito esfoliado, a formação ocorre com a interação entre o hóspede e o hospedeiro, tendo como consequência a esfoliação total ou parcial da matriz lamelar, promovendo uma interação das lamelas com material incorporado. Neste caso deixa de existir o plano basal d(001) da argila, ou o pico de difração aparece alargado e de baixa intensidade, prevalecendo a desordem ao longo do eixo cristalográfico c. Essa proposta não é evidenciada no

trabalho de preparação dos MMEs (Argilas / Ni(OH)₂), verificada pelos dados de DRX [15,81-83].

Tanto a primeira quanto à segunda proposta de formação de nanocompósito, pode fazer parte da síntese dos MMEs. Após o Ni(OH)₂ estabilizado nas argilas Volclay e Argel, é possível atribuir os picos de DRX da fase alfa e beta-Ni(OH)₂, no compósito, evidenciando a presença do ME na superfície das argilas. Por outro lado, a expansão no plano d(001) das argilas demonstra fração do Ni(OH)₂ intercalado nas argilas [15].

O estudo realizado por Rocha et. al. [5], incorporou o α -Ni(OH)₂ nanoestruturado na argila Bentonita, possibilitando melhorar as propriedades eletroquímicas do hidróxido de níquel, com a estabilização da fase alfa, como ilustrado na Figura 5, o voltamograma cíclico da fase alfa estabilizada após ciclagens sucessivas por voltametria cíclica.

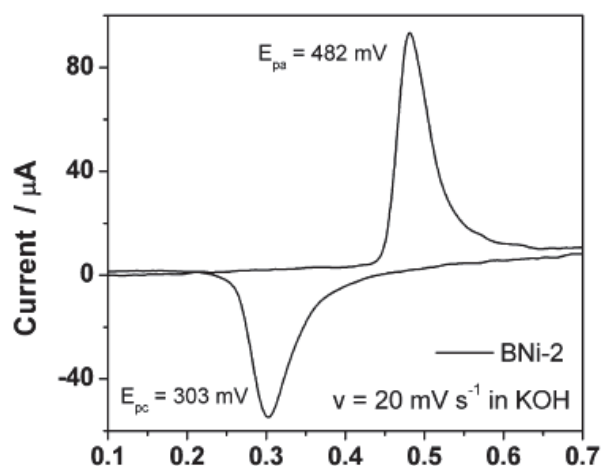


Figura 5. Estabilização da fase α -Ni(OH)₂, obtida pelo processo sol gel, incorporada na argila. Adaptado do artigo de Rocha, M. A. et al. [15].

Dessa maneira, na preparação de compósitos ou nanocompósitos tem sido destacado um grande interesse por argilas, pois suas lamelas com dimensões tipicamente nanométricas ou micrométricas possibilitam a formação de nanocompósitos que combinam as vantagens da matriz argilosa com as partículas modificadoras. Desse modo, conforme a funcionalidade do grupo ancorado pode-se alterar a superfície das argilas direcionando a utilização para diversos fins da nova fase formada [15,74-78].

O presente trabalho refere-se ao desenvolvimento de materiais eletroativos baseados em nanopartículas alfa e beta hidróxido de níquel estabilizado em

argilas esmectitas, para aplicações eletroquímicas. A manutenção das propriedades eletroquímicas do hidróxido de níquel é fortemente influenciada pela natureza das argilas, composição e pelo procedimento de preparação. A ideia de combinar vantagens das argilas com as propriedades eletroquímicas do material eletroativo alfa e beta hidróxido de níquel é o escopo da pesquisa em discussão.

O modo de combinar argilas e o alfa e beta Ni(OH)₂ visa desenvolver novos materiais com melhores propriedades ópticas, mecânicas, estruturais, morfológicas e eletroquímicas, diminuindo os impactos ambientais. Sabendo que as argilas além de serem materiais de baixo custo e de fácil disponibilidade, são naturais.

1.4 Estado da Arte

1.4.1 A importância dos métodos de preparação e a estabilização da fase alfa e beta Hidróxido de Níquel

A tabela 1 mostra que há um grande número de trabalhos publicados na literatura a respeito da síntese de Ni(OH)₂. A grande procura pela síntese desse material e a sua versatilidade, ou seja, pode ser aplicado em diversas áreas das ciências, como: baterias Ni-MH [5, 7], sensores amperométricos [42], dispositivos eletrocromáticos [6,8], eletrossíntese [26, 27], produção de hidrogênio a partir de álcoois, e poliálcoois [12,92]. É um material de fácil preparação, tanto via síntese química [15, 16, 29, 33, 60], quanto por síntese eletroquímica [29, 32, 34, 63], isso pelo fato do Ni(OH)₂ ter uma constante de solubilidade extremamente pequena $K_{ps} = 5,47 \cdot 10^{-16}$, com os sais de níquel de fácil precipitação em meio alcalino, formando materiais eletroativos [93, 94].

Existem diversas vias para síntese dos polimorfos de hidróxido de níquel, por exemplo, filmes de polimorfos de Ni(OH)₂, utilizam sais de Ni⁺², ao qual é aplicado um potencial catódico reduzindo a níquel metálico em meios aquosos de sulfato/acetato [95], em seguida é oxidado a hidróxido em soluções alcalinas. Método semelhante ao de Corrigan [96] é aplicado com a precipitação do hidróxido de níquel pela redução do ânion nitrato, em amônia e hidroxila (OH⁻).

Wu et al. [97] sintetizaram por um método simples, filmes porosos de Ni(OH)₂ em soluções aquosas de acetato/sulfato em condições galvanostáticas, seguida por sinterização em várias temperaturas, caracterizados por microscopia

eletrônica de transmissão e difração de raios X e medidas eletroquímicas. No trabalho de, Nam et al. [98] foi preparado Ni(OH)₂ com variação de correntes catódicas, caracterizados DRX, MEV e técnicas eletroquímicas. Também há trabalhos na literatura onde o Ni(OH)₂ é depositado sob a superfície de nanotubos de carbono, empregando técnicas eletroquímicas para a deposição [99].

Métodos de preparo de polimorfos de Ni(OH)₂ a partir de síntese química é bastante discutido na literatura. Principalmente pelo fato de se buscar preparar nanopartículas estáveis, após ciclagens eletroquímicas por voltametria cíclica [15,16,100]. Porém, existem diversos fatores que podem influenciar na estrutura, composição, morfologia e estabilidade térmica do hidróxido de níquel, como também no tipo de polimorfo sintetizado (alfa ou beta Ni(OH)₂) e consequentemente nas medidas eletroquímicas, fatores como [16,101-103]:

- Diferentes cátions (Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺) de bases precipitantes.
- O ânion do sal precursor de Ni²⁺ como: NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻,
- A influência na síntese de diferentes valores de pH.
- A razão em mols do Ni²⁺ em relação a base precipitante.
- Efeito do aumento ou diminuição da temperatura na síntese.
- Utilização de ultrassom no processo reacional, e a ordem de adição dos reagentes influenciam na formação do hidróxido de níquel.
- Utilização de solventes apassivantes como: surfactantes aniônicos (ácido poliacrílico), catiônicos (polivinil pirrolidona), neutros (álcool polivinílico, brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTAB), poliácidos (glicerol, etilenoglicol, sorbitol, etc.), para controlar tamanho de partículas com pós mais dispersos [16,102,103].
- Uso de solventes coadjuvantes como o butanol, etanol, etc.

Rocha et.al. [16] em sua síntese de nanopartículas alfa-Ni(OH)₂, adaptou a síntese sol gel do trabalho de Tower [104], e também por Livage que estudou a química sol gel para óxidos hidróxidos de metais de transição [94]. Diferente de Tower, Rocha et al. [16] propôs avaliação da quantidade dos precursores, como a quantidade do solvente coadjuvante (butanol) e a razão Ni²⁺=OH⁻, obtendo nanopartículas de α-Ni(OH)₂, a partir de sóis e géis homogêneos, envolvendo 1 Ni²⁺ para cada 2OH⁻, e 1 Ni²⁺ para cada 2,6 OH⁻, estáveis eletroquimicamente.

Outros métodos mais comuns para a obtenção da fase beta-hidróxido de níquel envolve a precipitação química de sais de níquel [105] ou síntese hidrotérmica [106-107]. Por exemplo, Meyer et al. [107] sintetizou hidróxido de

níquel na forma de pó, com diferentes tamanhos e morfologias, dependendo do agente de precipitação e a razão molar (base / metal) [106]. Liang et al. [108,109] estudou a influência do pH e do tempo de reação durante a síntese hidrotérmica para obter produtos homogêneos. Síntese sonoquímica de hidróxidos de metal também tem sido relatada [105-110]. Jeevanandam et al. [110] preparou o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pelo método de uréia com aplicação do ultra-som e Vidotti et al. [34] sintetiza nanopartículas de hidróxido de níquel pelo método de sonoquímica para aplicação em dispositivos eletrocromicos. Os efeitos químicos do ultrassom são originários principalmente dos fenômenos de cavitação acústica, ou seja, a formação e crescimento e logo após colapso implosivo de microbolhas no interior do líquido. As temperaturas medidas chegam a 5000 K, e pressões de 1000 atm são criados [111], formando compostos químicos com menores tamanhos de partículas [112].

Embora seja fácil sintetizar polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, os materiais eletroativos após ciclagens sucessivas de carga e descarga mudam sua estrutura, principalmente pela sobrecarga gerada no carregamento em meio alcalino, por exemplo, a fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ oxida-se a $\beta\text{-Ni}(\text{OOH})$, e pode formar após ciclagens a fase $\gamma\text{-NiOOH}$, que é irreversível [43]. Agora a fase alfa por apresentar melhores propriedades eletroquímicas, devido ao baixo potencial anódico não perda de energia na catálise da hidroxila para formação de O_2 (OH^-/O_2), quando comparada à fase βNi . Portanto vem sendo desenvolvido diversos métodos de preparação da fase alfa-Ni visando estabilizar eletroquimicamente essa fase.

Rocha et al. 2009 [15] após a síntese e estabilização da fase alfa-Ni, pelo processo sol gel, utilizou argila bentonita como hospedeiro do ME, formando um compósito argila/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, cujas características voltamétricas apontam não haver perda de carga após ciclagens sucessivas (até 200 ciclos). Martins et al. 2012 e 2013 [33,42] descreve um método de preparação de nanopartículas de alfa hidróxidos mistos de $[\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2]$ estabilizadas em sua fase alfa ($\alpha\text{-Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$) obtidas a partir da co-precipitação ou mistura dos respectivos sóis. Os óxidos mistos de níquel e de cobalto apresentam elevada estabilidade estrutural na fase metaestável alfa, possibilitando mais de 1000 ciclos de carga / descarga sem perda da capacidade de carga específica, havendo a possibilidade de aplicação em baterias secundárias. Modolo et al. 2014 [40] utiliza nanopartículas de alfa- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (sol e o gel), intercalados em carbono cerâmico, estabilizando a fase,

aplicando o compósito em eletrocatalise de álcoois, para células a combustível. Mary Nancy et al. [113] avaliou o efeito sinérgico quando sintetizou hidróxido de níquel / grafeno, formando um compósito, aplicado como sensor eletrocatalítico simultaneamente de ácido ascórbico, dopamina, e ácido úrico.

1.4.2 Aplicações de materiais a base de Ni(OH)₂

A partir da síntese adaptada por Rocha et al. 2009 e 2011 [15,16], foi otimizado o processo de síntese nesse trabalho, com a fase alfa-Ni(OH)₂, estabilizada na superfície das argilas e presente entre as lamelas. Sendo um dos fatores positivos, a melhor dispersão do Ni(OH)₂, isso aumenta os sítios ativos expostos, facilitando as reações redox, Ni^{II}(OH)₂ / Ni^{III}(OOH) equação 1, gerando maiores valores de carga/descarga.

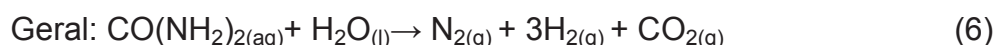
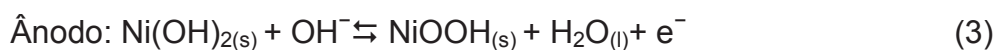
Na temática de propor a síntese de produção de materiais que possam ser produzidos em grande escala, como é o caso dos MMEs, é uma via alternativa para substituir outros materiais que possam armazenar energia, como as baterias de íons Lítio. Dentre as aplicações, destacam-se: sistemas de armazenamento de energia como baterias de Ni-MH; o uso do MME como mediador eletrocatalítico de substratos orgânicos, como a uréia e diferentes alcoóis e poliálcoois; como fontes para gerar energia a partir de células a combustível, etc. Nas reações (1) e (2) está representado o possível mecanismo de carga ou oxidação do Ni^{II}/Ni^{III}, com perda de elétrons, e NiOOH interage com substrato orgânico, sendo então oxidado, voltando a gerar novamente o Ni(OH)₂ (Fleischmann et al., 1971) [114].



O interesse pela ureia está relacionado pela disponibilidade em águas residuárias produzidas pelo homem e animais, contem cerca de 2 a 2,5 % de ureia na urina, e também os resíduos produzidos na indústria de insumos para a agricultura. O descarte de ureia na natureza pode causar danos irreparáveis, pois conduz a geração de íons nitrito e nitrato. Alguns dos importantes catalisadores empregados nas reações eletrocatalíticas da ureia são metais nobres (Pt, Ir, Ru, etc.) materiais de custo elevado. Neste sentido a comunidade científica vem desenvolvendo novos materiais eletroativos capazes de eletrooxidar compostos orgânicos, com eficiência semelhante aos metais nobres, como o Ni(OH)₂ e seus derivados NiCo(OH)₂, um hidróxido duplo lamelar [28].

Um exemplo interessante é tratado por Vedharathinam et al. [115], onde o Ni(OH)₂ foi sintetizado via eletroquímica pelo método Watt's a partir da combinação de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico dispersos em água ultra pura (45 °C). A eletrólise da ureia foi realizada em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos, com anodo de Ni(OH)₂ (eletrodo de trabalho), platina como cátodo (contra eletrodo) e Hg/HgO (eletrodo de referência), e como eletrólito suporte KOH (5 mol/L). Os resultados são expressivos para eletrooxidação da ureia, inicialmente, o eletrodo modificado apresenta um par de picos redox ($\Delta E_p = 127$ mV) e densidade de corrente anódica em torno de 25 mA.cm², na ausência de ureia. Com a adição de ureia (0,33 mol/L) surge um pico anódico em 0,46 V (vs Hg/HgO), e densidade de corrente anódica em torno de 100 mA.cm², e picos reversos acoplados, demonstrando que o Ni(OH)₂, não está na forma mais estável, contendo tanto a fase alfa quanto a fase beta-Ni(OH)₂, quanto a eletrólise da ureia [CO(NH₂)₂].

Em outro trabalho, Vedharathinam et al. [28] propõem os seguintes mecanismos reacionais envolvendo a eletrólise da ureia e a regeneração do Ni(OH)₂, conforme equações abaixo. Destaca-se da reação (6) que a ureia se decompõe em produtos não tóxicos ou que agrida o meio ambiente.



Trabalhos recentes de Simões et al. [22], desenvolveu os eletrodos de Pd/Au-C e Pd/NiO-C, para aplicação em células combustível. Obteve resultados satisfatórios do eletro-oxidação do glicerol, que ocorreu em potenciais anódicos entre 400-700 mV. No trabalho de Prathap et al. [118], desenvolveu nanomateriais híbridos como β -Ni(OH)₂-NiCo₂O₄, para serem utilizados como catalisadores de metanol, em células combustível. O eletrodo de referência usado para as medidas voltamétricas foi Ag / AgCl (KCl, 3 Molar), em solução de NaOH (0,1 Molar), em diferentes concentrações do analito metanol e diferentes velocidades de varredura, chegando a correntes anódicas de 1950 μ A, e potencial de pico anódico em torno de 700 mV, em eletrodo de trabalho (0,07 cm²) com adição de metanol (1,0 molar) e velocidade de varredura 50 mV/s, mostrando-se ser um bom material para aplicar células combustível.

Do ponto de vista de aplicação eletroquímica, a eletrossíntese do ácido adípico a partir do ciclohexanol, tem sido um foco de interesse na investigação de mediadores. Este ácido tem grande importância na indústria como acidulante de alimentos, é uma das matérias - primas básicas para síntese de poliamidas, poliuretanos e plastificantes. Têm aplicações em sistemas de poliuretanos, polímeros e fibras têxteis de poliamida, lubrificantes, espumas flexíveis e rígidas. Mas o grande problema é o alto custo de produção via síntese química, com a oxidação do ciclohexanol pelo ácido nítrico, catalisados por cobre e vanádio, e a liberação de grandes quantidades de N_2O na atmosfera, agravando o efeito estufa, pelo fato de ter um potencial poluidor 310 vezes maior que o CO_2 [26,27].

O trabalho de Yi et al. 2007 [26,27], apresenta uma maneira de produzir ácido adípico via eletrossíntese em meio básico (1mo/L de NaOH,) e eletrodo de referência de calomelano. O ciclohexanol foi oxidado por eletrólise, pelo $Ni(OH)_2$ por voltametria cíclica. Os picos de oxidação e redução do $Ni(OH)_2/NiOOH$ (360 e 275 mV), com a densidade de carga em torno de 2,5 mA/cm², chegando a 16 mA/cm² quando na presença do ciclohexanol. Ocorrendo deslocamento do pico anódico para regiões mais positivas, e também o aparecimento de picos acoplados, devido à mistura das fases alfa e beta do hidróxido de níquel.

No trabalho de Lyalin et al. [116] é apresentado o mecanismo de eletrooxidação do ciclohexanol gerando cicloexanona, para obtenção do ácido adípico, utilizando como catalisador o $Ni(OH)_2$. E no trabalho de Hasanzadeh et al. 2008 [117] descreve a oxidação electrocatalítica de ciclohexanol investigado sobre um eletrodo de cobre em eletrólito suporte alcalino, demonstrando as reações envolvidas na formação do ácido adípico.

Outra aplicação bastante difundida na literatura é o uso $Ni(OH)_2$ depositado em superfície condutora, também como mediados electrocatalítico, para sensores de açúcares, como a glicose. Martins et al. 2011 [42] deposita nanopartículas de $\alpha-Ni(OH)_2$ na superfície do eletrodo de trabalhode óxido de estanho dopado com flúor (FTO), para electrocatálise da glicose, exibindo sensibilidade específica de (446 $\mu A mM^{-1} cm^{-2}$), com limite de detecção de (3 μM).

2. OBJETIVOS

Síntese e caracterização da fase alfa e beta-hidróxido de níquel pelos métodos sol-gel e de precipitação. Caracterização estrutural, morfológica e composicional, e estudo do comportamento eletroquímico em função de diferentes eletrólitos suporte.

Preparação e caracterização de materiais mistos eletroativos (MMEs) obtidos pela interação das fases alfa e beta hidróxido de níquel com argilas esmectitas (Argel e Volclay), visando estabilizar eletroquimicamente os materiais eletroativos alfa e beta-Ni(OH)₂; e avaliar qual material tem maior potencial de aplicação em dispositivos eletroquímicos.

CAPITULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 *Materiais e Reagentes*

Em todos os experimentos foram utilizados água destilada e deionizada de grau ultrapura coleta de um purificador Human UP900 ou de um sistema de osmose reversa da Quimis, modelo Q842. Os principais reagentes e materiais utilizados na preparação dos materiais de partida e dos materiais mistos Argilas/Ni(OH)₂, assim como alguns eletrólitos utilizados no estudo eletroquímico são relacionados abaixo:

- Acetato de Níquel (Ni(CH₃COO)₂ 4H₂O, P.A.) Synth;
- Cloreto de Níquel (NiCl₂ 6H₂O, P.A.) Synth;
- n-Butanol (C₄H₁₀O) e isopropanol (C₃H₇OH), Synth;
- Glicerol anidro (C₃H₈O₃, Synth);
- Hidróxido de Sódio (NaOH); Hidróxido de potássio (KOH); Hidróxido de Lítio (LiOH), todos de grau P.A., Vetec;
- Argilas Volclay e Argel da Buntech;
- Solventes diversos;

2.2 *Metodologias*

2.2.1 *Síntese de nanopartículas de Ni(OH)₂*

Na literatura encontram-se inúmeros métodos de síntese dos polimorfos de hidróxido de níquel, tanto por métodos eletroquímicos (eletrodeposição) ou químicos, sendo que este último possibilita a produção destes compostos com boa reprodutibilidade. Por exemplo, o método sol-gel [15,16] empregado no processamento de géis, pós e filmes.

Na síntese de nanopartículas de alfa-hidróxido de níquel (α_1 Ni e α_2 Ni) foi seguido o método de Tower [104], aprimorado por Rocha et al. 2009, [15]. No presente trabalho foi substituído o reagente, KOH por NaOH, para avaliar as mudanças estruturais e o comportamento eletroquímico.

As Figuras (6 e 7) representam os procedimentos utilizados na produção dos polimorfos. O gel de α -Ni(OH)₂ (α_2 Ni) foi sintetizado a partir da solução de acetato de níquel tetra hidratado em glicerol (Fig. 6). Em 100 ml de glicerol sob agitação, foi dissolvido 9,685g de acetato de níquel (0,389 M) a 50 °C, ao qual foram adicionados lentamente sob agitação 100 ml de NaOH (0,973 M) em 100 ml de n-butanol. Deixados sob agitação magnética por 24 horas, o resultado é uma solução verde clara e límpida com precipitado alfaNi e solução de acetato de sódio, glicerina e butanol. Deixado em repouso por 7 dias para separar as fases, o α -Ni(OH)₂ foi separado do sobrenadante, lavado com água deionizada por 5 vezes até pH \approx 10, com o auxílio de uma centrífuga, e armazenados em frascos com tampa. Esse material foi denominado α_2 , devido a razão $1 \text{ Ni}^{+2} = 2,5 \text{ OH}^-$.

Para a síntese do sol (α_1), com razão de $1 \text{ Ni}^{+2} = 2 \text{ OH}^-$, o procedimento é o mesmo do gel, mas com agitação por 6 horas, e adição de 100 ml de NaOH (0,78 M), uma menor concentração molar da base.

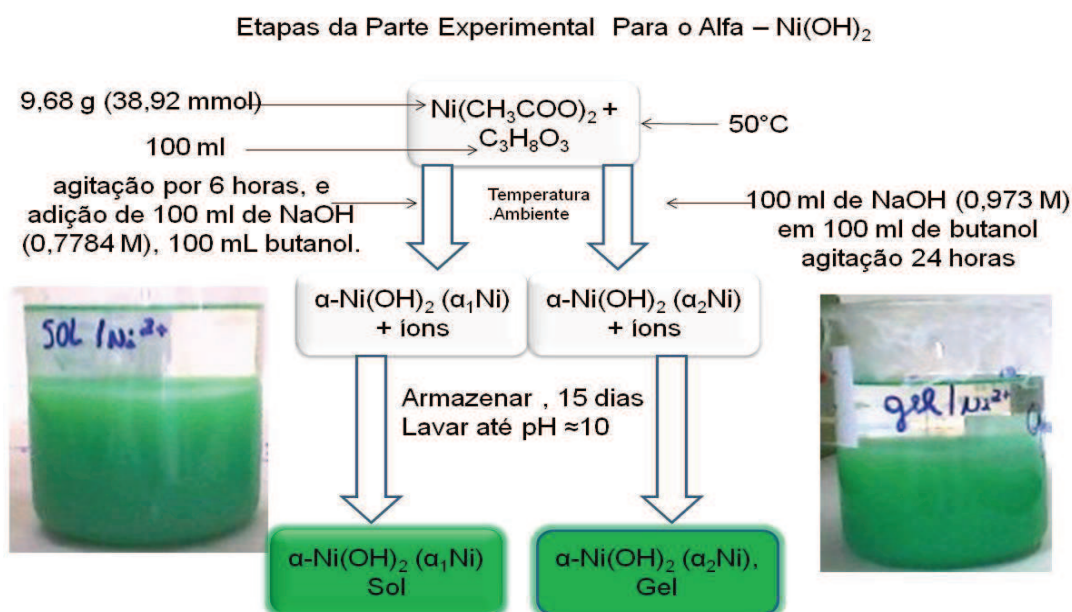


Figura 6. Fluxograma para a síntese dos polimorfos alfa1 e alfa2 - Ni(OH)₂.

Na síntese do polimorfo β -Ni(OH)₂, denotado β , foi seguido o método de Cheng et al. [62], com alteração do precursor de partida, foi substituído o nitrato de níquel por cloreto de níquel. Foi dissolvido NiCl₂ 6H₂O em água ultrapura (7,13 g, 0,600 M), com adição de NaOH (4,8 g, 2,4 M) na relação molar de 4 mol de OH⁻ para 1 mol de Ni⁺². A mistura recebeu tratamento sonoquímico por 3 minutos, em um ultrassom, marca Ultra Cleaner 1450 A, frequência constante de 25 KHz,

em seguida agitação magnética por mais 6 horas. O gel verde claro formado, foi lavado até pH ~ 10 e armazenado em frascos com tampa.

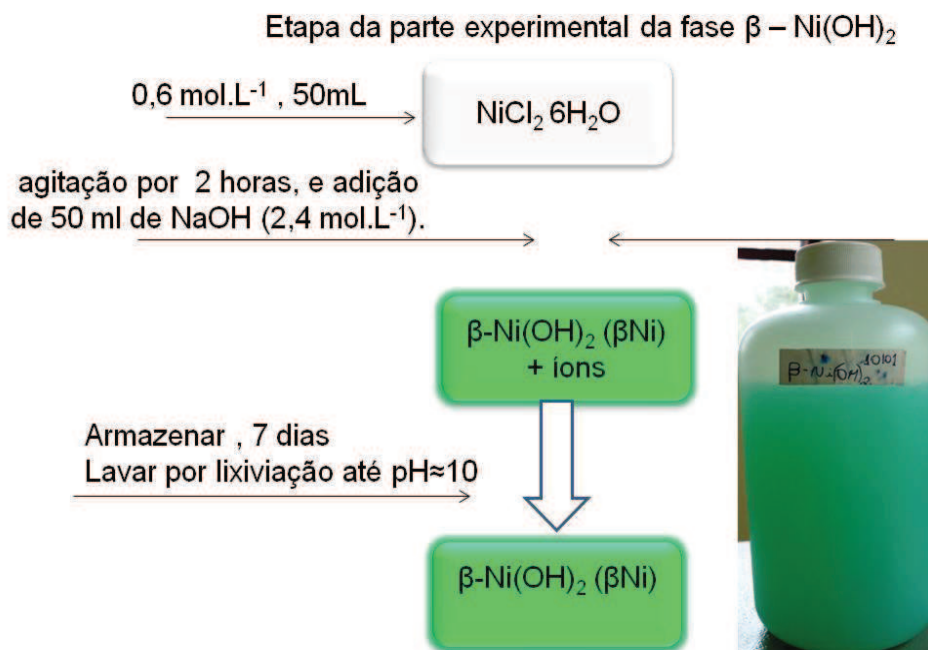


Figura 7. Fluxograma para a síntese do polimorfo beta $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.2.2 Preparo da Suspensão de Argila

O grupo já vem desenvolvendo materiais mistos eletroativos (MME) desde 2004 [15]. Utilizando argilas como hospedeiro, tem-se o exemplo o BNi (bentonita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$), percentagem de argila (m/v, 2 % ou 20 g.L⁻¹).

No presente trabalho utilizamos as argilas Volclay e Argel. Na proposta de aperfeiçoar a interação dos polimorfos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e as argilas, foi reduzido a quantidade de argilas em relação a água, para que ocorresse um maior intumescimento das argilas em meio aquoso. A suspensão coloidal foi preparada pela adição das argilas em água (m/v, 0,5 % ou 5,0 g.L⁻¹), sob agitação constante e controlada por 24 horas. A suspensão homogênea foi armazenada para o preparo do MME.

2.2.3 Preparo dos Materiais Mistos Eletroativos (MME)

A quantidade do alfa- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ também foi com relação ao beta-Ni. No método adotado nesta tese foram adicionados 10 g dos geis em 1L de suspensão aquosa das argilas (0,5 %, m/v).

Portanto para formação dos materiais mistos, foi adicionado 10,0 g do hidróxido de níquel coloidal ($\alpha_1\text{Ni}$ $\alpha_2\text{Ni}$, βNi) para 1,0 L da suspensão aquosa da correspondente argila, e agitado por 24h, mantido em repouso por sete dias. Em seguida, o MME formado, foram lavados com água deionizada, por lixiviação e decantação, por 5 vezes, até $\text{pH} \approx 7,5$, mantendo –se constante.

A lavagem é necessária para retirar eletrólitos solúveis em excesso e também, tem por princípio determinar a estabilidade dos materiais formados em função da diferença de pH provocada pela remoção de prótons (diminuição da acidez) e dos hidróxidos (aumento da acidez), em ambos os casos sempre tendendo para o pH próximo do neutro.

Os MME (Figura 8), foram denominados de $\alpha_1\text{Ni-A}$ e $\alpha_1\text{Ni-V}$ (Argel e Volclay) modificadas com sol de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$; $\alpha_2\text{Ni-A}$ e $\alpha_2\text{Ni-V}$ (Argel e Volclay) modificadas com gel de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$; βNi (Volclay) modificada com $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Parte das suspensões coloidais (MMEs) foram secos na estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para obtenção de pós, armazenados no dessecador, utilizados nas caracterizações; estruturais, morfológicas, composição, e espectroscopia vibracional (Raman).

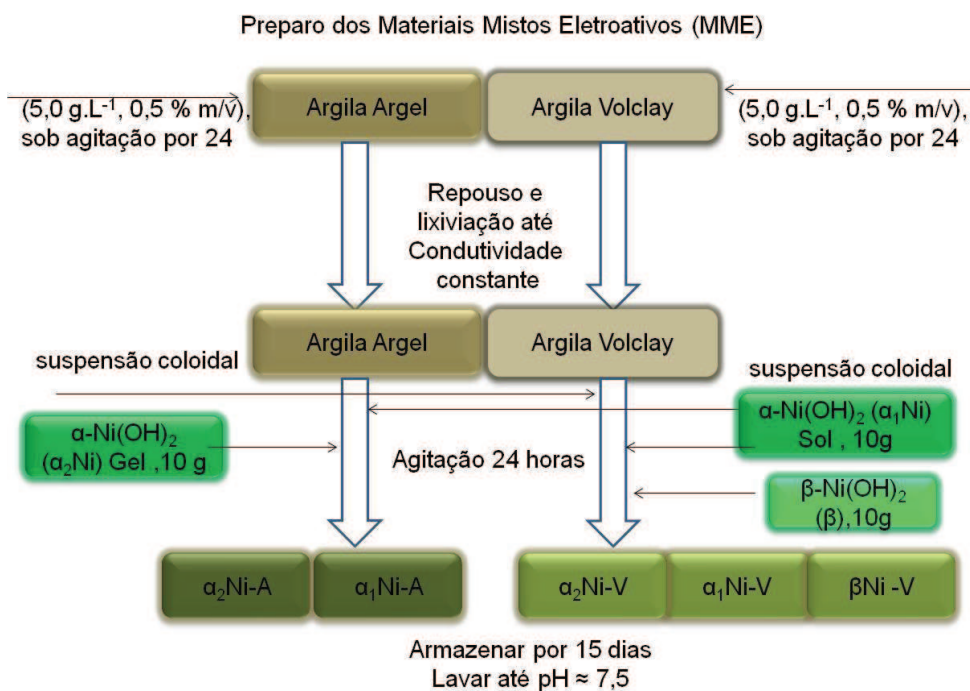


Figura 8. Fluxograma representando a preparação dos MME.

2.3 Equipamentos e Coleta de Dados

2.3.1 Difratometria De Raios X (DRX)

Difratogramas de raios X foram obtidos utilizando a linha de luz Síncrotron XRD-1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Anel de armazenamento de energia = 1,37 GeV, Energia de injeção = 500MeV, Corrente de feixe = 250mA). A energia utilizada foi de 7,9999 keV, comprimento de onda na borda do ferro 1,77122 Å, com monocromadores de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111) com pico em 16.4163 e FWHM 0.0038 graus e Si (333) com pico em 57.9353 e FWHM 0.0260 graus.

A largura do passo utilizado foi de 0.5 graus, sendo a região de varredura dos polimorfos de Hidróxido de Níquel de 5-90° (2 θ) e para os MME de 3-90° (2 θ). O detector utilizado para a realização das medidas foi o de cintilação. O tratamento e indexação dos dados foram feitos utilizando-se os softwares EVA da Bruker, e cartas cristalográficas obtidas na literatura.

2.3.2 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

A análise foi realizada em espectrômetro de absorção atômica (EAA), modelo Varian 220, com chama oxidante para detecção de Ni. A lâmpada de Ni usada foi de 4mA, com comprimento de onda de 232,0nm e banda espectral de passagem de 0,2 nm. Para estas análises, os analitos, géis de hidróxidos de níquel na forma de pó, foram digeridos em HNO₃(10 %) na temperatura de 50 °C, até completa solubilização. E em seguida, diluídos para 50 ml com água destilada, obtendo-se as seguintes concentrações α_1 (92 μ g); α_2 (92 μ g); β (88 μ g) em 50mL.

Os resultados obtidos foram comparados com uma curva analítica do íon Ni (II), construída a partir da análise de soluções desse íon, preparadas em concentração de 4, 6, 8, 10 ppm, respectivamente. Assim, com os resultados obtidos a partir da EAA, foi possível determinar a concentração do íon Ni (II) para cada amostra. Na Figura 9 está representada a curva Analítica com o valor de R de 99,49 %

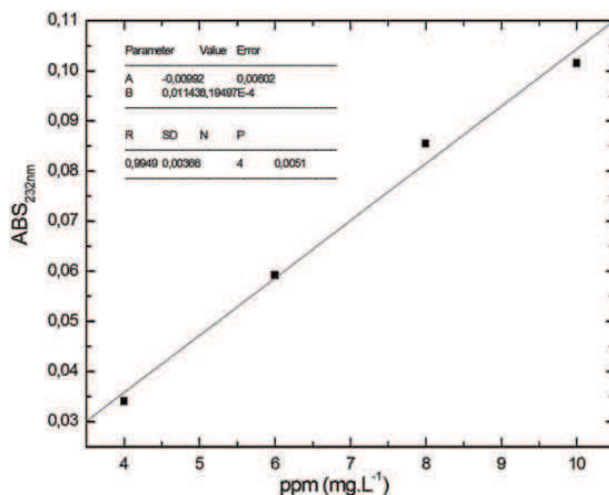


Figura 9. Curva analítica do padrão de Ni²⁺, lâmpada de Ni, $\lambda = 232\text{nm}$.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica indicada para investigar a morfologia de superfícies, tais como forma e tamanho de grão, entre outros [15,16-26,119]. A técnica de microanálise por EDS acoplada ao MEV fornece uma análise semi quantitativa elementar, a forma como os elementos químicos estão distribuídos na superfície da amostra, ou seja, a composição dos MME e de seus precursores.

As imagens de MEV foram feitas em um microscópio eletrônico varredura da Hitachi, modelo TM-3000 operando com feixe de 15kV, filamento de tungstênio, detector de elétrons retroespalhados com câmara de vácuo com redução de carga acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), SwiftED-3000 Hitachi, com detector de silício tipo SDD de 30 mm² e resolução de 161 eV (Cu-K α) com analisador multicanal de 2048 canais (10 eV/canal). Para as medidas, os MME na forma de pó foram dispersos em isopropanol, e deixados sobre agitação por 1 hora, e secas para posterior medida.

2.3.4 Espectroscopia Vibracional (Raman)

Para as medidas de espectroscopia vibracional Raman foi utilizado o modelo Senterra fabricado pela Bruker, programa OPUS e laser verde ($\lambda = 514\text{nm}$); potência utilizada ;10mW – 30 seg., junto do laboratório de equipamentos

multi usuários da Universidade Estadual de Ponta grossa (UEPG). Uma pequena alíquota dos pós foram depositadas em placas de vidro para posterior medida.

2.3.5 Análise Térmica Simultânea (TG / DTA)

A técnica de DTA var ter como objetivo monitorar as transições térmicas (endotérmicas e exotérmicas), da amostra em análise, como temperatura de fusão ou decomposição. A técnica de termogravimetria (TG) permite estudar a estabilidade térmica por perda de massa dos MME e dos polimorfos de Ni(OH)₂ como: degradação, decomposição, volatilização, oxidação, etc. [3,14-16,31]. O equipamento utilizado foi um analisador térmico simultâneo (TG-DTA), da SEIKO TG/DTA 6300, sob atmosfera dinâmica (vazão de gás N₂, 150 mL min⁻¹), razão de aquecimento 10°C min⁻¹; suporte de amostra de Pt. Os experimentos foram realizados da temperatura ambiente até 850 °C, para amostras α₁Ni, α₂Ni e βNi. Para os MME (α₁Ni-V, α₂Ni-V, α₁Ni-A, α₂Ni-A, βNi-V) e argilas Volclay e Argel até 1100 °C.

2.3.6 Medidas Eletroquímicas pela Técnica de Voltametria Cíclica

As técnicas eletroquímicas como a voltametria Cíclica (VC) são muito utilizadas para estudar os processos de óxido-redução em diversos meios, e também os processos de adsorção em superfícies, mecanismo de transferência de elétrons de eletrodos quimicamente modificados [27]. Estes voltamogramas cíclicos foram obtidos no μAutolabIII / FRA2, integrado ao software NOVA, acoplado a uma célula eletroquímica no arranjo convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um disco de platina (área geométrica de 0,02 cm²), modificado com os MME (Figura 10), um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl-3M), janela de potencial entre (0,0 – 0,6 V). As soluções de eletrólito suporte (1,0 M) utilizadas foram LiOH, NaOH e KOH.

Para a modificação do eletrodo foi observado que os materiais α₁, α₂, e β e os MME apresentam estabilidade em solução aquosa, não se dissolvem ou se decompõem, e são aderentes em superfícies vítreas e metálicas. Dessa forma, para a realização da caracterização eletroquímica foi modificado um eletrodo de platina pela deposição direta de alíquotas de 5 uL dos materiais em suspensão aquosa, seguida da evaporação do solvente com auxílio de um secador, obtendo assim um filme fino dos materiais na superfície do eletrodo. Para avaliar a

estabilidade eletroquímica dos MMEs foram realizadas sucessivas ciclagens (até 500 ciclos) na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , e comparados com α e β - Ni(OH)_2 , com 100 ciclos sucessivos.

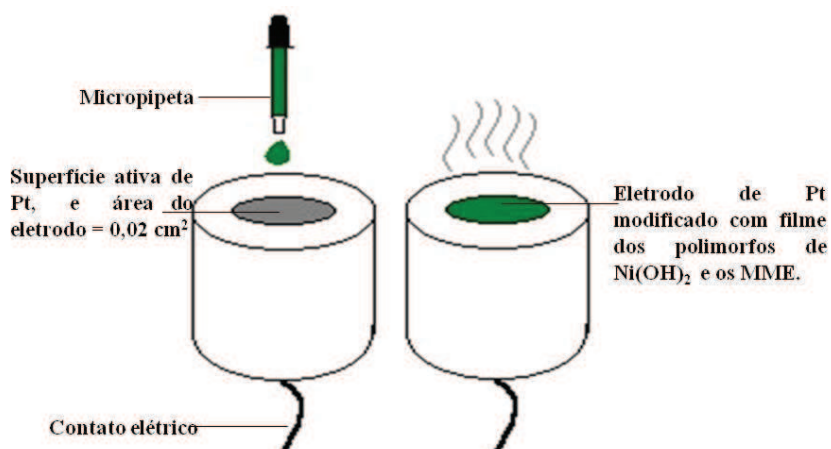


Figura 10. Esquema representando a modificação do eletrodo de trabalho, deposição pelo método drop-casting, suspensões alfa e beta- Ni(OH)_2 e dos MME.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Polimorfos de Hidróxidos de Níquel

Os polimorfos, alfa e beta-Ni(OH)₂, tem sido objeto de um grande número de estudos, para aplicações em baterias secundárias de Ni/MH de grande e pequeno porte, como eletrocatalisador de alcoóis, sensores amperométricos, supercapacitores e em eletrossíntese [4-8,12,13,26,42].

Segundo Bode e col. [43] o hidróxido de níquel pode ser encontrado sob forma de polimorfos α - e β -Ni(OH)₂ no estado reduzido (Ni⁺²), e γ - e β -Ni(OOH) no estado oxidado (Ni⁺³), respectivamente. Os polimorfos possuem estruturas diferentes tanto no estado reduzido quanto no estado oxidado. A diferença estrutural entre as fases refere-se ao empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a fase- β , e desordenado para a fase- α , neste último, moléculas de água, e ânions como NO₃⁻, CO₃⁻², CH₃COO⁻, fazem parte dos precursores na síntese, podem ocupar os espaços interlamelares aumentando a distância interlamelar na estrutura do Ni(OH)₂ [15,16, 9].

As estruturas polimórficas são caracterizadas por difração de raios X, devido a presença dos planos de difração característicos com reflexões 2θ indexadas como 003 / 006 / 101 / 110 para o α -Ni(OH)₂ e parâmetros de rede, com espaçamento basal em média ($d \approx 8,0$ Å), dependendo da quantidade de água e da natureza do ânion presente na matriz de Ni(OH)₂ [3,17,30,51,52]. A fase- β , apresenta estrutura hexagonal compacta organizada, com reflexões típicas em 2θ indexadas como 001 / 100 / 101 / 102 / 110, na forma de picos finos e com alta intensidade, o parâmetro de rede no eixo c apresenta distância basal média ($d = 4,6$ Å) [5,35,48].

3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 11 mostra o difratograma de raios X do pó característico das fases Ni(OH)₂, sintetizados via sol-gel. O perfil do α -Ni(OH)₂, α_1 e α_2 , está de acordo com a carta cristalográfica (JCPDS # 38-0715) e com trabalhos da literatura [17,33-38]. Na Tabela 2 são apresentados os picos relativos às reflexões em 2θ com os respectivos índices de Miller (hkl), distâncias basais calculadas a partir da

equação de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) e os parâmetros de rede calculados pelas equações 1 e 2 [92]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (\text{eq. 1})$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (\text{eq. 2})$$

O Ni(OH)₂ [sol (α_1) e gel (α_2)], com estrutura turbostrática, é separado por moléculas de água em seu interior unidas por ligações de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel. Apresenta espécies aniônicas intercaladas, conduzindo a uma estrutura desordenada com espaçamento basal de 11,48 Å (α_1) e 9,86 Å (α_2). O tamanho do ânion é um dos responsáveis pela diferença interlamelar.

Neste trabalho utilizamos como o ânion acetato (CH₃COO⁻), que além de volumoso pode agregar moléculas de água na estrutura do Ni(OH)₂. Outro fator relevante é o fato de termos utilizado glicerina na síntese, que pode estar intercalada ou coordenada ao níquel promovendo o aumento da distância interlamelar.

De acordo com a literatura [116,30,35-38], na síntese do α -Ni(OH)₂, com a participação do ânion CH₃COO⁻, a distância interlamelar pode chegar a 9,40 Å, e para outros ânions intercalados menores como NO₃⁻, CO₃⁻², as distâncias interlamelares chegam a 7,56 Å.

Na Figura 11 e dados da Tabela 2, os valores são compatíveis com a literatura, e com os valores indexados nas cartas (JPCDS 14-0117) para fase β -Ni(OH)₂, este possui características diferentes nas reflexões em 2θ , com os índices de Miller (hkl) mais estreitos e intensos, mostrando que a fase β é mais cristalina e organizada que a fase α , pelo fato de não haver intercalação excessiva de água na estrutura e nem íons intercalados, isso gera distâncias interlamelares menores, e também os parâmetros de rede a , mas principalmente o c , com valores menores [2,17,18,36,51-55].

A Figura 11 mostra menor cristalinidade da fase-alfa em comparação com a fase-beta, apresentando apenas um pico com maior intensidade relativo a reflexão no plano $d_{(003)}$ em $2\theta = 8,85^\circ$ e $10,30^\circ$, para α_1 e α_2 , com tamanho médio de cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer (equação 3):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{eq. 3})$$

onde D o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda na borda do ferro 1,77122 Å (Synchrotron Light), o parâmetro B é a largura a meia altura do pico da reflexão em $2\theta = 003$ em radianos, K é a constante de Scherrer normalmente iguala 0,9.

Assim o tamanho médio do cristalito na forma para α_1 (D = 4,3 nm) e para α_2 (D = 4,9 nm) confirmando a formação de nanopartículas α -Ni(OH)₂ [3,15,16]. Para a fase- β , plano 001 ($2\theta = 21,75^\circ$), o tamanho estimado foi D = 10,3 nm.

Os parâmetros de rede para estrutura α_1 , α_2 , e β , estão sumarizados na Tabela 2. Os parâmetros de rede (a=b, c) representam a célula unitária dos materiais, com as distâncias Ni⁺²-Ni⁺² (a = b = 3,36 Å), correspondente a largura e ao comprimento, e c = 4,67 Å, distância Ni⁺²-Ni⁺² interlamelar. Pelo plano d (100) é possível determinar a espessura da lamela(Ni⁺²-Ni⁺²) em 2,65 Å. De acordo com a literatura, os valores dos parâmetros de rede para fase α_1 e α_2 são maiores que para fase β , principalmente ao longo do eixo cristalográfico c . Isto porque a fase alfa tem estrutura aberta, podendo estar com espécies intercaladas em sua estrutura, havendo aumento no espaço interlamelar do plano de difração d (003).

Tabela 2. Distância basal e parâmetros de rede das fases do Ni(OH)₂ por DRX (Figura 2).

Fases Ni(OH) ₂	Reflexões 2 θ	d (Å)	hkl index	Parâmetros de rede	
				a	c/3
α_1	8,85	11,48	003	3,68 Å	11,48 Å
	19,65	5,16	006		
	39,25	2,58	101		
	70,75	1,43	110		
α_2	10,30	9,86	003	3,47 Å	9,86 Å
	21,75	4,66	006		
	39,65	2,56	101		
	70,85	1,43	110		
β	21,75	4,66	001	3,36 Å	4,67 Å
	38,30	2,65	100		
	44,65	2,27	101		
	69,10	1,47	110		

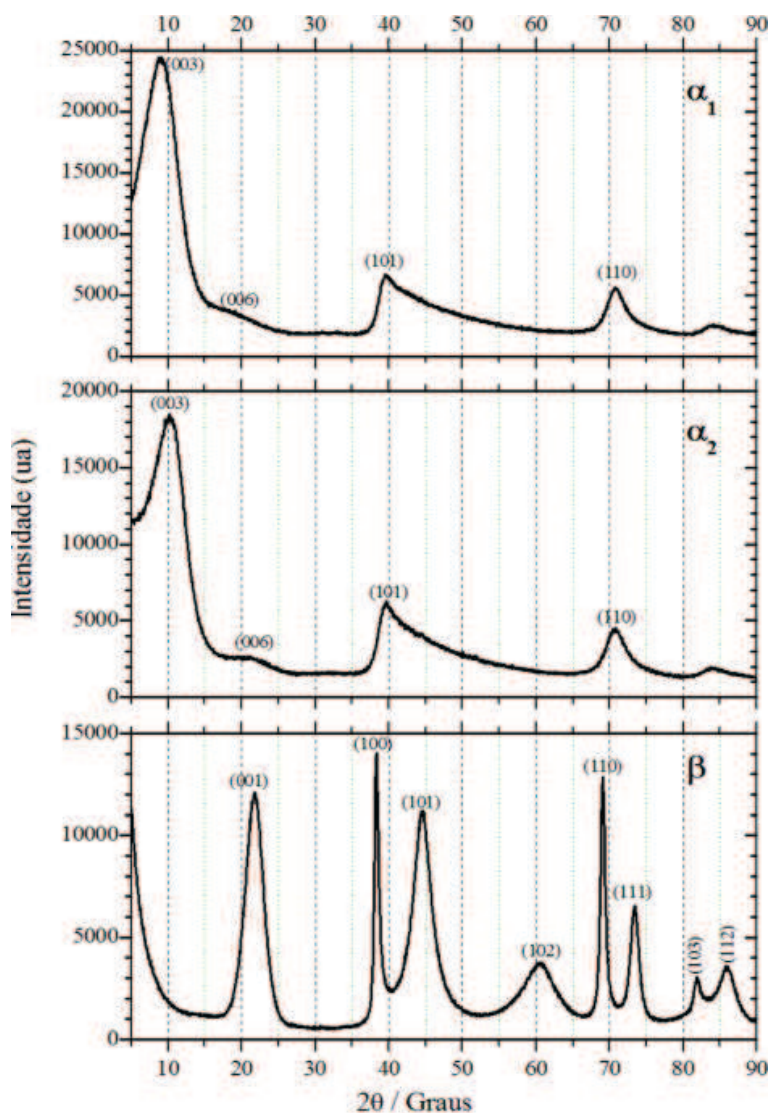


Figura 11. Difração de raios x das fases α_1 , α_2 e β -Ni(OH)₂ na forma do pó.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A morfologia dos polimorfos alfa e beta-Ni(OH)₂ foram investigadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura. As amostras coloidais foram dispersas em isopropanol e depositadas em substrato de cristal de silício. Após secagem no dessecador com sílica a temperatura ambiente, foram obtidas imagens com magnificação de 1000X. A Figura 12 mostra que os materiais possuem características semelhantes com superfície irregular e tamanhos de partículas variados, formando agregados da ordem de 50 μm de diâmetro. Também é possível observar a presença de partículas menores que 1 μm .

Nas medidas de EDS é possível estimar a composição dos polimorfos (Tabela 3), as quantidades elementares em percentagem de massa (m%), estão

de acordo com as técnicas apresentadas. Elementos como, C e O em grande quantidade, pelo próprio processo de síntese com precursores como butanol e glicerol, ou também proveniente do ar.

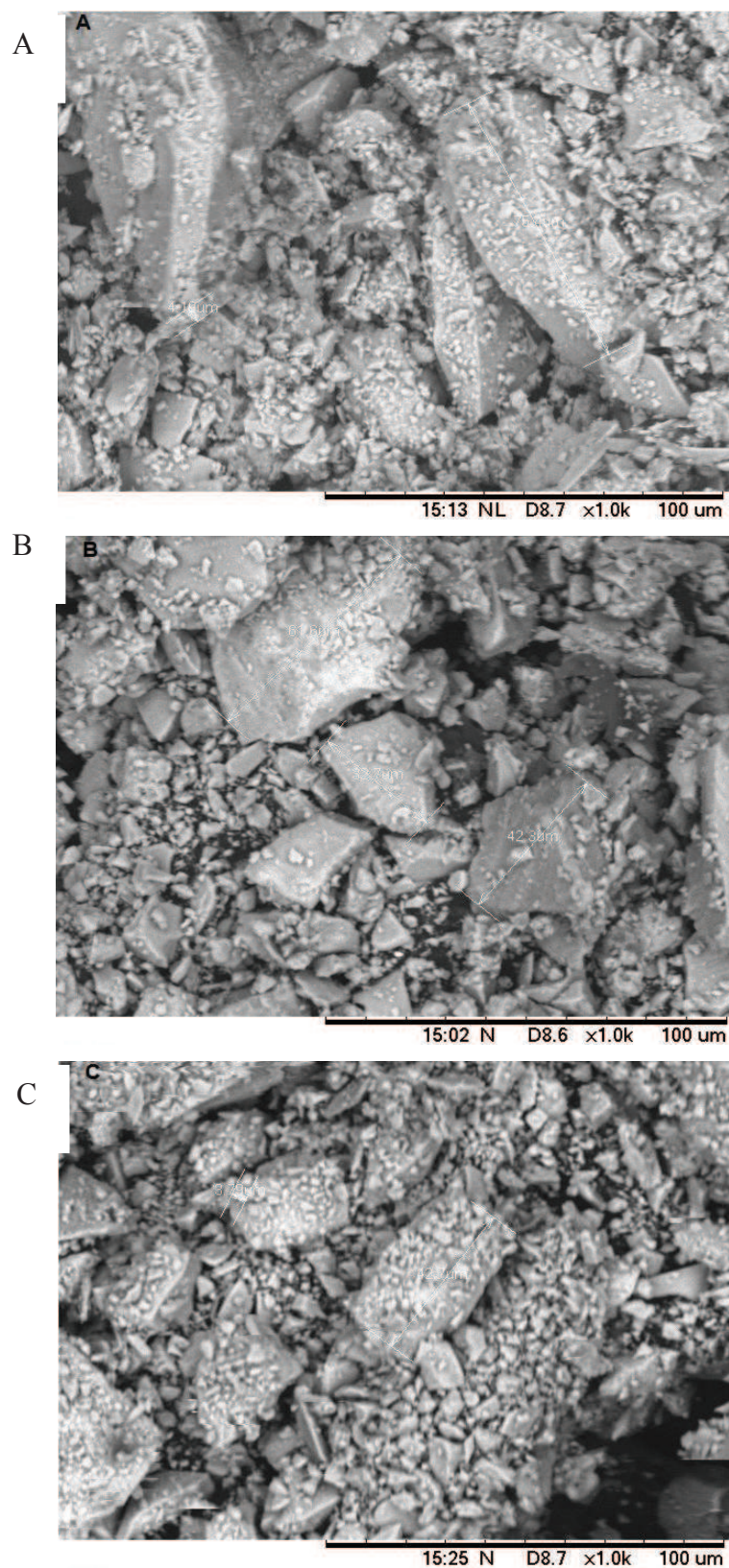


Figura 12. SEM imagens a) $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, b) $\alpha_1\text{-Ni(OH)}_2$ e c) $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$.

3.4 Composição Estimada por (EDS / TG / EAA)

Para determinar a composição estimada dos polimorfos preparados foi realizada análise química elementar por espectrometria de absorção atômica (EAA), energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TG). Para as medidas de EAA uma curva analítica foi obtida a partir de soluções diluídas (4, 6, 8 e 10 ppm) preparadas a partir de uma solução padrão de Ni (1000 ppm). Os polimorfos sole gel de hidróxido de níquel foi digerido em HNO₃ (10 %) a quente (50 °C), como branco foi utilizado água ultrapura.

A Tabela 3 mostra que a fase β apresenta valores de porcentagem de níquel coerentes para as três técnicas utilizadas. Porém, os valores de EAA tem maior exatidão, por terem sido calculados a partir de uma curva analítica. Enquanto os cálculos para as fases α_1 Ni e α_2 Ni, apresentam discrepância nas relações de massa, quando comparado aos dados das três técnicas (EAA /EDS/TG). Isso pode estar relacionado ao processo de síntese que envolve o uso de glicerol em sua composição.

Os dados obtidos das curvas de TG apresentam valores em porcentagem em massa de Ni maiores pelo fato do material final poder conter resíduos. Enquanto que, os dados de EDS, que estima a % em massa de níquel, tendo a medida sido realizada em média de cinco pontos na superfície dos polimorfos, é uma técnica semi quantitativa, confiável se os materiais forem homogêneos. Comparando com os dados encontrados por EAA e analisando os dados da Tabela 3, foi estimada a composição dos polimorfos.

Tabela 3. Percentagem (%) em massa comparativa de Ni nas amostras de (α_1 Ni, α_2 Ni e β)-Ni(OH)₂ obtidas pelas técnicas de AAS, EDS e TGA, a partir do pó.

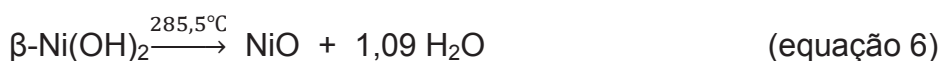
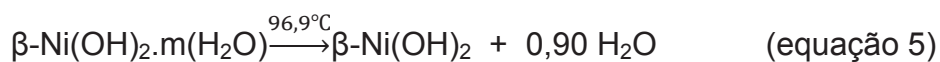
Amostra	Massa / % de Ni			Composição estimada (AAS e TG)
	AAS	EDS	TG/DTA	
α_1	23,91	23,47	30,60	Ni(OH) ₂ 0,12(C ₃ H ₈ O ₃) 3,0H ₂ O
α_2	24,80	32,58	31,98	Ni(OH) ₂ 0,09 (C ₃ H ₈ O ₃) 3,5H ₂ O
β	46,97	47,20	52,00	Ni(OH) ₂ 1,0H ₂ O

3.5 Comportamento Térmico Simultâneo (TG/DTA)

Investigar o comportamento térmico é importante para estudo de novos materiais eletroativos, para identificar a que temperatura os solventes são liberados e em que temperatura o material é estável sem sofrer decomposição ou mudança de fase. Importante também, quando o polimorfos de Ni(OH)₂ são aplicados em baterias, dispositivos eletrocromicos e sensores, eletrocatalise, ou eletrossíntese. Para esta determinação foi utilizado o polimorfo na forma de pó liofilizado, esta não foi submetido a aquecimento prévio, que reflete nas medidas de TG-DTA, sendo que o primeiro evento envolve uma grande perda de massa, atribuída a moléculas de água adsorvida, fracamente ligadas ao sólido.

Pode ser observado na Figura 13. A, que os processos de perda de massa ocorrem nas faixas entre 25-190 °C e 190-400 °C. O primeiro evento de perda de massa com um pico em 96,9 °C corresponde ao pico endotérmico em 98,5°C, como consequência da perda de massa atribuída à eliminação de água adsorvida fracamente ligada ao polimorfo βNi, totalizando uma perda de 14,53% em massa. A perda de massa que ocorre na temperatura máxima de 285,5°C, pico endotérmico em 289,1°C é atribuída a desidratação/desidroxilação, ou seja, água fortemente ligada a estrutura do β-Ni(OH)₂, totalizando uma perda de 17,68%. Esse é o perfil térmico para material β, que aquecido a 100 °C, por 20 minutos antes da medida, não apresenta o primeiro evento, atribuído à água adsorvida, ocorrendo apenas um evento. A decomposição do β-Ni(OH)₂ está de acordo com a literatura [40].

Para estimar a decomposição do β-Ni(OH)₂, até a formação do NiO, foi calculado as quantidades em mols a partir das equações 5 e 6.

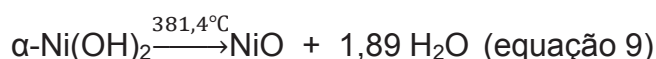
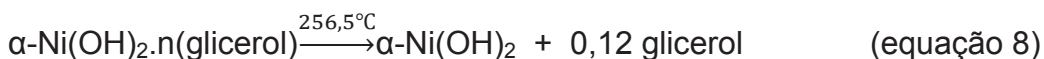
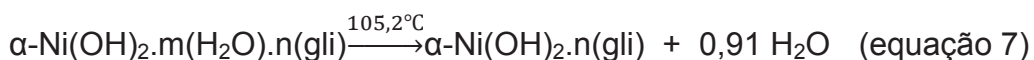


Para a fase α₁Ni pode ser observado na Figura 13.B, três eventos principais de perda de massa nas faixas entre 25 –180 °C), 180 - 310 °C e 310-420 °C, decorrentes da saída de água e solventes. O primeiro evento de perda de massa com um pico de temperatura em 105,2 °C, correspondente ao pico endotérmico em 108,5 °C, é devido a perda de massa atribuída a eliminação de água fracamente adsorvida, totalizando uma perda de 16,38 % em massa. A segunda perda de massa ocorre com pico de temperatura em 256,5 °C, pico

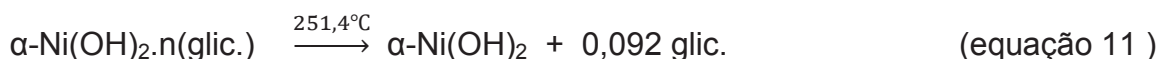
endotérmico em 238 °C, é atribuída à saída do glicerol, C₃H₈O₃ [16], totalizando uma perda de 10,62%. O terceiro evento ocorre com pico de temperatura em 381,4 °C, pico endotérmico (376,5 °C) atribuído à desidratação/desidroxilação ou decomposição do polimorfo, ou seja, água fortemente ligada a estrutura do α-Ni(OH)₂, com uma perda de 33,93%. Totalizando uma perda de massa de 60,9%.

Esse é o perfil térmico para polimorfo α₁Ni. Nota-se que a perda de massa de (H₂O) na desidratação/desidroxilação da fase αNi, é maior que a para fase βNi, isso é devido ao fato da fase alfa apresentar estrutura aberta e conter sítios deficientes de hidroxilas, conduzindo a estrutura do α-Ni(OH)₂ a conter carga parcialmente positiva. Esse fato facilita a entrada de água na sua estrutura, assim como alguns ânions, mantendo, portanto o equilíbrio entre as cargas, e a estabilidade da estrutura do polimorfo α₁Ni, em comparação com a fase beta que é menos estável [3, 35, 48, 51, 52].

Abaixo estão mostradas as equações 7, 8 e 9, com o propósito de representar os três eventos principais de perda de massa, levando a formação de NiO.



Para o polimorfo α₂Ni pode ser observado na Figura 13.C que os processos de perda de massa ocorrem nas faixas entre 25 –190 °C, 190– 280 °C e 276- 408 °C, com os três eventos de acordo com observado para α₁Ni. Porém, com o α₂Ni apresentando menor estabilidade térmica em relação ao α₁. Isto é devido ao fato do α₁(sol) possuir maior homogeneidade [16]. Abaixo está representado as equações 10,11,12, para a fórmula não estequiométrica da fase α₂Ni, e os três eventos de perda de massa até a formação do NiO, com total de perda de massa de 59%



Para propor as etapas de decomposição dos polimorfos α_1 e α_2 , não foi considerado a presença de acetato e butanol, espécies que fazem parte da etapa de síntese, e podem estar incorporados na estrutura destes.

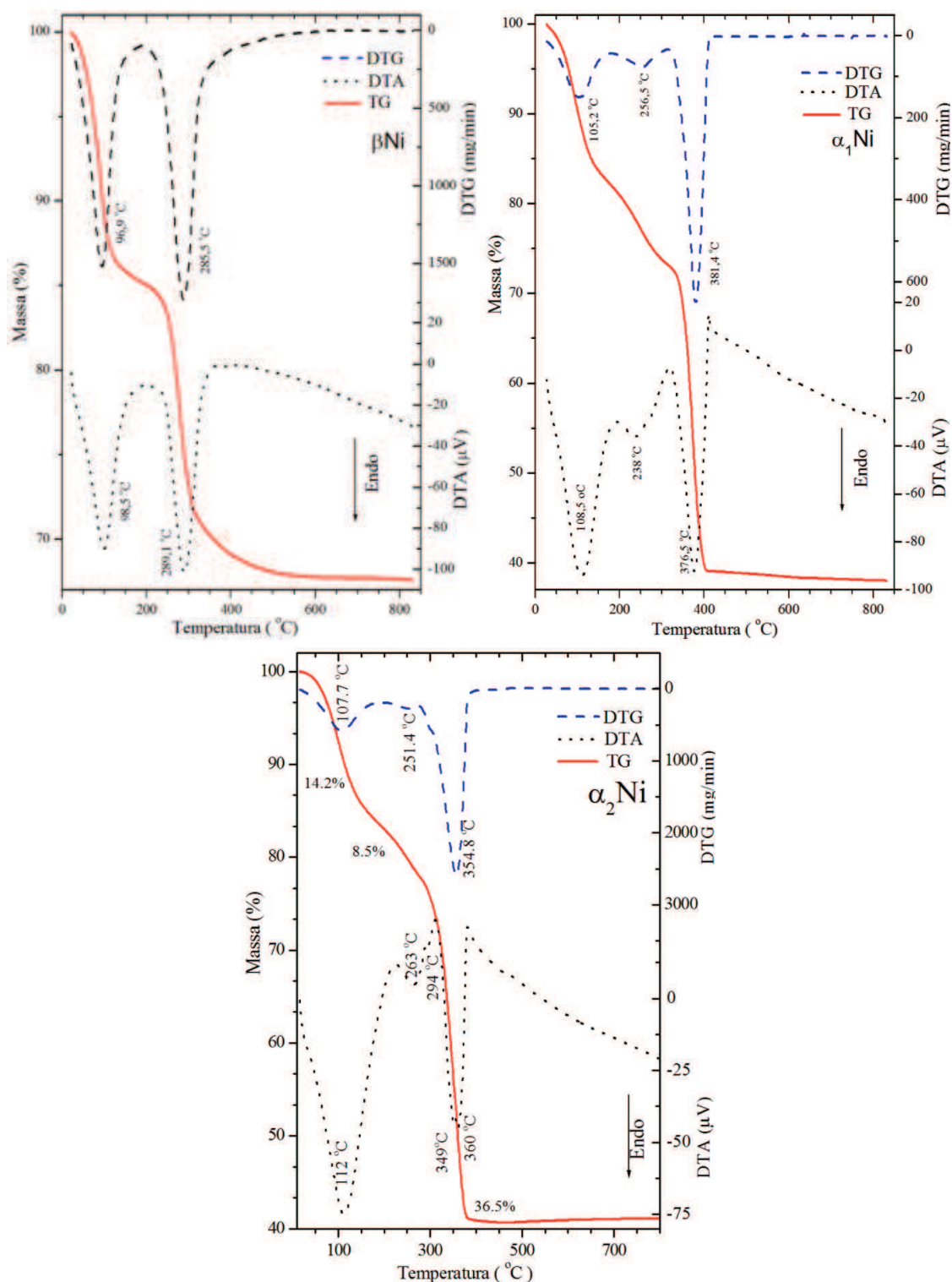


Figura 13. Análise térmica (TG, DTG, DTA) da amostra: a) do pó $\beta\text{-Ni}$ ($m = 69,45\text{mg}$); b) do pó $\alpha_1\text{-Ni}$, ($m = 68,32\text{mg}$); c) do pó $\alpha_2\text{-Ni}$, ($m = 68,32\text{mg}$). Razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, atmosfera dinâmica de N_2 (vazão de gás 150 ml / min.), porta amostra de Pt.

3.6 Espectroscopia Vibracional RAMAN

A partir da espectroscopia Raman é possível diferenciar a fase α -Ni(OH)₂, da fase β -Ni(OH)₂ (Figura 14 e Tabela 4). As principais bandas da fase β -Ni(OH)₂ podem ser encontradas nas regiões de 3583 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico O-H entre as lamelas, essa banda é estreita e intensa, mostrando que essa estrutura é organizada e cristalina, em relação ao α_1 Ni e α_2 Ni. Outras bandas características da fase beta podem ser destacadas em 313 e 448 cm⁻¹, referente à vibração Ni-OH e ao estiramento Ni-O respectivamente, mostrando que há defeitos estruturais, pelo fato da estrutura do β -Ni(OH)₂ estar com ausência de hidrogênio [32,54].

O espectro Raman para fase α -Ni(OH)₂, com bandas em alta frequência 3667 e 3660 cm⁻¹, devido ao estiramento O-H formado por ligações de hidrogênio, com bandas mais largas e com menor intensidade, por ânions e outras moléculas ocupando o espaço interlamelar, motivo pelo qual ocorre o aumento no espaço interlamelar mostrado no DRX. Em baixas frequências a banda alargada do α_2 Ni, em 458 cm⁻¹ é característica do α -Ni(OH)₂, e corresponde ao estiramento Ni-OH.

Tabela 4. Picos RAMAN típicos dos polimorfos de Ni(OH)₂, $\lambda_{(exc)} = 514$ nm (laser verde).

α_1 Ni	α_2 Ni	β	Assimétrico
2960 e 2870 cm ⁻¹	2960 e 2870 cm ⁻¹	---	ν CH ₃ (glic)
2926 e 2858 cm ⁻¹	2926 e 2858 cm ⁻¹	---	ν CH ₂ (glic)
1460 cm ⁻¹	1460 cm ⁻¹	---	δ COO ⁻
1064 cm ⁻¹	1064 cm ⁻¹	---	ν C-O
---	458 cm ⁻¹	313 cm ⁻¹	ν Ni-OH
---	---	448 cm ⁻¹	ν Ni-O
1630 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹	---	ν C=O
3667 cm ⁻¹	3660 cm ⁻¹	3583 cm ⁻¹	ν O-H

Modos vibracionais, ν : Estiramento and δ : deformação; glic: glicerina.

Para o $\alpha_1\text{Ni}$, não foi possível visualizar essa banda pelo fato de ter aparecido uma banda bem largada sobrepondo-a, isso se deve-se a um efeito de fluorescência. As outras bandas que aparecem entre 500 e 3000 cm^{-1} , estão relacionadas com o processo de síntese tanto do sol quanto do gel, dos íons acetato ou glicerina, intercalados ou adsorvidos na matriz estrutural do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Confirmada pela presença de bandas típicas como: estiramento ($\nu\text{C=O}$) em 1630 cm^{-1} , vibração (δCOO^-) em 1460 cm^{-1} , estiramento ($\nu\text{C-O}$) do poliol em 1064 cm^{-1} , deformação simétrica do grupo (νCH_2) 2926 e 2858 cm^{-1} , deformação angular simétrica do (νCH_3), que também pode estar presente nas regiões entre 2960 e 2870 cm^{-1} . Indicando que existe uma forte interação dos ânions e da glicerina com alfa- Ni(OH)_2 impedindo a sua remoção completa, mesmo após vários passos de lavagem com água ultrapura.

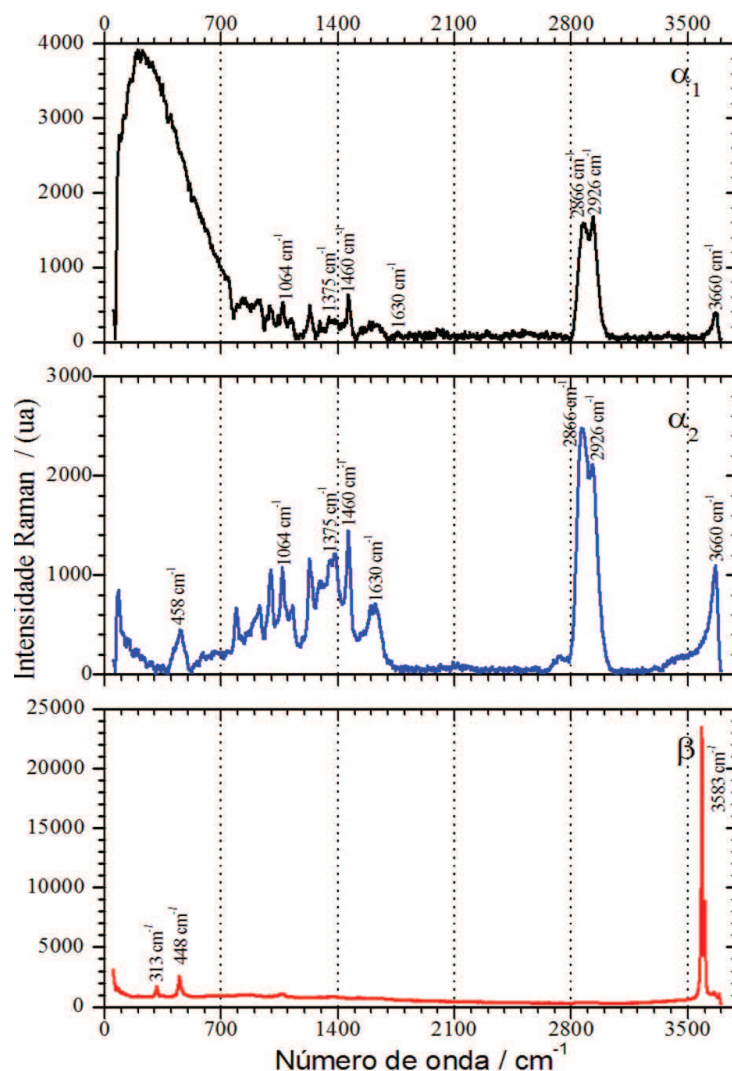


Figura 14. Espectro RAMAN das fases $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ de 200 a 3800 cm^{-1} , $\lambda = 514 \text{ nm}$, laser verde.

3.7 Comportamento Eletroquímico (VC)

A cinética e a termodinâmica de transferência de elétrons envolvendo os processos redox α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH e β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH têm sido extensivamente estudados [37-41]. Geralmente, os materiais na forma da fase α -Ni(OH)₂ são rapidamente convertidos para β -Ni(OH)₂ em meio alcalino. No entanto, não há uma teoria plausível e consistente que comprove a variação estrutural da fase α -Ni(OH)₂ [16,17] causada por ânions e moléculas de água intercaladas na sua estrutura, que após ciclagens saem da estrutura α , convertendo na fase β Ni.

Recentemente, Rocha et al. [16,17] mostrou que nanopartículas α -Ni(OH)₂ são estabilizadas por tratamento térmico a 240 °C, mantendo a capacidade de carga até 200 ciclos redox em solução 1,0 M de KOH. No entanto, no presente estudo as suspensões do α -Ni(OH)₂ depositados na superfície do eletrodo de platina demonstraram boa estabilidade e reversibilidade eletroquímica. Além disso, foi estudada a influência do eletrólito suporte, em relação ao tamanho do cátion (Li⁺, Na⁺ e K⁺) da base em relação às propriedades de envelhecimento e reversibilidade eletroquímica, que ainda não estão totalmente esclarecidas.

Neste sentido, o comportamento eletroquímico de α_1 Ni, α_2 Ni e β -Ni(OH)₂, depositado pelo método drop casting na superfície dos eletrodos de disco de platina, foi estudado por voltametria cíclica, com ciclagens sucessivas, e com velocidade de varredura de 20 mV/s. A série de voltamogramas (CVs) mostrando do 81º ao 100º ciclos sucessivos de Pt modificada com β -Ni(OH)₂ como uma função dos cátion (Na⁺, K⁺) e 100 ciclos sucessivos para o Li⁺, ambos mostrados nas Figuras 15 (A, B e C).

Nota-se que com os três eletrólitos suporte ocorrem o processo redox convencional (Ni⁺²/Ni⁺³), desde o primeiro ciclo, com os eletrólitos suporte contendo cátion Li⁺ e K⁺ aparecendo um par de picos de menor intensidade acoplado, em torno de 500 mV para onda anódica, e 400 mV para onda catódica, o que pode ser um indicativo dos íons níquel serem encontrados em dois ambientes químicos diferentes. Estas ondas são mais claramente expostas para o β Ni com LiOH e KOH, mas ausentes no eletrólito NaOH. Neste sentido, os perfis dos voltamogramas cíclicos (VCs) podem estar fortemente influenciados pela maior espessura dos filmes nanoestruturados de β -Ni(OH)₂ com o eletrólito (Li⁺ e K⁺) Figura 15 (A e C), refletindo em ondas anódicas e catódicas alargadas, com

potenciais deslocados para regiões mais positivas, e com maior intensidade de corrente. Para o eletrólito NaOH, como mostrado na Figura 15B o eletrodo modificado provavelmente deve apresentar filmes mais finos e homogêneos, justificando assim o aparecimento de picos redox mais agudos.

No entanto de acordo com o que foi discutido, E_{pa} , E_{pc} e ΔE_p , VCs da Figura 15 (A, B e C), foram pouco influenciados pelos cátions do eletrólito como era esperado, pelo fato da estrutura β -Ni(OH)₂ ser compactada e organizada (Tabela 5). Esta parece ser uma boa justificativa de que durante o processo de carga/descarga, o carregamento (oxidação) com a saída do hidrogênio que é compensada pela intercalação do íon OH⁻ processo preferencialmente difusional [122-125], equação 13, não promovendo intercalação desintercalação dos cátions (Li⁺, Na⁺, K⁺) com eficiência, como ocorre para fase alfa-hidróxido de níquel.



No entanto quando ocorrem ciclagens sucessivas ha um aumento da corrente I_{pa} e I_{pc} até 20º ciclos, assim como o pico anódico desloca para regiões negativas., sendo consistente com a difusão do eletrólito na estrutura do filme de hidróxido de níquel, favorecendo a ativação e um aumento do número de sítios redox, diminuindo a resistência elétrica. Essas mudanças foram mais significativas para o KOH onde E_{pa} passou de 450 mV nos primeiros ciclos para 396 mV no 100º ciclo, enquanto E_{pc} deslocou de 270 para 285 mV. Além disso, a reversibilidade eletroquímica foi maximizada para Na⁺, com pico anódico (E_{pa} = 382 mV) e o pico catódico (E_{pc} = 319 mV) com intensidade e largura similar com $Q_{pa}/Q_{pc} = 1,02$.

O perfil do VCs com K⁺ também exibiu boa reversibilidade eletroquímica, mas foram menos simétricos. No entanto, o ΔE_p foi de 102 mV para o Li⁺ 111 mV para o K⁺, e 63 mV para o Na⁺, sendo que a literatura relata valores maiores de variação de pico anódico e catódico, provavelmente devido a maior organização estrutural contribuído pelo Na⁺, do que pelo K⁺ [122,126,129]. Por exemplo, Yuan et al. [49] sintetizaram β -Ni(OH)_{2-x} não estequiométrico exibindo E_{pc} = 282 mV e E_{pa} = 551 mV, ΔE_p = 269 mV, enquanto que Li et al. [52] preparou uma mistura de β e α -Ni(OH)₂, com E_{pc} = 317 mV, E_{pa} = 547 mV e ΔE_p = 230 mV. Da mesma forma, Wang et al. [132] mostrou uma fase β -Ni(OH)₂, com picos redox em E_{pa} = 412 mV e E_{pc} = 158 mV, e ΔE_p = 258 mV. Resultados semelhantes foram relatados por Kiani et al. [14] para nanopartículas de β -Ni(OH)₂, com E_{pc} = 222

mV, $E_{pa} = 408$ mV e um $\Delta E_p = 186$ mV. No entanto, este valor é ainda alto comparado aos resultados mostrados na Figura 15 e Tabela 5.

Para os VCs das fases α_1 e α_2 -Ni(OH)₂, foi mostrado o 100 ciclos redox para o eletrólito suporte (Li⁺), para os outros eletrólitos foi mostrado os ciclos do 81° ao 100° ciclo. Esses voltamogramas foram organizados dessa maneira pelo fato de todos os materiais apresentarem nas primeiras ciclagens o aparecimento de uma segunda onda anódica, em torno de 450 mV, após a oxidação do α -Ni^{II}/ γ -Ni^{III}, consequência da eletrooxidação catalítica da glicerina pelo γ -Ni^{III}OOH.

Após 30 ciclos, a glicerina é totalmente removida da matriz α -Ni(OH)₂ como mostrado nos VCs da Figura 15, para o α_1 Ni e α_2 Ni. Neste sentido para confirmar o segundo pico anódico acoplado ao sistema, referente a eletrooxidação da glicerina tanto para o α_1 Ni quanto para o α_2 Ni, foi construído uma série de voltamogramas Figura 16 com adições de glicerina 5 % ao α_2 Ni em meio KOH 1M após o 10° ciclo, mostrando que a glicerina pode ser eletrooxidada pelos polimorfos alfa-Ni(OH)₂. Outro fato curioso é a regeneração da fase α -Ni(OH)₂, mesmo após ter oxidado o poliálcool.

A literatura mostra em trabalhos recentes de Razmin et al. [133], o desenvolvimento de eletrodos de carbono vítreo modificado com Ni(OH)₂ aplicados na determinação de glicerol em biodiesel com a eletrooxidação de glicerol em potenciais anódicos (630mV). M. Simões et al. [22] desenvolveu eletrodo de Pd/Au-C, Pd/Au-C e Pd/NiO-C, para aplicar em células combustível, no processo de eletrooxidação do glicerol, obtém resultados satisfatórios da eletrooxidação do glicerol ocorrendo em potenciais anódicos entre 400 – 700 mV, próximos aos observados neste trabalho.

Independente de o glicerol estar na estrutura do hidróxido de níquel, que após ciclagens é removido, mostrado nos VCs do α_1 e α_2 -Ni(OH)₂, exibindo perfis de picos anódicos e catódicos bastante semelhantes, como exemplo para o α_2 Ni em NaOH, 378 e 300 mV respectivamente. Comparado ao α_1 Ni, exceto em KOH que deslocou para 275 mV, e curiosamente a carga sobre o pico catódico parece menor do que sobre o pico anódico, com isso a reversibilidade é menos pronunciada, comparado ao LiOH, e NaOH. Tanto a carga quanto a descarga tem valores semelhantes, o que indica que o hidróxido de níquel é completamente regenerado no fim do ciclo catódico, da Figura 15 para o α_2 -Ni(OH)₂.

Na verdade, $\alpha_1\text{Ni}$ e $\alpha_2\text{Ni}$, não exibem nenhuma segunda onda anódica nos VCs da Figura 15, conforme esperado para os materiais mais homogêneos do que para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a nível microscópico. Além disso, o $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, apresenta os menores valores de ΔE_p entre (70-90 mV), Tabela 5, com perfis de picos mais agudos, sugerindo maior condutividade, e rápida transferência de elétrons nos processos [37-41]. Portanto, o perfil voltamétrico foi quase invariável ao número de ciclos redox, indicando claramente a maior reversibilidade e estabilidade do $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$ (Figuras 15) para os diferentes eletrólitos, lembrando que esses resultados são levados em conta à partir das ciclagens onde a glicerina não sofre mais oxidação, ou que foi extraída da matriz hidróxido de níquel.

As quantidades de carga anódica e catódica (Q) foram estimadas pela integração dos picos anódicos e catódicos relativo ao 100º ciclo, em função do cátion alcalino Tabela 5. Em todos os casos a carga (Q) aumentou pelo fato de ocorrer a difusão do eletrólito na estrutura do filme de hidróxido de níquel, favorecendo a ativação, e aumentando o número de sítios redox para o $\alpha_1\text{Ni}$ e $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$.

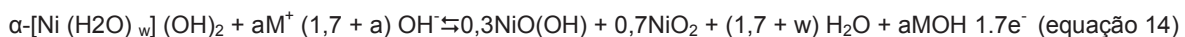
Geralmente um comportamento diferente é esperado para o polimorfo beta, mas um comportamento semelhante foi observado. A hipótese é consequência da presença de uma quantidade significativa de fase alfa-hidróxido de níquel no material, como se pode deduzir a partir do par de picos relativamente estreita e intenso dos materiais $E_{pa} = 0,4$ e $E_{pc} = 0,3$ V. Outro ponto importante a ressaltar é a maior reversibilidade da fase $\alpha_2\text{Ni}$, com os menores valores do quociente entre as cargas (Q_a/Q_c), e também para a fase βNi , principalmente com o uso do eletrólito NaOH [26,27].

O mecanismo de oxidação da fase $\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\gamma\text{-Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ vem extensivamente estudado, utilizando técnicas eletroquímicas como microbalança de cristal de quartzo, para elucidar a dinâmica associada aos processos redox. Cheek and O'Grady [26, 27, 120] propõe que a massa atômica e o raio iônico dos eletrólitos (K^+ , Na^+ , Li^+), são os parâmetros mais importantes a serem considerados, que influenciam, ao invés do grau de hidratação do metal alcalino equação 14.

Essa hipótese é consistente com o comportamento eletroquímico mostrado para $\alpha_2\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ (Figura 15.A), para Li^+ os melhores resultados. Córdoba de

Torresi et al. e Varela et. al. [29,32,128-130], salientam a importância do grau de hidratação do cátion alcalino como o principal fator (equação 15).

Portanto, as melhores propriedades eletroquímicas, como (ΔE_p , Q_a / Q_c) do hidróxido de níquel deveriam ser observadas em solução de KOH, pois os íon K^+ é solvatado por um menor número de moléculas de água, comparado ao (Na^+ , Li^+).



Nesta dinâmica para entender melhor as transformações que estão ocorrendo nos eletrodos modificados durante os processos redox, os materiais α_1 , α_2 e $\beta-Ni^{II}(OH)_2$ foram comparados após o 100º ciclo de carga/descarga em solução 1,0 M de LiOH, KOH e NaOH (Figuras 15.A, B, C e Tabela 5). É fácil de observar que os eletrodos modificados com $\alpha_2-Ni^{II}(OH)_2$ exibem VCs com pico de oxidação mais agudos, atribuído ao processo $\alpha-Ni^{II}(OH)_2 / \gamma Ni^{III}OOH$, ao passo que o eletrodo modificado com α_1Ni tem um perfil alargado, que pode ser uma combinação ou uma mistura da fase α_2Ni e βNi , ou seja uma fase intermediária.

Desta maneira foi possível estimar pelos VCs em eletrólito suporte KOH, as quantidades relativas do polimorfo alfa e beta com base nas contribuições das espécies pela convolução dos respectivos voltamogramas (Figura 17, KOH, linha verde). Isto é uma forte indicação de que materiais nanoestruturados hidróxido de níquel podem ser obtidos como uma mistura de fases α e $\beta-Ni$, cujas propriedades são denominados pela alta atividade eletroquímica. Neste sentido o α_1Ni pode ser considerado como uma fase mista.

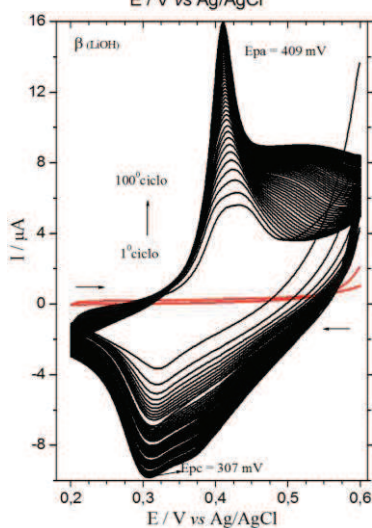
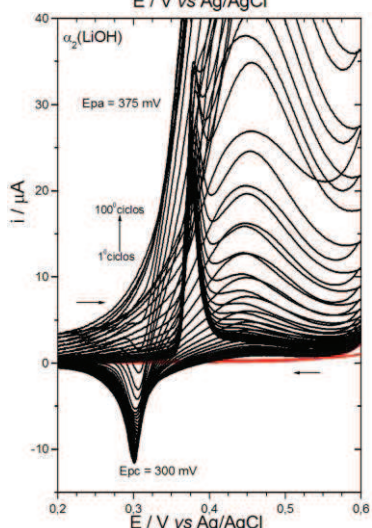
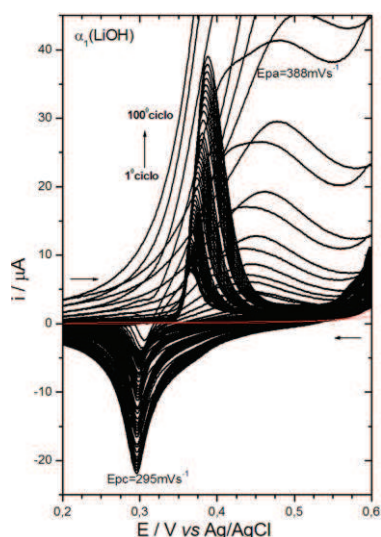
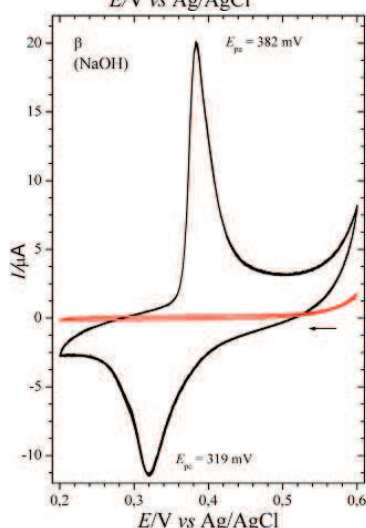
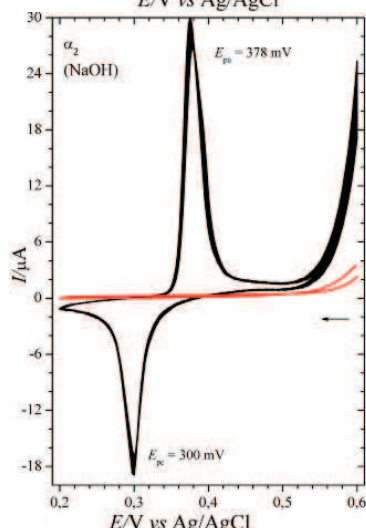
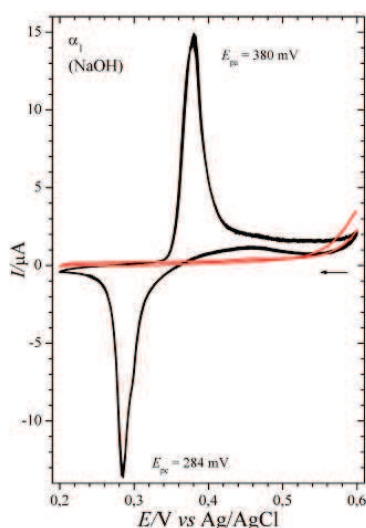
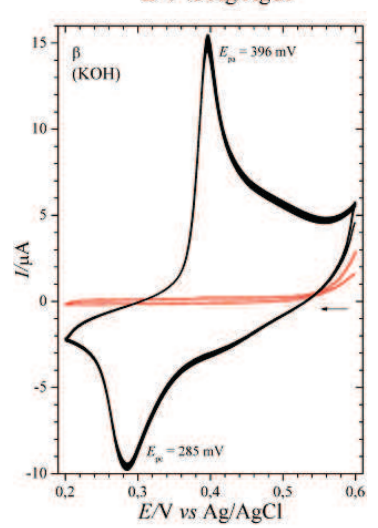
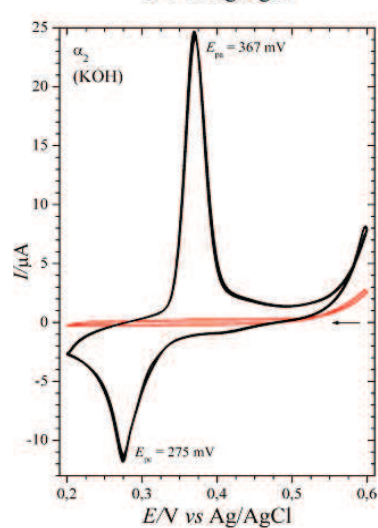
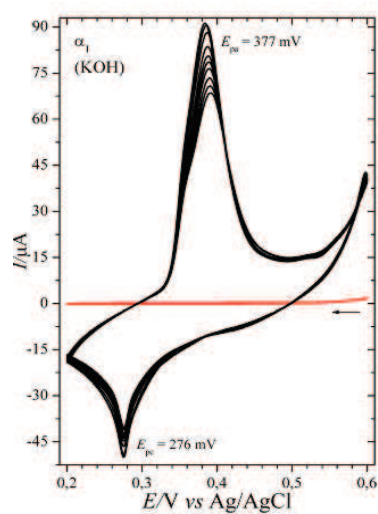
A) LiOH (1 mol/L)**B) NaOH (1 mol/L)****C) KOH (1 mol/L)**

Figura 15. Vc do eletrodo de trabalho Pt modificado com os diferentes polímeros (α_1 , α_2 , β) nos respectivos eletrólitos suportes (1 mol/L): (a) LiOH, (b) NaOH e (c) KOH. Velocidade de varredura 20mVs^{-1} . A linha vermelha indica o eletrodo de Pt sem modificação, com o material eletroativo em forma de gel.

Tabela 5. Pico anódico (E_{pa}), catódico (E_{pc}) e variação de potenciais ΔE_p do eletrodo de Pt modificado com $Ni(OH)_2$ (fig. 10). Quantidade de carga associada ao processo anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) e razão entre as cargas Q_{pa} / Q_{pc} .

Ni(OH) ₂ amostras	Eletrólito suporte (1.0 M)	Potencial de Pico (100º ciclo- mV)			Carga (100º - µC)		
		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	Q_{pa}	Q_{pc}	Q_{pa}/Q_{pc}
$\alpha_1 Ni$	LiOH	388	295	93	32,1	13,32	2,41
	NaOH	380	284	96	16	22	2,13
	KOH	377	276	101	86,8	25,1	3,46
$\alpha_2 Ni$	LiOH	375	300	75	29,34	21,43	1,37
	NaOH	378	300	78	46	34	1,35
	KOH	367	275	92	41,0	26	1,58
βNi	LiOH	409	307	102	24,9	19,25	1,30
	NaOH	382	319	63	4,17	4,1	1,02
	KOH	396	285	111	22,0	14,90	1,48

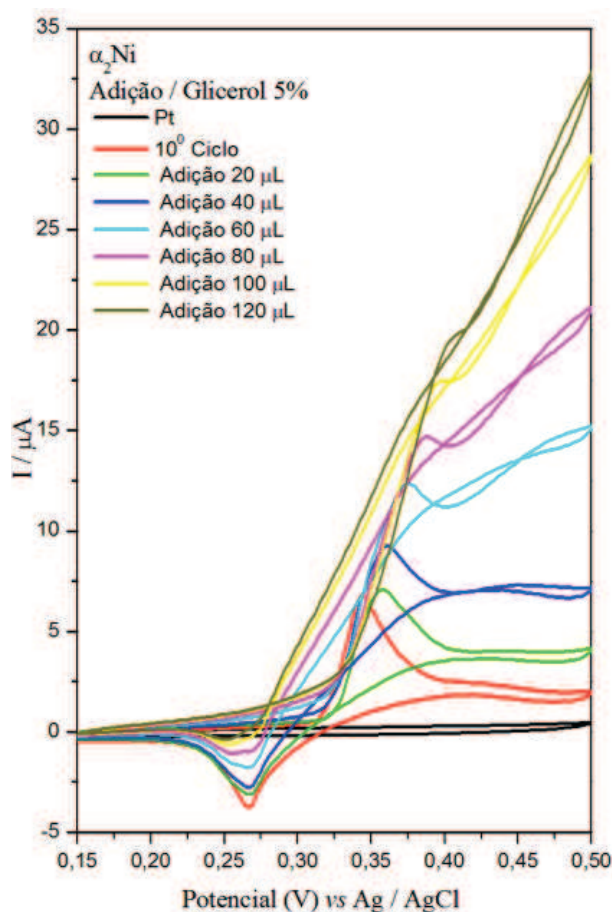


Figura 16. VCs do $\alpha_2 \cdot Ni(OH)_2$ com adições de glicerol 5 % a partir do 10º ciclo de (20 a 120 µL), em eletrólito suporte de NaOH 1M, com $v= 20$ mV/s.

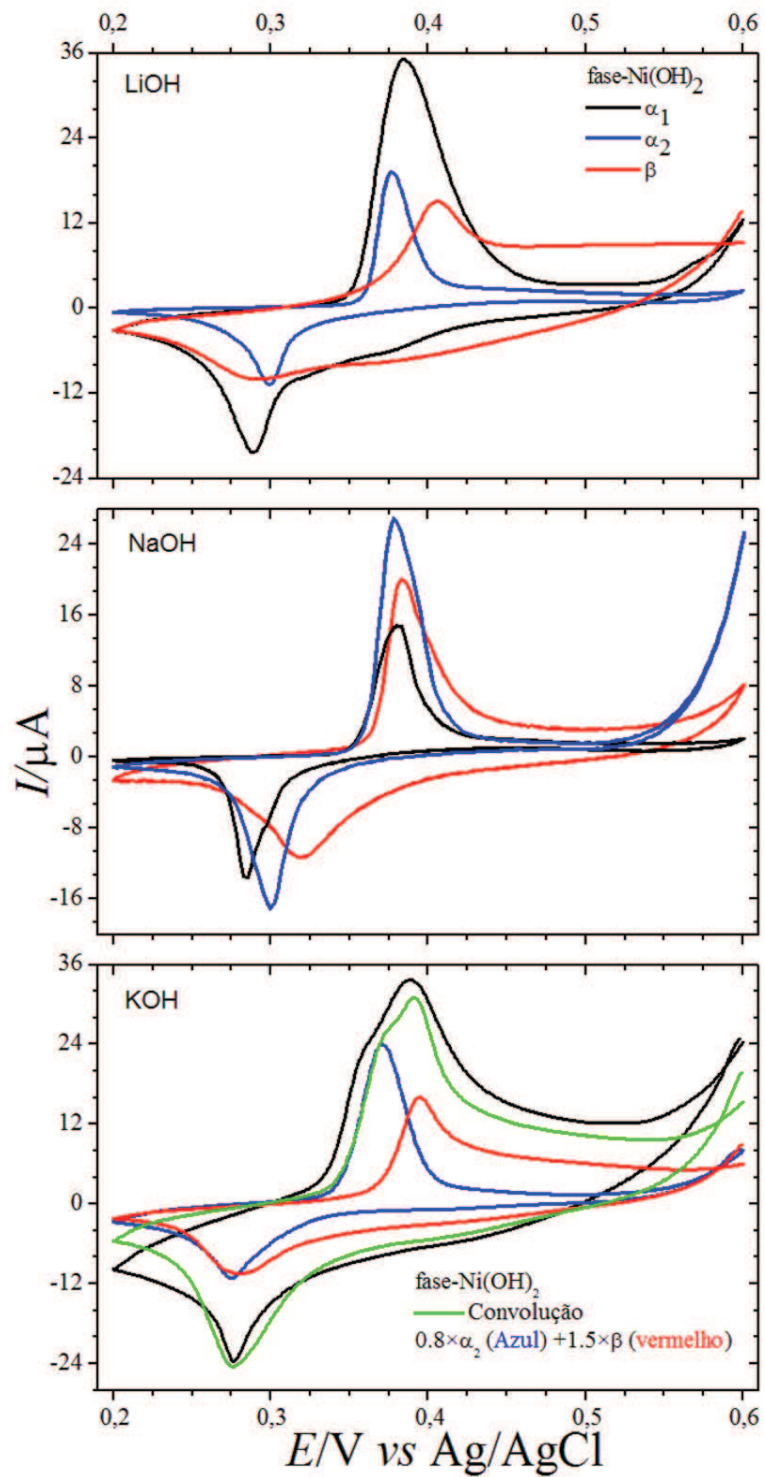


Figura 17. VCs comparativos (100° ciclo) para a Pt modificada com $\alpha_1\text{Ni}$, $\alpha_2\text{Ni}$ e βNi , nos respectivos eletrólitos suporte (1M - LiOH, NaOH, KOH). Convolução dos voltamogramas mostrada na linha verde para o eletrólito KOH.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nota-se que, os resultados comparativos de voltametria cíclica dos materiais eletroativos ($\alpha_1\text{Ni}$, $\alpha_2\text{Ni}$, βNi) foram satisfatórios comparados com a literatura. Dados de Raman, DRX, termogravimetria deixam evidente a identificação das fases dos polimorfos. Outro ponto satisfatório, não há necessidade de tratamento térmico como descreve a literatura, para estabilizar as fases do hidróxido de níquel.

Outro ponto a se destacar, é a fase $\alpha_1\text{Ni}$ sendo intermediária. A fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e fase alfa2, havendo contribuição da fase alfa nas voltametrias, o qual não foi possível observar nas reflexões em 2θ característicos de fase alfa nos difratogramas de raios X. Nota-se também pelos resultados de carga e descarga, uma variação de pico anódico e catódico, mostrando que os melhores resultados foram com o uso do eletrólito LiOH e NaOH, e por fim KOH, respectivamente.

Em termos de aplicação o $\alpha_1\text{Ni}$ e o $\alpha_2\text{Ni}$, possuem perspectivas futuras. Na eletrocatalise de poliálcoois, principalmente para eletrooxidar glicerol em potenciais anódicos abaixo de 500 mV, e regenerar novamente a fase $\gamma\text{-Ni(OOH)}$ oxidada, a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ mostrado na Figura 16.

A fase βNi pelos resultados satisfatórios observados de voltametria cíclica demonstra ter características eletroquímicas diferentes do que se observa para esta fase de hidróxido de níquel, na literatura, ou seja, possui semelhança a fase alfa, fato não observado nos resultados de difração de raios X, a partir dos índices de Miller (hkl).

CAPÍTULO 4

4 Materiais Mistos Eletroativos - MME

As argilas Argel e Volclay compreendem um grupo de argilominerais chamado esmectita, que se encontra muito bem caracterizado [64,65,134]. Porém com o propósito de comparar e entender o comportamento estrutural, morfológico e térmico, foi realizado a caracterização dos argilominerais utilizados neste trabalho. Para tanto, fizemos uso de diferentes técnicas como: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva de elétrons (EDS), análise térmica simultânea (TG/DTA). A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para os eletrodos modificados com os materiais mistos eletroativos, MME.

Outro objetivo foi comparar os materiais de partida e os MME, ou seja, se os polimorfos do Ni(OH)_2 estão estabilizados na superfície das argilas, ou intercalados, ou ambos os casos sem a ocorrência da delaminação das argilas Volclay e Argel, mantendo a estabilidade dos polimorfos nas argilas após ciclagens eletroquímicas sucessivas.

4.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos a partir das amostras na forma de pó, e estão representados pelo *log* da intensidade no eixo y. Esse artifício matemático é utilizado para melhorar a razão da intensidade dos picos de difração dos raios X, em função da alta intensidade do pico 001 [56].

A partir de dados de difração de raios X, pode ser observada a mudança na estrutura da argila em função do aumento no espaçamento interlamelar basal $d(001)$, devido à inserção dos convidados intercalantes, formando materiais mistos eletroativos [15,64-90]. A presença do plano em 2θ , d_{001} , é característico de argilas esmectitas. O processo de intercalação se deve ao fato das argilas esmectitas possuírem cátions trocáveis entre os espaços interlamelares como (Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , K^+), que são facilmente substituídos pela espécie intercalante [70-83].

Rocha et al., quando preparou o compósito alfa- Ni(OH)_2 /bentonita, não constatou aumento do espaçamento interlamelar da argila, mas foi destacado a

presença do plano em 2θ relativo ao d_{003} do α -Ni(OH)₂, demonstrando a interação da argila com o material eletroativo.

As Figuras (18 a 20) ilustram os difratogramas de DRXs característicos para as argilas Argel e Volclay, para os polimorfos α e β -Ni(OH)₂ e para os MME, dados sumarizados nas Tabelas (6, 7 e 8). Para o α_2 Ni destaca-se os índices de Miller (003, 006, 101, 110) indexados de acordo com a ficha catalográfica (JCPDS #38-0715) e comparado com resultados da literatura [3,15,16,17,30,35,48,83] apresentando reflexões em 2θ , e as distâncias basais foram calculadas de acordo com a equação de Bragg ($2d \sin\theta = \lambda$) na Tabela 6. Considerando as equações (16 e 17) e utilizando os índices de Miller para hkl (003) [7], os parâmetros de rede calculados revelam valores de $a = b = 3.47 \text{ \AA}$ e $c/3 = 9.86 \text{ \AA}$, representando a célula unitária, valores característicos da fase alfa, como reportados na literatura [92].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (\text{equação 16})$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{equação 17})$$

A fase alfa-Ni(OH)₂ apresenta estrutura desorganizada, com espécies aniônicas intercaladas, gerando uma estrutura com separação interlamelar de 9,86 Å, discutido no capítulo anterior. Outro fator relevante dos dados de DRX (Figura 18 e Tabela 6), é o deslocamento das reflexões em 2θ (003) para ângulos maiores do α_2 Ni quando hospedado nas argilas, havendo diminuição no espaçamento interlamelar $d(003)$ de 9,86 Å para 8,14 Å para Volclay, e para 8,0 Å para Argel. Nota-se também pelos difratogramas a intensificação da cristalinidade do pico (006) do α_2 Ni quando intercalado nas argilas, neste sentido os dados mostram que mesmo após formação do MME a fase α -Ni(OH)₂ não envelhece para fase beta.

A pequena diminuição no espaçamento interlamelar para α_2 Ni 1,87Å. Na Argel e de 1,72Å na Volclay, assim como o aumento da cristalinidade na reflexão em 2θ (006), pode ser atribuído a saída de glicerol do α_2 Ni quando ocorre a interação com as argilas em meio aquoso. Deste modo, o aparecimento das reflexões 2θ característico do α_2 Ni presente nos MMEs, demonstra que o α_2 -Ni(OH)₂ além de estar intercalado, está quimicamente estável na superfície das argilas.

Para as argilas os difratogramas de raios X (Figura 18), nota-se que há várias fases cristalinas na sua composição, como quartzo (Q), feldspatos (F), Caulinita (K), Ilita (I) que são considerados impurezas, pois não alteram suas reflexões em 2θ , com a modificação química. Nota-se no difratograma o desaparecimento do pico da caulinita, quando adicionado o Ni(OH)_2 .

As reflexões em 2θ , das fases cristalinas $d(001)$ e $d(060)$, identifica como um argilomineral do tipo (2:1), do grupo das esmectitas, com espaçamento interplanar basal $d(001)$, de 12,63 Å Volclay e de 12,55 Å Argel, quando hidratadas. Esse fato foi comprovado por análise térmica, contendo 0,85 mols de água para Volclay e 0,94 mols para Argel. Pois na argila anidra o espaçamento interplanar $d(001)$ é em média de 9,4 Å [15,66,77,78]. A água pode ceder espaço para a entrada dos ME alfa e beta- Ni(OH)_2 , quando as argilas forem intumescidas.

Tabela 6. Distâncias basais do $d_{(001)}$, para os precursores argilas e $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, e respectivos MME.

Amostra	2θ	d (Å)	hkl index
$\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$	10,30	9,86	(003)
	21,75	4,66	(006)
	39,65	2,56	(101)
	70,85	1,43	(110)
Volclay (V)	8,05	12,63	(001)
Argel (A)	8,10	12,55	(001)
<i>MME</i> $\alpha_2\text{Ni-V}$	6,70	15,19	(001) argila
	12,47	8,14	(003)
	20,53	4,94	(006)
<i>MME</i> $\alpha_2\text{Ni-A}$	6,5	15,42	(001) argila
	12,71	7,99	(003)
	20,19	5,03	(006)

Quando ocorre interação do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ nas argilas, as reflexões em 2θ , $d(001)$ deslocam-se para menores valores de 2θ , com isso denota um incremento do espaçamento interlamelar das argilas esmectitas Volclay e Argel (Tabela 6), justificando a intercalação do αNi , de acordo com a literatura [3,15,16,59], preservando a estrutura da argila, sem colapso estrutural após a formação do MME.

Outro ponto que pode demonstrar a intercalação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, é o incremento do d (001) das argilas, sendo em média três vezes maior que o raio iônico do Ni^{+2} (0,78 Å), os valores da $\Delta d(001)$ de 2,87 Å para Argel e de 2,56 Å para Volclay. Embora tenhamos considerado a água intercalada nas argilas [15,65,66,67]. A Figura 18 e Tabela 6 mostram que o incremento do d (001) para o MME $\alpha_2\text{Ni-A}$ é maior, isso porque a composição de cátions trocáveis é maior, estimado pela quantidade maior de íons níquel na fórmula mínima, calculado pelos dados de EDS.

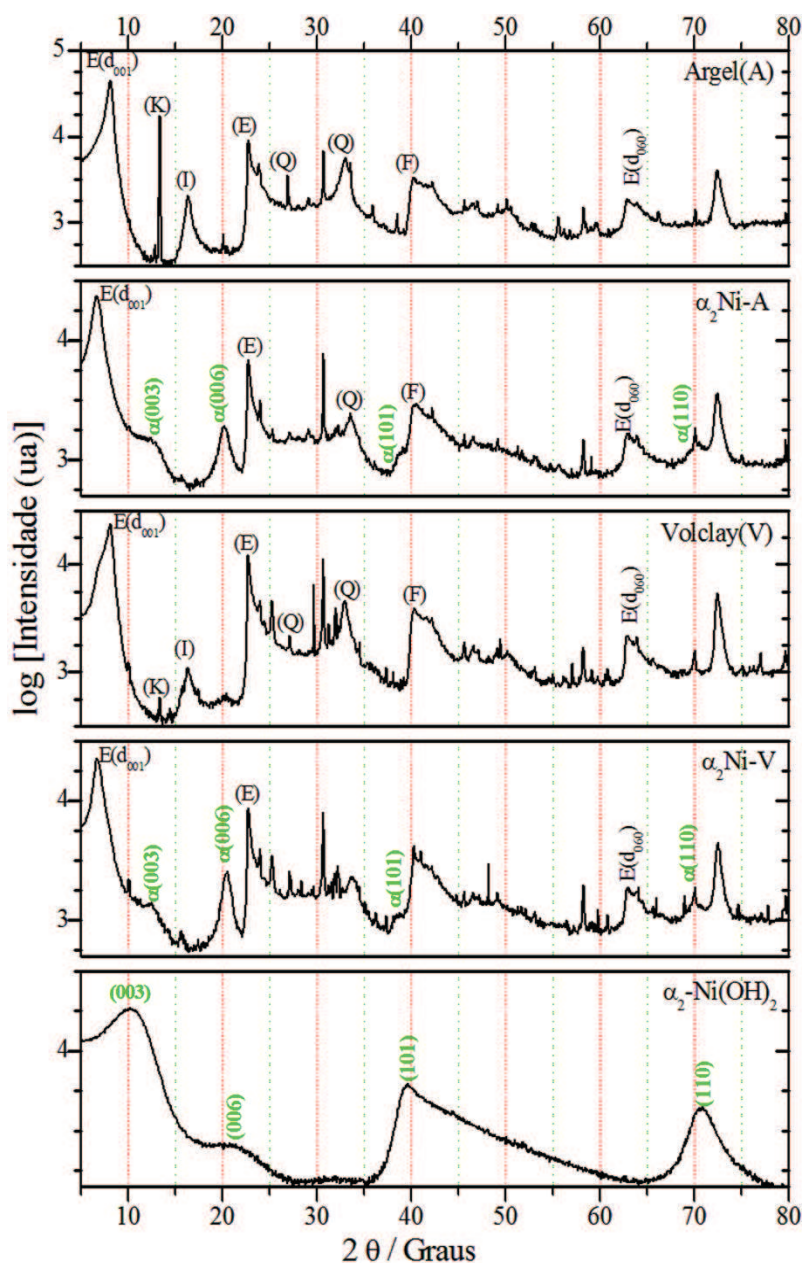


Figura 18. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó: argilas (Argel e Volclay), MMEs ($\alpha_2\text{Ni-A}$ e $\alpha_2\text{Ni-V}$) e $\alpha_2\text{Ni}$.

Para o α_1 -Ni os índices de Miller (003), (006), (101), (110) foram indexados de acordo com a ficha catalográfica (JCPDS # 38-0715) e comparado com resultados da literatura [3,16,20,29,58]. Os difratogramas de raios X apresentam reflexões em 2θ e distâncias basais com o mesmo perfil do α_2 Ni (Figura 19 e Tabela 7). Porém, alguns valores diferindo do α_2 Ni, como o plano em 2θ , relativo ao d(003) de 11,48 Å, indicando haver uma maior quantidade de glicerina estrutural no α_1 Ni. Essa hipótese foi comprovada por dados de TG (Figuras 13) no Capítulo 3. O α_1 Ni contém 0,12 mol de glicerol (10,62 %), enquanto que o α_2 Ni contém 0,092 mol (8,5 %).

Com relação à formação dos MME, não há diferença, comparado ao α_2 Ni estabilizado nas argilas. Houve também diminuição do espaçamento interlamelar basal do α_1 Ni quando estabilizado nas argilas, de 11,48 Å para 8,29 Å no α_1 Ni-V, e para 7,99 Å α_1 Ni-A. Relacionado provavelmente, a saída do glicerol, responsável por estabilizar a fase alfa, não havendo perda de estabilidade química da fase alfa, devido ao fato das argilas desempenharem a função de estabilizadores. Os índices de Miller d(003), d(006), d(110), d(101) estão presentes nos MMEs, mesmo após combinação com as argilas esmectitas, não havendo indícios de picos de difração relativos à fase β Ni.

Tabela 7. Distâncias basais do $d_{(001)}$, para os precursores argilas e α_1 -Ni(OH)₂, e respectivos MME.

Amostra	2θ	d (Å)	hkl index
α_1 -Ni(OH) ₂	8,85	11,48	003
	19,65	5,16	006
	39,25	2,58	101
	70,75	1,43	110
Volclay (V)	8,05	12,63	(001)
Argel (A)	8,10	12,55	(001)
MME α_1 Ni-V	6,85	14,86	(001) argila
	12,27	8,29	(003)
	20,53	4,9	(006)
MME α_1 Ni-A	6,65	15,31	(001) argila
	12,71	7,99	(003)
	20,26	5,01	(006)

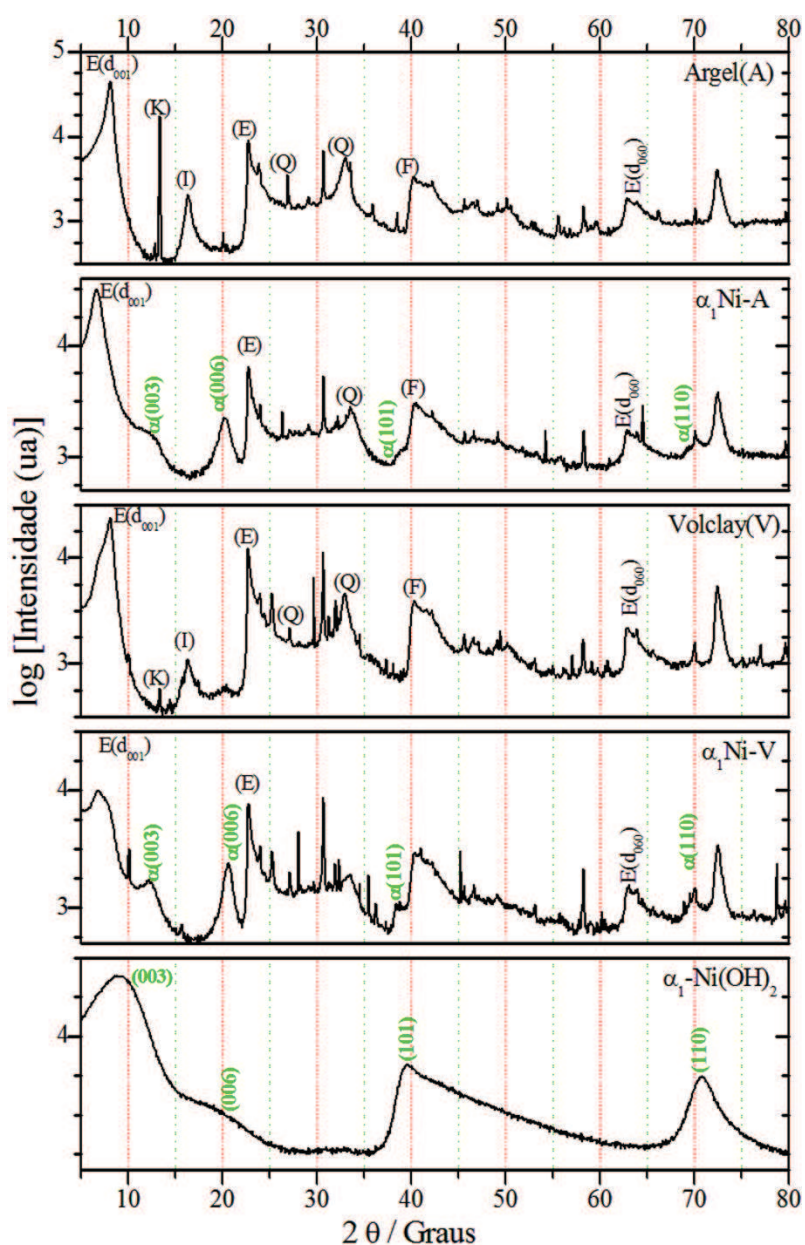


Figura 19. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó: argilas (Argel e Voclay), MMEs (α_1 Ni-A e α_1 Ni-V) e α_1 Ni.

Para fase β -Ni(OH) $_2$ e respectivo MME (Figura 20 e Tabela 8), os valores são compatíveis com a literatura, indexados pelas cartas (JPCDS 14-0117), e artigos [24,47,54]. A fase β -Ni(OH) $_2$ apresenta características diferentes nas reflexões em 2θ da fase alfa, com os índices de Miller (hkl) (001), (100) (101) (102), (110) (111), mais estreitos e intensos, mostrando que a fase β Ni é mais organizada que a fase α , pelo fato de não haver incorporação excessiva de água na estrutura, íons, ou moléculas orgânicas como glicerol, conforme difratogramas capítulo 3 e tabela 2.

Destaca-se que esse fato também ocorre com MMEs β Ni-V, repetindo-se os conceitos dos MME com a fase α_2 Ni e α_1 Ni. As argilas mantendo a estrutura de esmectita d(001), e d(060) após interação com o β Ni, mantidos também os planos de difração do β -Ni(OH)₂. Na formação de todos os MME, nota-se que não há delaminação das argilas, um ponto importante para manutenção da estabilidade eletroquímica dos MME.

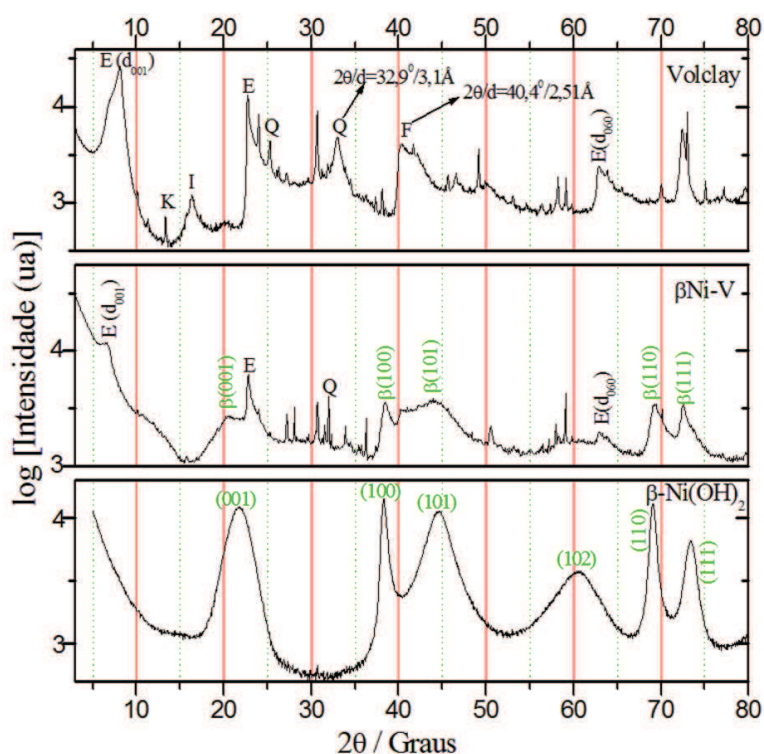


Figura 20. DRX com Luz Synchrotron para os sólidos na forma de pó, argila Volclay, MME (β Ni-V) e β Ni.

Tabela 8. Distâncias basais do $d_{(001)}$, para os precursores argilas e β -Ni(OH)₂, e respectivos MME.

Amostra	2 θ	d (Å)	hkl index
β -Ni(OH) ₂	21,75	4,67	001
	38,30	2,65	100
	44,65	2,27	101
	69,10	1,47	110
Volclay (V)	8,05	12,63	(001)
MME βNi-V	6,63	15,35	(001) Argila
	21	4,83	(001) β Ni
	38,4	2,64	(100)
	44,8	2,12	(101)

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS

A morfologia dos MMEs e precursores foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Com as amostras dispersas em isopropanol e depositadas em substrato de cristal de silício, e secas a temperatura ambiente.

De acordo com as imagens de MEV da Argel (Figura 21a) e Volclay (Figura 21b) apresentam morfológica. Argel tem maior homogeneidade, com tamanho de partículas inferior a 10 μm , não formando grandes aglomerados. Entretanto, a Volclay apresenta grandes aglomerados com formas irregulares e de diferentes tamanhos 30-50 μm , sendo as grandes partículas, quantidades significativas de quartzo e feldspatos, impurezas nos argilominerais. Essa diferença pode ser um dos fatores que favorece a argel ser mais suscetível ao intumescimento em meio aquoso e maior homogeneidade [65,66,83,134], facilitando a interação do $\alpha_1\text{Ni}$, e do $\alpha_2\text{Ni}$. Conforme verificado pelos DRX, que apresentam um aumento maior do espaçamento interlamelar basal, para o MME com argila Argel.

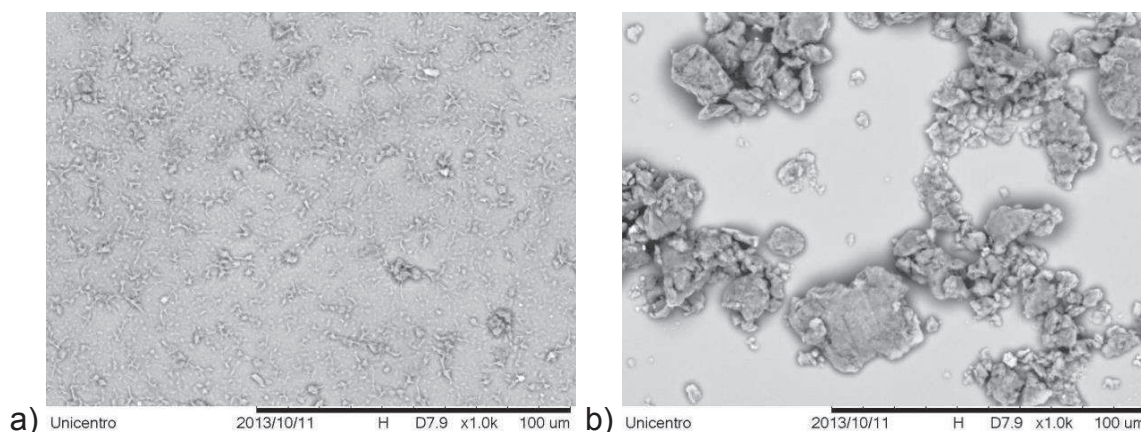


Figura 21. Imagens de MEV das argilas: (a) Argel e (b) Volclay.

As imagens dos MMEs $\alpha_2\text{Ni-A}$ e $\alpha_2\text{Ni-V}$ (Figuras 22a e 22b), estão mais homogêneas, não destacando presença de agregados após formação do MME, com partículas menores que 10 μm . A distribuição está relativamente homogênea na superfície das argilas, com maior quantidade de Ni para a argila Argel, em relação a Volclay. O mesmo caso é percebido para o $\alpha_1\text{-Ni(OH)}_2$ distribuído na superfície das argilas (Figura 23a e 23b).

Para as imagens do MME, $\beta\text{-Ni-V}$ (Figura 24a) o material tem morfologia homogênea, não havendo formação de agregados, com tamanhos de partículas menores do que 10 μm .

O mapeamento por EDS observado na tabela 9 mostra as percentagem de níquel distribuído na superfície dos MMEs para β Ni-V (33,4 %), α_2 Ni-A (10,8 %), α_2 Ni-V (7,8 %), α_1 Ni-A (6,7 %), α_1 Ni-V (6,1 %), valores que serão discutidos na próxima seção.

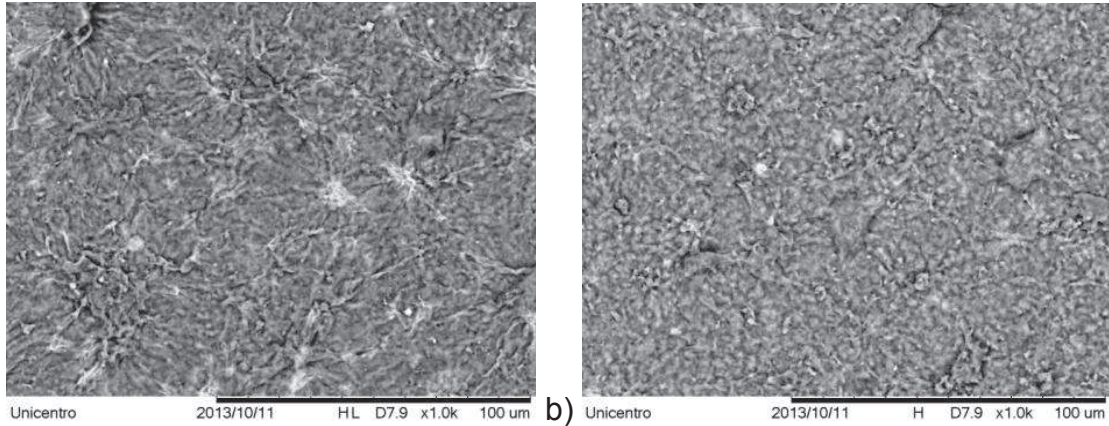


Figura 22. Imagens de MEV do MME: a) α_2 Ni-A e b) α_2 Ni-V Magnificação 1000X.

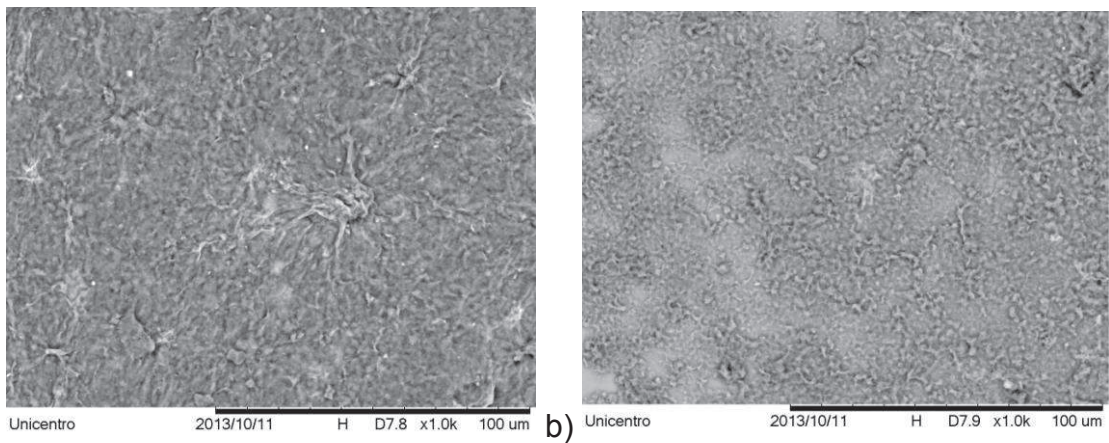


Figura 23. Imagens de MEV do MME: a) α_1 Ni-A e b) α_1 Ni-V. Magnificação 1000X.

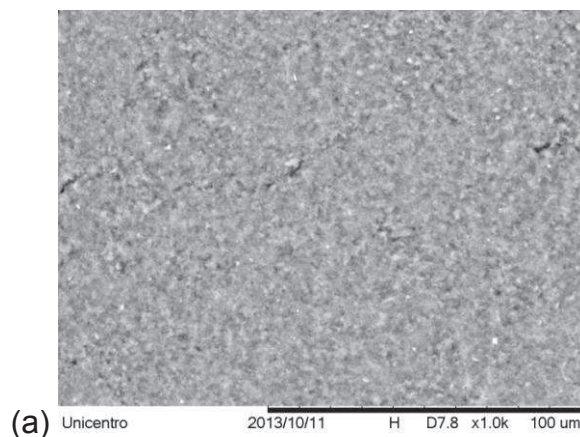


Figura 24. Imagem de MEV do MME: a) β Ni-V. Magnificação 1000X.

As imagens de MEV, com magnificação de 5000x (Figura 25), para as amostras α_2 Ni-A, α_2 Ni-V e β Ni-V, é possível observar diferentes morfologias, em relação a magnificação de 1000x, tendo o MME β Ni-V, formando agregados regulares na superfície. No entanto, α_2 Ni-A e α_2 Ni-V tem a superfície com formato de franjas regulares, com maior rugosidade, e o α_2 Ni-A possui espaços vazios na estrutura.

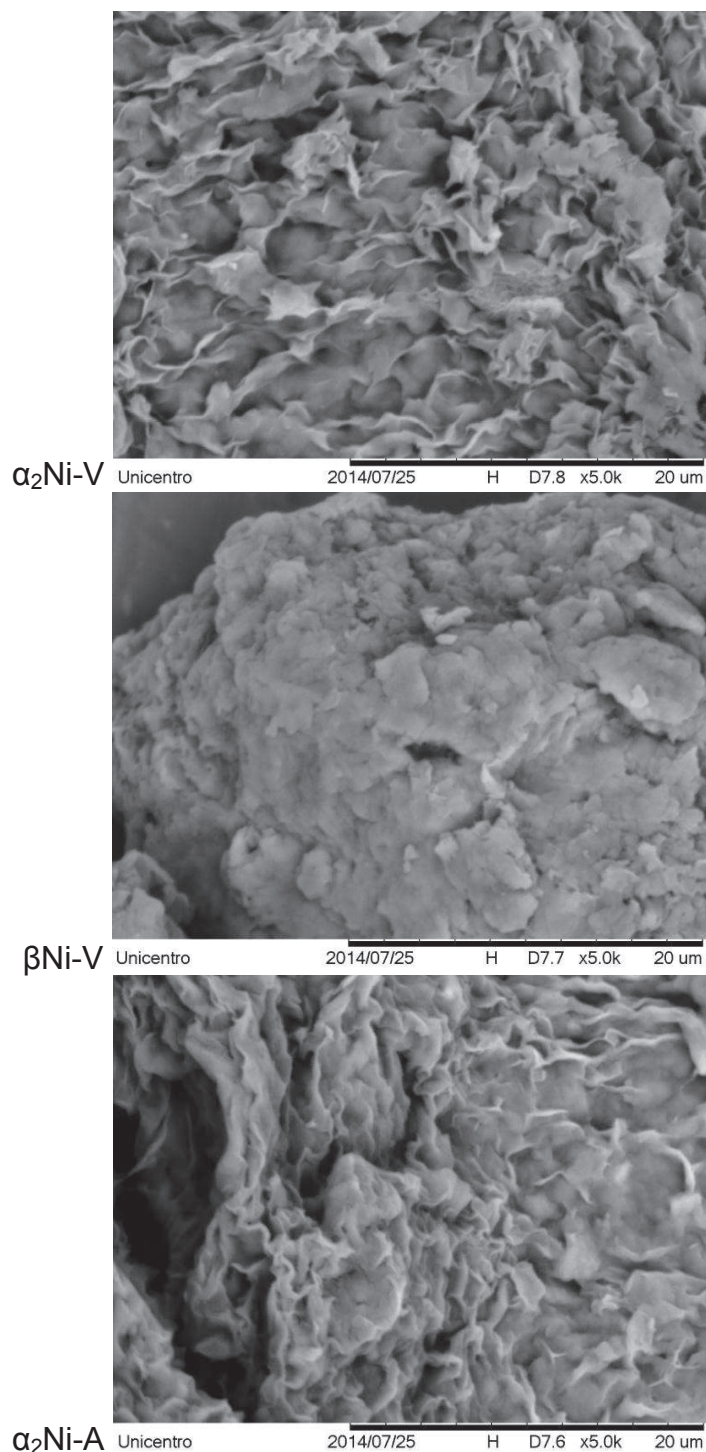


Figura 25. Imagens de MEV dos materiais α_2 Ni-A, α_2 Ni-V, β Ni-V liofilizados e metalizados com ouro (Au) com magnificação 5000 vezes.

4.3 Composições Elementares por Microanálise (EDS) dos MMEs

Para estimar a composição química aproximada utilizou-se a técnica de EDS acoplada ao MEV, com dados das fases alfa e beta-Ni, discutidos no Capítulo 3. As amostras foram preparadas dispersando-as em isopropanol com agitação por uma hora e depositadas em substrato de cristal de silício, e secas a temperatura ambiente. A voltagem utilizada durante a análise foi de 20 kV, aumento de 1000x. Foram analisados no mínimo cinco pontos por amostra. A análise gerou os dados apresentados na Tabela 9.

A fórmula estimada não quer dizer que esta seja a fórmula real, para tal, seria necessário uma análise de fluorescência de raios X, gerando dados com composições químicas em massa muito mais precisas. Lembrando que a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), não mede a energia de elementos com número atômico pequeno, ou seja, que tenham a primeira ou até mesmo a segunda camada de valência mais externa, como Hidrogênio e Lítio. Portanto esses elementos serão negligenciados da fórmula mínima estimada, assim como carbono nos MMEs.

No entanto, o objetivo de tal análise é observar o que acontece com os principais elementos e a percentagem (%) em massa do níquel de ambos os polimorfos de Ni(OH)₂ que interagem com as argilas, e qual a influência do níquel na composição das argilas. Dados de composição química obtidos por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TG) foi possível estimar a composição dos MMEs e dos precursores (αNi e argilas).

As fórmulas mínimas estimadas são mostradas na Tabela 9. Os dados de EDS para as argilas Argel e Volclay mostram-se consistentes com os elementos majoritários distribuídos na superfície das argilas (Si, Al, O, Fe, Mg) de acordo com as composições mínimas descritas para argilas do grupo esmectitas. Na literatura $[M_{0,3}(Al_{1,67}Mg_{0,37}) Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$, onde $M = (Na^+, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2})$ podem ser os cátion trocável [15,65,66,90,134], em maior quantidade de cátions monovalentes, ou divalentes, dependendo da argila. Como tratado na introdução sobre os tipos de argilas, os dados de EDS, mostram que se trata de argilas catiônicas, com íons positivos intercalados mantendo a neutralidade das argilas. Essa intercalação é consequência por ocorrer substituição isomórfica de Mg⁺², por Al⁺³ e Fe⁺³ por Si⁺⁴, deixando a estrutura com carga negativa. Neste caso as composições mostram as semelhanças das argilas com a literatura [15,121].

A argila Volclay não apresentou Na^+ em sua composição e o Mg^{+2} , foi encontrado em menor quantidade, mas o ferro em maior porcentagem, contrastando com argila Argel, na qual foi encontrado 1,7% de Na^+ e 2,1 % de Mg^{+2} . Essa diferença faz com que o efeito de troca iônica seja mais efetiva na argila Argel, Tabela 9. Quando os ME ($\alpha_1\text{Ni}$, $\alpha_2\text{Ni}$, βNi) foram adicionados nas argilas (10 g), formam os MME com as composições contendo $\alpha_2\text{NiA}$ - 10,8 % e $\alpha_2\text{NiV}$ - 7,8 % de Ni, mesmo efeito para o $\alpha_1\text{Ni-A}$ com maior quantidade de Ni.

Todos os dados mostram que existe a possibilidade de intercalação, pela diminuição de íons trocáveis das argilas após a reação com os ME. Essas diferenças nas composições corroboram com os resultados das distâncias interlamelares realizadas por DRX, cujo incremento do espaçamento interplanar (d_{001}) é maior para MME com Argel em relação ao MME com a Volclay.

Outro fato observado foi a grande quantidade de βNi na Volclay comparado à fase alfa, como consequência na Volclay com a diminuição na intensidade do plano 2θ (d_{001}), até quase seu desaparecimento. Para os polimorfos alfa- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, houve a diminuição na intensidade do pico (d_{001}), mas a pico não mudou seu formato, demonstrando a permanência da argila esmectita.

Todos esses indícios mostram que existe a formação de um novo material, (MME) não sendo um híbrido e nem um composto, mas sim uma mistura de ambos, capaz de ser utilizado para aplicações eletroquímicas.

Tabela 9. Análise química semiquantitativa dos polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e dos MME: por EDS e TG e fórmula mínima estimada.

Amostra	%Si	%Fe	%Mg	%Al	%C	%O	%Ni	Fórmula mínima estimada
$\alpha_2\text{Ni}$	–	–	–	–	15,7	51,7	32,6	$\text{Ni}(\text{OH})_{2,09}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$
$\alpha_1\text{Ni}$	–	–	–	–	19,1	57,4	23,5	$\text{Ni}(\text{OH})_{2,0}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot 3,0 \text{H}_2\text{O}$
βNi	–	–	–	–	–	52,8	47,2	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Argel	31,6	3,1	2,1	9,6	–	51,9	–	$(\text{Na}_{1,3}\text{Si}_{20}\text{Al}_{6,4}\text{O}_{37,6}\text{FeMg}_{1,6}) \cdot 0,94\text{H}_2\text{O}$
Volclay	40,6	4,5	1,1	12,3	–	41,6	–	$(\text{Si}_{18}\text{Al}_{5,6}\text{O}_{19}\text{FeMg}_{1,1}) \cdot 0,85\text{H}_2\text{O}$
$\alpha_2\text{Ni-A}$	24	4,0	1,7	9,3	–	50,3	10,8	$(\text{Si}_{12}\text{Al}_{2,6}\text{O}_{31}\text{FeMg}_{1,6}\text{Ni}_{2,6}) \cdot 0,97\text{H}_2\text{O}$
$\alpha_2\text{Ni-V}$	25	3,36	1,34	8,85	–	53,6	7,8	$(\text{Si}_{16,2}\text{Al}_6\text{O}_{44}\text{FeMg}_1\text{Ni}_{2,4}) \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$
$\alpha_1\text{Ni-A}$	23,6	2,54	1,9	8,2	–	43,3	6,7	$(\text{Si}_{18,6}\text{Al}_{6,7}\text{O}_{60}\text{FeMg}_{1,7}\text{Ni}_{2,5}) \cdot 0,86\text{H}_2\text{O}$
$\alpha_1\text{Ni-V}$	26	2,95	1,28	9,4	–	54,3	6,1	$(\text{Si}_{17,6}\text{Al}_{6,6}\text{O}_{45}\text{FeMg}_{1,2}) \cdot 0,74\text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{Ni-V}$	16	2,9	–	6,52	–	25,1	33,4	$(\text{Si}_{11}\text{Al}_{4,6}\text{O}_{79}\text{FeNi}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.4. Composição de Níquel nos MMEs por Espectroscopia de absorção Atômica (EAA)

A digestão dos MME, dos polimorfos alfa e beta, foi realizada com 500 µL das amostras digeridas com HNO₃ (10% a 50 °C) por 2 horas, e repouso 24 horas. O equipamento para as medidas foi um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo 220, com chama oxidante. A lâmpada de Ni usada foi de 4 mA, $\lambda = 232,0$ nm, (fenda de 0,2nm). Para determinar a curva analítica foram preparadas soluções diluídas de 4, 6, 8 e 10 ppm, a partir de um padrão de 1000 ppm de Ni. Como branco foi utilizado água ultrapura.

Nota-se na Tabela 10, que pelos dados obtidos por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) a quantidade em massa de níquel nas suspensões dos MMEs está bem abaixo dos valores dos materiais (α_1 Ni, α_2 Ni, β Ni), variando de 12 % a 14,5 % para os polimorfos de α Ni e 42 % para β Ni, em relação aos polimorfos puros, comparado aos resultados por EDS. Isso demonstra que os MEs estão mais dispersos nas argilas, por estarem em uma composição menor. Outro fator observado a partir dos dados de EAA, é que α_2 Ni-A está com maior quantidade de níquel em relação aos outros MME, assim por EDS, medidos a partir dos pós. Assim como o β Ni-V, está com maior composição em massa de níquel, entre todos os MME, tanto pela técnica de (EAA) quanto (EDS).

Tabela 10. Composição de níquel em partes por milhão (ppm) nas suspensões coloidais de alfa e beta – Ni(OH)₂ e também nos MMEs.

Amostras	Concentração de Níquel em ppm (mg/L)
α_1 Ni	59
α_2 Ni	64
α_1 Ni-V	7,0
α_1 Ni-A	8,6
α_2 Ni-V	7,3
α_2 Ni-A	8,7
β Ni	83
β Ni-V	35

4.5 Comportamento Térmico Simultâneo (STA)

Dados de análise térmica simultânea (TG-DTG-DTA) para as amostras na forma de pó, com géis secos em estufa (80 °C) por 12 horas, e armazenado em dessecador a vácuo com sílica gel. As Figuras 26 a 29 mostram as curvas TG-DTA, de perdas de massa com a relação inicial de 100 %.

As curvas TG, Figura 26 são relativas às argilas e apresentam três eventos principais. O primeiro evento com temperaturas máximas em 72 e 71 °C e 115 e 117 °C, respectivamente para Argel e Volclay, associados a picos endotérmicos em 70 e 69 °C são atribuídos à perda de massa de água de hidratação, sendo para Argel uma porcentagem de 14,91% e para Volclay de 13,57%. O segundo evento com temperaturas máximas em 657 °C para Argel (3,43%) e 675 °C para Volclay (3,38%), é atribuído a desidroxilação das argilas com saída de água ligada a estrutura. Associados a picos endotérmicos em 662 °C (Argel) e 678 °C (Volclay) próximo aos picos de saída da água. O terceiro evento endotérmico indicados na curva de DTA não envolve perda de massa, ocorre colapso da estrutura das argilas em 870 °C para Argel e 912 °C para Volclay, esses eventos são característicos de argilas esmectitas [134].

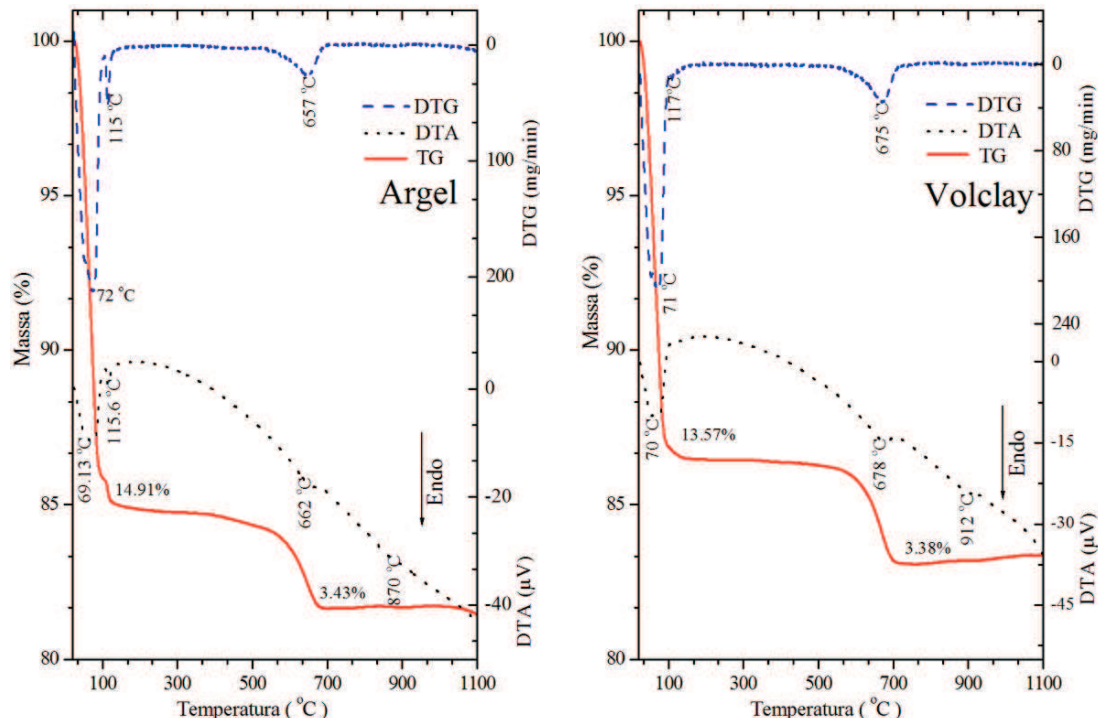


Figura 26. Curvas STA das argilas: argel (15,4 mg) e volclay (16,7 mg), em atmosfera de N₂, vazão do gás (150 ml/min), razão de aquecimento = 10 °C / min, de 30 a 1100 °C.

Para os materiais eletroativos (α e β -Ni(OH)₂) o comportamento térmico (TG-DTA) foram discutidos Capítulo 3 (seção 3.5). As perdas de massa dos MME (α_2 Ni-A e α_2 Ni-V) são mostrados na Figura 27, apresentam na curva TG, seis etapas de perdas de massa, associados a eventos endotérmicos (curva DTA). O primeiro e o segundo evento para MME α_2 Ni-A ocorrem em 84,73 e 146 °C, totalizando 13,8%, e para MME α_2 Ni-V ocorrem em 107 e 180 °C, totalizando 13,43%, associados a eventos endotérmicos (curva DTA) e atribuídos a saída de água de hidratação.

O terceiro, quarto e quinto eventos, em temperaturas de pico para α_2 Ni-A em 280, 378 e 448 °C e para α_2 Ni-V em 280, 412 e 550 °C. O pico em 280 °C é atribuído a saída dos solventes butanol e glicerol, enquanto que os outros dois eventos são atribuídos a desidratação / desidroxilação do α -Ni(OH)₂, relacionado ao α_2 Ni fracamente ligado a superfície da argila e ao α_2 Ni intercalado das argilas. A sexta perda de massa para os MME, é atribuído a desidratação / desidroxilação das argilas em 667 °C para Argel (2,85%) e para Volclay em 702 °C (2,6%), associada a temperaturas endotérmicas (curva DTG).

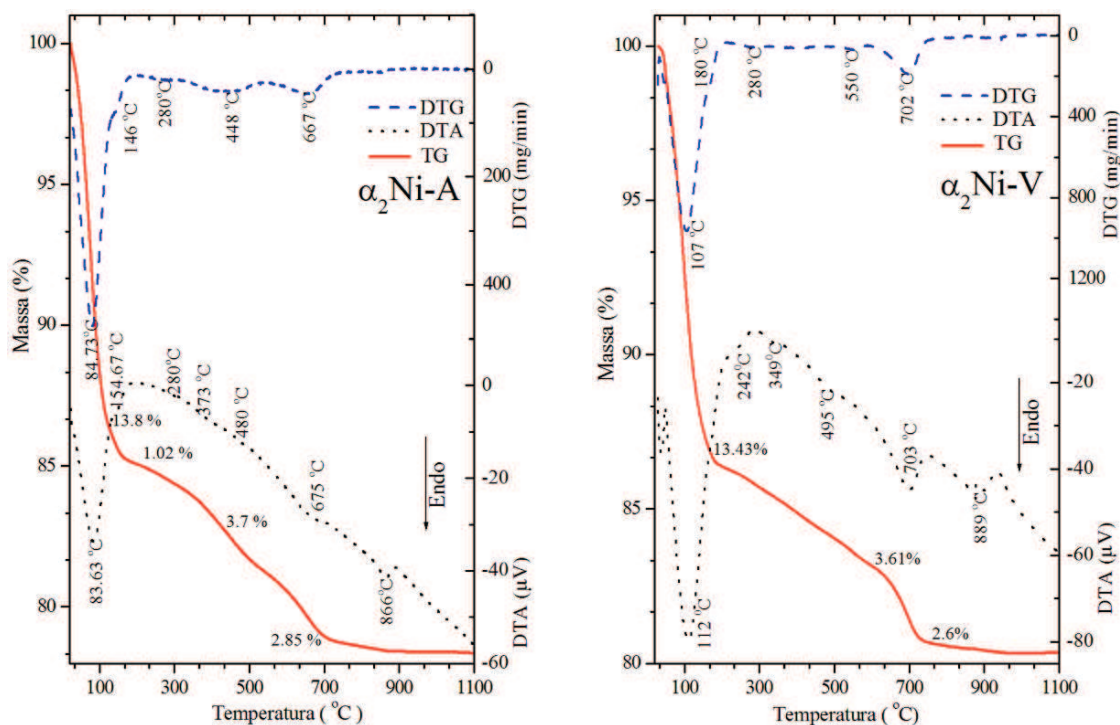


Figura 27. Curvas STA dos MME em pó: α_2 Ni-A (23,6 mg) e α_2 Ni-V (63,4 mg), em atmosfera de N₂, vazão do gás (150 mL/min), razão de aquecimento de 10 °C / min. de 30 a 1100 °C.

Um sétimo evento para os MME sem perda de massa, havendo colapso da estrutura das argilas, indicado pelos picos endotérmicos em 866 °C para Argel e 889 °C para Volclay, e estão de acordo com a literatura [8-13]. Destaca-se pelas curvas termogravimétricas que a decomposição do hidróxido de níquel ocorre em temperaturas superiores, sugerindo uma maior estabilidade térmica promovida pelas argilas. Para α Ni puro TG (Capítulo 3) ocorre de 354 °C, enquanto que para MME-Argel em 448 °C e para MME-Volclay em 550 °C. Esses resultados evidenciam que o aumento de temperatura de desidratação/desidroxilação do alfa hidróxido de níquel combinado com as argilas é de natureza covalente e não uma simples mistura física.

Para os MME (α_1 Ni-A e α_1 Ni-V) formados a partir das argilas e do polimorfo α_1 Ni, são mostrados nas curvas TG-DTA da Figura 28, com os eventos semelhantes aos MMEs (Figura 27), com o comportamento do α_1 Ni-A semelhante ao α_2 Ni-A, e do α_1 Ni-V semelhante ao α_2 Ni-V. Também com alta estabilidade térmica, podendo aplicar esses materiais em sistemas eletroquímicos que chagam há 400 °C.

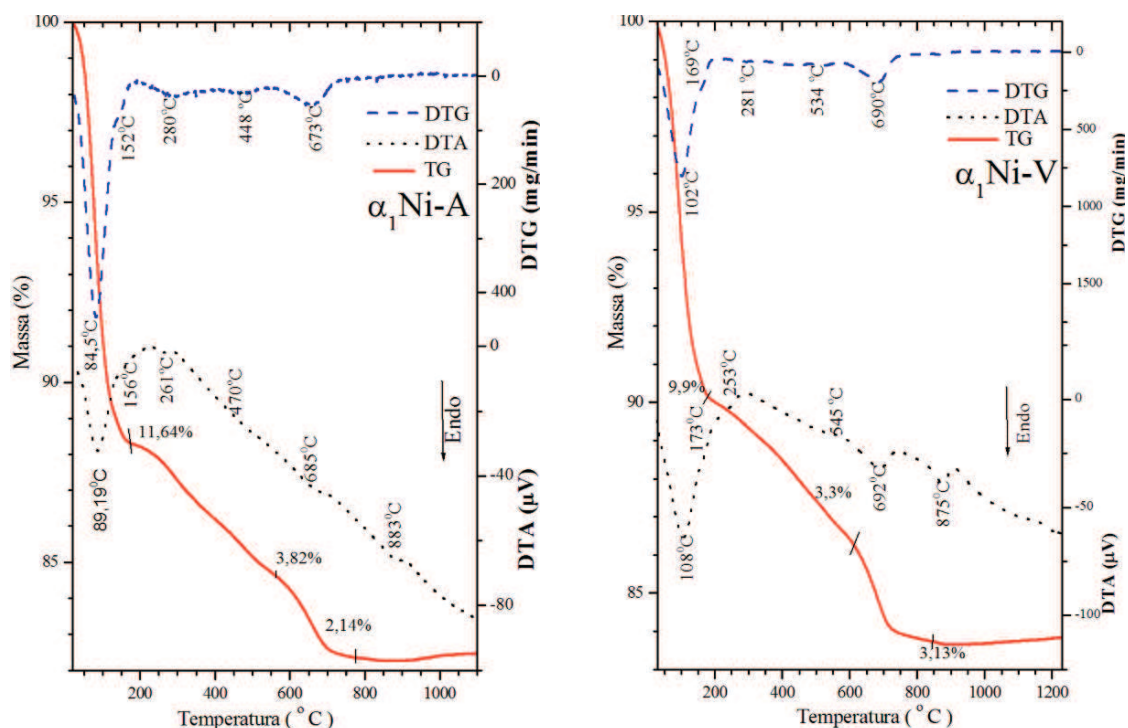


Figura 28. Curvas STA para MME: α_1 Ni-A (25,6 mg) e α_1 Ni-V (70 mg), em atmosfera de N_2 , vazão do gás (150 mL/min.), razão de aquecimento de 10 °C/min. de 30 a 1100 °C.

A curva STA para o MME β Ni-V (Figura 29) mostra diversos eventos de perda de massa. Os dois primeiros eventos com temperaturas de pico em 84 e 146 °C e endotérmicos em 87 e 182 °C são atribuídos a perda de massa de água de hidratação (15,6%). O evento em 286 °C (2,7 %) e pico endotérmico em 279 °C é atribuído a desidratação/desidroxilação do β -Ni(OH)₂, estabilizado na superfície da argila e o pico de temperatura de acordo com a Figura 13, relativo a decomposição em 285 °C. Outros eventos em 358, 417 e 540 °C, totalizando uma perda de massa de 11,2 %, associados a picos endotérmicos, pode ser devido ao β Ni ligado a estrutura da argila de diferentes maneiras, intercalado, ou na superfície, ou com as hidroxilas da fase beta formando ligações de hidrogênio com os oxigênios do Al ou do Si.

Nota-se que o pico de temperatura em 540 °C, não aparece nas argilas, mas está evidente tanto nos MME fase betaNi quanto alfaNi. A última perda de massa em 667°C (3,48 %) evidencia a desidroxilação das argilas com saída de água fortemente ligada a estrutura, associado aos picos endotérmicos em 659 °C.

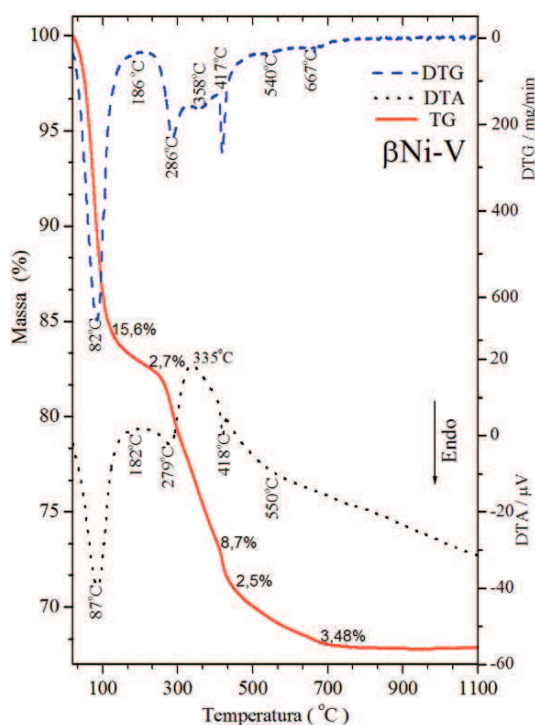


Figura 29. Curvas STA do MME β Ni-V (32 mg), em atmosfera de N₂, vazão do gás (150 ml/min.), razão de aquecimento de 10 °C/min. de 30 a 1100 °C.

CAPÍTULO 5

5 Estabilidade Eletroquímicas dos MMEs

5.1 Voltametria Cíclica dos Materiais Mistos Eletroativos

O processo de transferência de elétrons por óxido-redução dos pares envolvendo as fases $\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\gamma\text{-Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$ têm sido bastante discutido na literatura [16,17,41-43]. Com o intuito de melhorar as propriedades eletroquímicas dos materiais, principalmente da fase alfa, que embora possa envelhecer a fase beta após ciclagens sucessivas, possui ainda as melhores capacidades de carga/descarga em relação à fase beta.

A mudança estrutural dos polimorfos e as propriedades eletroquímicas da fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 30) promovida por ânions e moléculas de água intercaladas, deixando a estrutura mais aberta, suscetível a entrada e saída de íons, como a saída do H^+ na oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e a entrada de hidroxila (OH^-) proveniente do eletrólito, facilitando a difusão, ativando os sítios redox do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, com mais eficiência em relação a fase beta.

Entretanto, a cinética eletroquímica e a mudança estrutural do material ainda não está bem elucidada na literatura, existindo grande dificuldade de estabiliza o par [$\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\gamma\text{-Ni}^{\text{III}}(\text{OH})_2$], acima 200° ciclos [15,29,63,32,122,] sem que o material envelheça a fase beta.

A literatura aborda trabalhos com a fase alfa hidróxido de níquel estabilizado após 200 ciclos, com o material na forma de compósito, ligado a um material orgânico ou inorgânico. Também são desenvolvidos trabalhos com o uso de aditivos, como o Al, Co, Ce, Al, Mn, etc, íons metálicos capazes de colaborar na estabilização da fase alfa- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [27-32,63].

Os (CVs) para o $\alpha_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e as cargas aparente (Q) calculadas pelos voltamogramas da Figura 30 e Tabela 11, comprovam, o deslocamento de pico anódico 10° ($E_{\text{pa}} = 354 \text{ mV}$) e 100° ciclos ($E_{\text{pa}} = 367 \text{ mV}$), e conseqüente aumento do ΔE_p anódico 68 mV para 92 mV, respectivamente, podendo ser um indício de conversão da fase alfa para beta. Outro fator é o decréscimo das cargas anódicas após o 50° ciclo, favorecendo o aumento da razão das cargas anódicas em relação a catódica ($Q_{\text{ap}} / Q_{\text{cp}} \gg 1$), 1,13, 1,57, 1,72 mAh, 10°, 50°, 100° ciclos, respectivamente, tornando o processo quasirreversível.

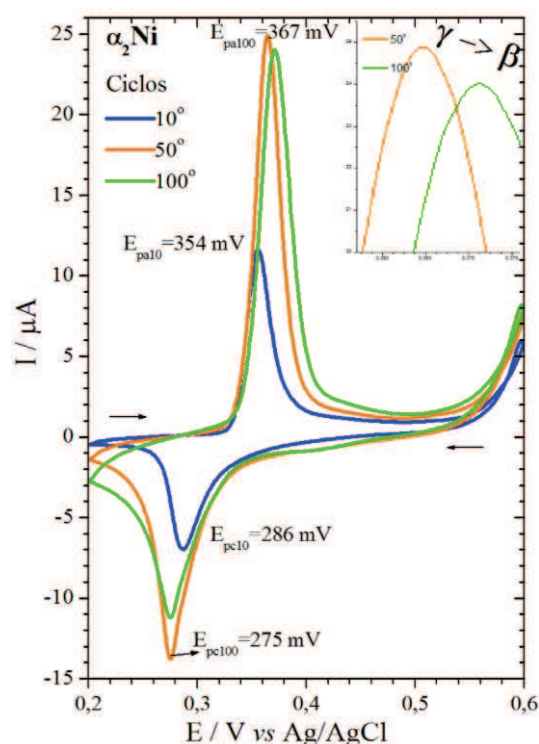


Figura 30. VCs do eletrodo de Pt modificado com $\alpha_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$, ciclagens sucessivas (10° , 50° e 100° ciclos), velocidade de varredura de 50mV/s , e eletrólito KOH 1M.

Portanto a utilização das argilas esmectitas tem função fundamental em estabilizar e dispersar a fase alfa hidróxido de níquel, independente de estar ligada na superfície ou intercalada nas argilas Volclay e Argel. Desta forma as medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas modificando a superfície do eletrodo de trabalho de Pt com $5\ \mu\text{L}$ de suspensão dos MMEs. A secagem foi realizada com um jato de ar quente (secador para cabelo), como eletrólito suporte solução de KOH (1M), entre os potenciais de (0 - $+0,6\ \text{V}$), eletrodo de referência de (E° vs Ag / AgCl, $E = 0,207\ \text{V}$) KCl 3M, e um fio de Pt como contra eletrodo [134].

Para avaliar a estabilidade eletroquímica dos MME foram feitas sucessivas ciclagens (500 ciclos, $v = 50\ \text{mV/s}$), e comparados com o gel de $\alpha_2\text{Ni}$ (100 ciclos). A capacidade de carga e descarga (Q) foi estimada pela integração das ondas anódicas e catódicas (Figura 30 e 31), e dados demonstrados na Tabela 11.

Nota-se pelas Figuras 31 (A e B), que o $\alpha_2\text{Ni}$ estabilizado nas argilas Argel e Volclay, apresenta boa reversibilidade eletroquímica, picos voltamétricos agudos e simétricos pela rápida inversão de corrente anódica/catódica, aumento de corrente nos primeiros ciclos, devido ao aumento da difusão do eletrólito no

MME, resultando na ativação dos sítios redox do $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, comportamento característico do polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Nota – se pelos VCs, que após ciclagens sucessivas em meio alcalino não há conversão da fase α para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, e a carga anódica e catódica, ou a corrente de pico permanece inalterada. Demonstrando um importante sinergismo entre as argilas e os materiais eletroativos formando o MMEs.

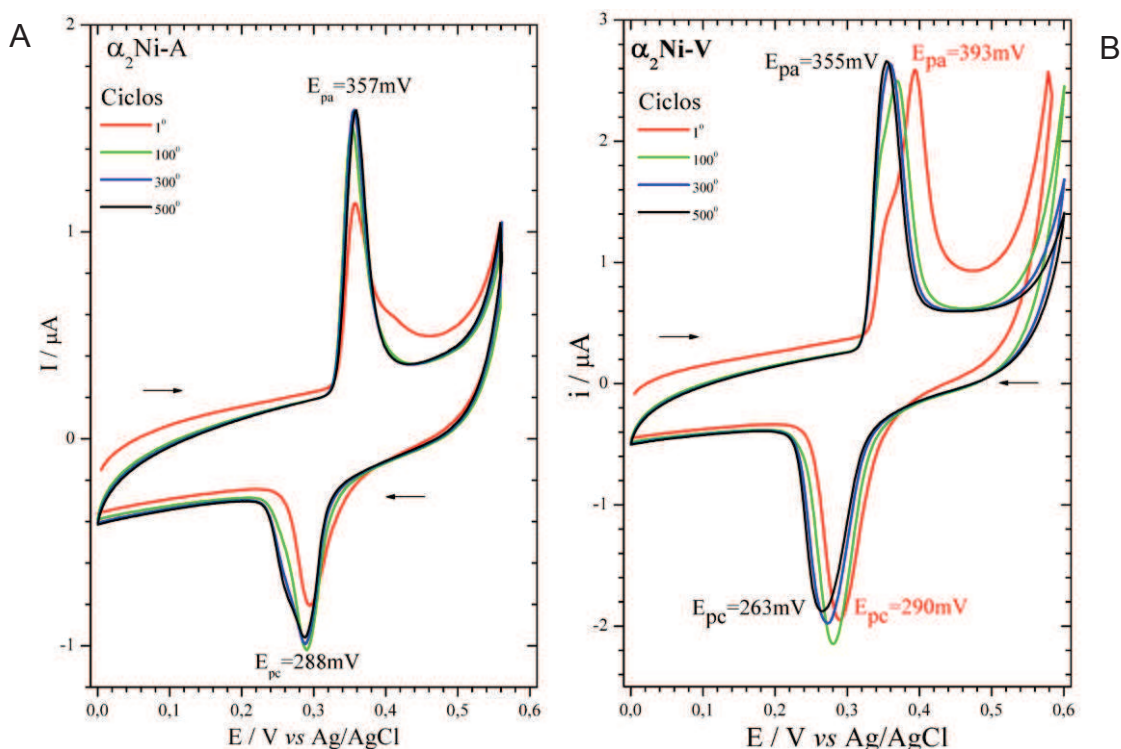


Figura 31. VCs do eletrodo de Pt modificado com MME $\alpha_2\text{Ni-A}$ e MME $\alpha_2\text{Ni-V}$. Ciclagens sucessivas (1^o ao 500^o ciclos, $v = 50\text{mV/s}$) em KOH 1M.

A literatura mostra inúmeros trabalhos com a baixa estabilidade da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, com tentativas sendo aprimoradas para melhorar a estabilidade eletroquímica, utilizando como aditivos zinco e cobalto, síntese a partir de diferentes precursores [27,28,30,32,63] e também trabalhos com a fase alfa complexada em polímeros, como exemplo o biopolímero quitosana, e imobilizada em argilas bentonitas [136,87-90]. Mesmo com um grande número de trabalhos publicados na literatura, dificilmente se consegue estabilizar o material acima de 200^o ciclos redox, sem a utilização de tratamento térmico, ou incorporação de algum aditivo [63], sem perda de capacidade de carga/descarga. O presente trabalho com o αNi imobilizado nas argilas Argel e Volclay, mostram-se promissores com boa estabilidade eletroquímica após sucessivas ciclagens.

O mecanismo da fase alfa ($\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\gamma\text{-Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$), é amplamente estudado

por microbalança de cristal de quartzo, mas ainda não é claramente definido, como ocorre com a fase beta. O'Grady [126–127] propõe o mecanismo do processo de oxidação do $\alpha\text{Ni}^{\text{II}}/\gamma\text{Ni}^{\text{III}}$, com a saída de prótons (H^+) e água intercalada, e entrada de cátions presentes como eletrólito suporte, de acordo com a equação 18, adaptada para as argilas. Provavelmente, a argila contribuindo nos processos de carga/descarga auxiliando na retenção/liberação de íons.



O MME $\alpha_2\text{Ni-A}$, Figura 31A (Tabela 11) mostra-se com bom perfil voltamétrico, estável desde os primeiros ciclos, picos agudos e simétricos com rápida inversão redox, e razão entre as cargas anódicas e catódica ($Q_{\text{ap}}/Q_{\text{cp}} \cong 1$), característico de espécie eletroativa reversível. O incremento da carga anódica ocorre do 1º ciclo ($Q_{\text{pa}1} = 2,18 \mu\text{C}$) ao 100º ciclo ($Q_{\text{ap}100} = 2,73 \mu\text{C}$), devido ao aumento dos sítios redox promovido pelo eletrólito suporte. Após o 100º ciclo, permanece constante até o 500º ciclo (2,79 μC), e as cargas catódicas (Q_{cp}) mantém constante em torno de 2,70 μC .

Os (CVs) com ciclagens sucessivas, do 1º ao 500º ciclos (Tabela 11) com variação de potencial ($E_{\text{pa}}-E_{\text{pc}}$) para o 1º ciclo ($\Delta E_{\text{p}1} = 61 \text{ mV}$) e o 500º ($\Delta E_{500} = 69 \text{ mV}$), mostra-se estável e reversível ($E_{\text{pa}1} = 356 \text{ mV}$ e $E_{\text{pa}500} = 357 \text{ mV}$). Os valores de ΔE_{p} estão próximos dos valores da equação de Nernst ($\Delta E_{\text{p}} \approx 59 \text{ mV}/n$), potenciais característicos da fase alfa [3,15,16,51-54]. No VC do MME $\alpha_2\text{Ni-A}$ aparece uma segunda onda anódica em torno de 410 mV, no primeiro ciclo, após o pico de oxidação do $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$, que pode ser eletro-oxidação da glicerina.

Recordando a discussão dos voltamogramas do Capítulo 3, Figuras 15 e 16, a adição de glicerina deixa evidente a sua eletro-oxidação em torno de 400 mV, nos primeiros ciclos, desaparecendo a partir do 10º ciclo. Entretanto isso não foi evidente para os MME, provavelmente quando incorporado a suspensão aquosa (α_1 e $\alpha_2\text{Ni}$) às argilas, ocorre a saída de parte do glicerol, mas com pequena quantidade ainda presente nos materiais eletroativos, promovendo o aparecimento de picos acoplados no sentido da oxidação e da redução.

Os CVs para o $\alpha_2\text{Ni-V}$ (Figura 31B e Tabela 11), mostra-se não estar estabilizado nas primeiras ciclagens, havendo formação de duas ondas anódicas 1º ciclo $E_{\text{pa}1} = 355 \text{ mV}$ e $E_{\text{pa}1} = 393 \text{ mV}$, isso se deve ao fato do que já foi justificado

para o $\alpha_2\text{Ni-A}$, com a glicerina sendo eletro-oxidada gerando uma mistura de fases α e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que após ciclagens sucessivas a glicerina é catalisada, regenerando o catalisador com deslocamento de pico para menores potenciais, ou seja deslocamento catódico do ciclo 1º ao 500º ciclos, ($E_{pa} = -39$ mV e $E_{pc} = -26$ mV).

Após a estabilização, o $\alpha_2\text{Ni-V}$ se mantém com propriedades eletroquímicas semelhantes ao $\alpha_2\text{Ni-A}$, embora com o decréscimo da carga anódica do 100º ciclo (6,50 μC) para 500º (6,02 μC) e menor reversibilidade, resulta entre as cargas anódicas e catódica ($Q_{ap}/Q_{cp} \cong 0,9$), dados na Tabela 11, com correntes de pico mais intensas, em relação ao $\alpha_2\text{Ni-A}$. Destaco que essas justificativas são hipóteses baseados no estudo dos materiais e comparações com trabalhos publicados na literatura. Para realmente termos certeza das mudanças de estrutura do Ni(OH)_2 , nos processos voltamétricos, haveria necessidade de fazer difração de raios X *in situ*, ou seja, no momento em que os materiais são oxidados e reduzidos.

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos: potenciais de pico em (mV) anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e (ΔE_{pa-pc}) para os VCs dos MME das figuras 30 e 31 (A e B).

Amostras	Ciclos	Potencial de pico (mV)			Quantidade de carga mAh (C) x 10 ⁻⁶ = (μC)		
		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	Q_{pa}	Q_{pc}	Q_{pa}/Q_{pc}
$\alpha_2\text{Ni}$	10º	354	286	68	3,75	3,32	1,13
	50º	364	275	89	9,02	5,72	1,57
	100º	367	275	92	8,07	4,67	1,72
$\alpha_2\text{Ni-A}$	1º	356	295	61	2,18	2,21	0,97
	100º	354	291	63	2,73	2,69	1,01
	300º	356	288	68	2,76	2,63	1,04
	500º	357	288	69	2,74	2,77	0,99
$\alpha_2\text{Ni-V}$	1º	393	290	103	6,16	7,11	0,87
	100º	369	281	88	6,50	7,30	0,89
	300º	359	273	86	6,11	6,57	0,93
	500º	355	263	92	6,02	6,64	0,91

E_{pa} = potencial anódico; E_{pc} = potencial catódico; $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$; Q_{pa} = Carga anódica; Q_{pc} = carga catódica, $1\mu\text{C}=10^{-6}$ C.

Nos VCs da Figura 32(A-B), são estudadas as fases $\alpha_1\text{Ni}$ ligadas nas argilas Argel e Volclay. Para a Figura 32A, MME, $\alpha_1\text{Ni-A}$, nota-se algumas semelhanças, como $\Delta E_p = 73$ mV próximo ao MME $\alpha_2\text{Ni-A}$, o pico catódico sendo

o mesmo $E_{pc} = 288$ mV, embora o potencial de pico anódico a partir do 100º ciclo, sofra diminuição de corrente, e a deslocar-se para o sentido positivo.

Para o α_1 Ni-V, VCs da Figura 32B, nota-se uma discrepância em relação aos outros MMEs. Primeiro com o 1º ciclo, $E_{pa} = 435$ mV, está deslocado para regiões anódicas em torno de 70 mV, comparado aos outros MMEs, não havendo mudança significativa no pico catódico. Na verdade o maior problema observado é quando ultrapassa os 100º ciclos sucessivos, visualizando - se dois picos anódicos acoplados, no 300º ciclo em torno de 370 e 395 mV, e no ciclo 500º, 380 e 435 mV, com diminuição de corrente, sendo uma hipótese o envelhecimento da fase alfa para fase beta-Ni(OH)₂ [3,13,18,26].

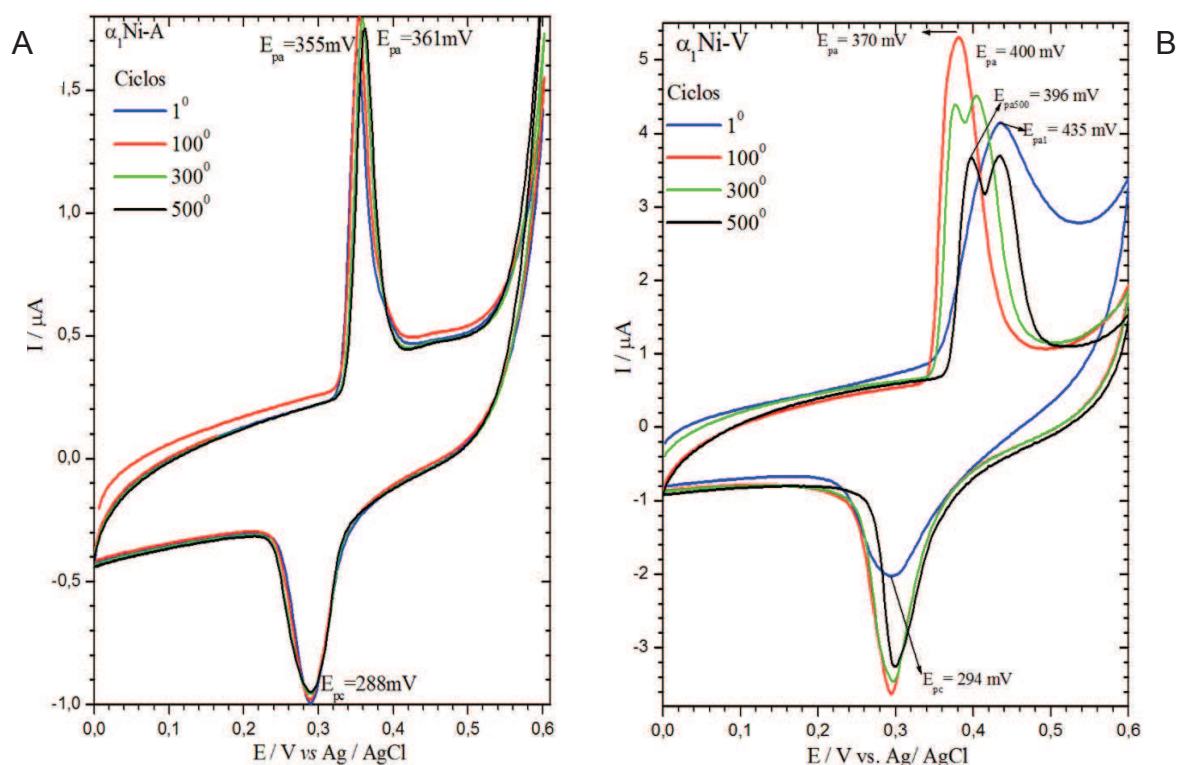


Figura 32. VCs dos eletrodos de Pt modificado com MME: α_1 Ni-A (A) e α_1 Ni-V (B). Ciclagens sucessivas do 1º ao 500ºciclos, $v = 50$ mV/s em KOH 1M.

A nível de comparação foi sintetizado o MME β Ni-V, com a interação da fase beta com a argila volclay. Nota-se nos voltamogramas da Figura 33, que os potenciais tanto anódico quanto catódicos são característicos da fase β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH, com potenciais anódicos acima de 450 mV. Uma característica importante é o deslocamento anódico de $E_{pa1} = 448$ mV para $E_{pa500} = 485$ mV, demonstrando a ocorrência do envelhecimento a fase gama. Outro fator é o maior

valor do $\Delta E_p = 128$ mV. Como fator positivo nos VC destacamos o aumento de corrente após ciclagens sucessivas, de 2,4 μA no 1º ciclo para 4 μA no 500º ciclo.

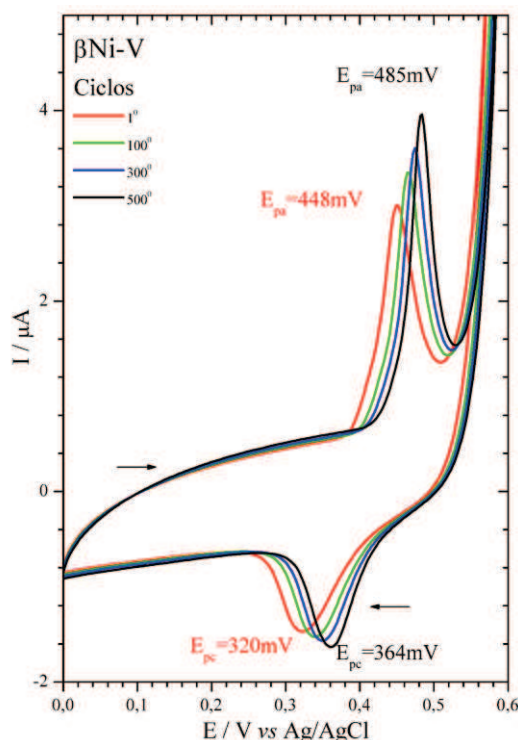


Figura 33. VCs dos eletrodos de platina modificado com o gel $\beta\text{Ni-V}$. Ciclagens sucessivas do 1º ao 500º ciclo; velocidade de varredura de 50 mV/s, em KOH 1M.

Nota – se pelos voltamogramas das figuras 34 (A, B, C) que o processo de transferência eletrônica (oxidação / redução) dos MMEs é controlado por difusão. Para o MME $\alpha_2\text{Ni-A}$, com o incremento da corrente proporcional ao aumento da velocidade de varredura, demonstrando proporcionalidade da corrente (I_a) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (\sqrt{v}), não acontecendo deslocamento de pico anódico para regiões positivas, assim como também ocorre para o material $\alpha_2\text{Ni-V}$. Para o MME, $\beta\text{Ni-V}$ o processo também é controlado por difusão, mas nota-se que após ciclagens sucessivas o pico anódico é deslocado para o sentido positivo (anódico), de 485 mV com velocidade de varredura 20 mV/s para 504 mV para 200 mV.

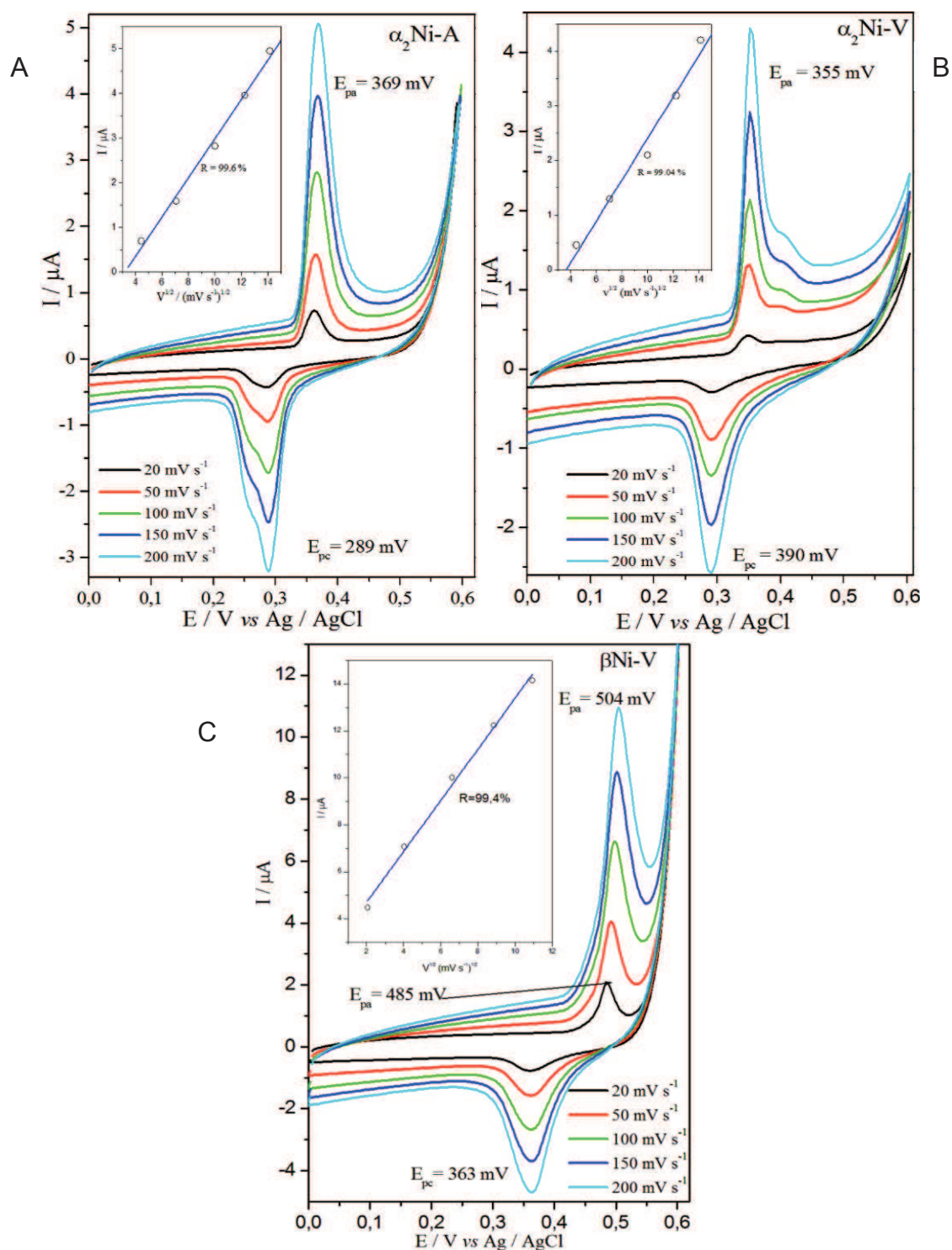


Figura 34 . Variação de pico de corrente anódico com a velocidade de varredura para os MME: $\alpha_2\text{Ni-A}$ (A) , $\alpha_2\text{Ni-V}$ (B) e $\beta\text{Ni-V}$ (C). Relação linear da corrente de pico anódico versus $v^{1/2}$.

Também foi estimada a capacidade de carga e descarga específica de níquel por grama dos MMEs (mAh g^{-1}), a partir dos dados dos voltamogramas das Figuras 30 e 31-(A-B) e Tabela 11. Como referência consideramos a massa de Ni presente em $5 \mu\text{L}$ do gel, quantidade depositada na superfície do eletrodo de

trabalho Pt com a área (0,02 cm²). Foi promovida a digestão com ácido nítrico, para medida no espectrofotômetro de absorção atômica (EAA).

Com os dados de capacidade de carga específica ilustrados na Figura 35, havendo incremento na capacidade de carga do $\alpha_2\text{Ni}$ até um limite de 644 mAh g⁻¹, e após 50 ciclos começa decrescer, tanto no processo de carga quanto a descarga eletroquímica, entretanto o MME-Argel há um aumento progressivo em função do número de sucessivos ciclos de carga/descarga, permanecendo constante após o ciclo 50^o (470 mAhg⁻¹), chegando em 500^o ciclo (490 mAh g⁻¹), mantendo a estabilidade, mesmo comportamento para descarga.

Para o $\alpha_2\text{Ni-V}$ houve também um aumento da capacidade de carga até 100^o ciclos 698 mAh g⁻¹, embora seja a maior capacidade de carga e descarga, mas que começa a perder a sua estabilidade eletroquímica após 100^o ciclagens sucessivas, começa haver decréscimo na capacidade carga 646 mAh g⁻¹. Esse fato não ocorre para o $\alpha_2\text{Ni-A}$, que embora a capacidade de carga tenha valores menores, o material se mantém estável.

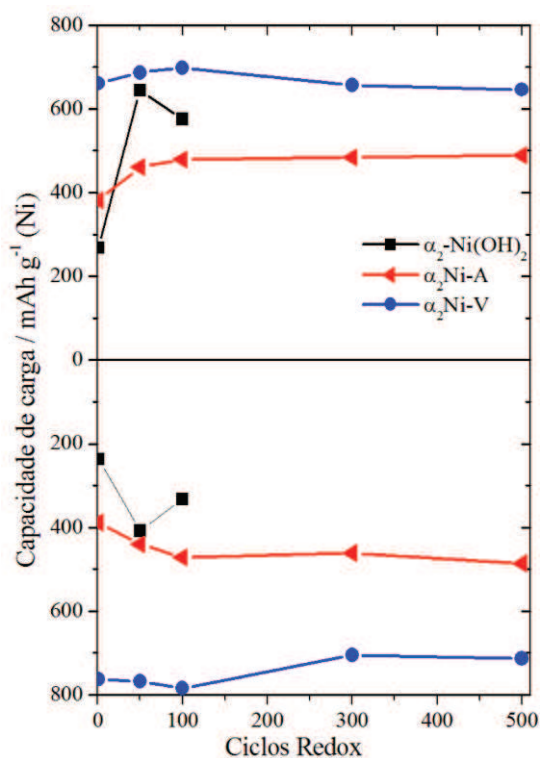


Figura 35. Capacidade de carga/descarga específica por grama de Níquel, dos MME: $\alpha_2\text{-Ni(OH)}_2$, $\alpha_2\text{Ni-A}$ e $\alpha_2\text{Ni-V}$, dados dos voltamogramas da figura 30 e 31.

Em resumo os MMEs tem melhores propriedades, como reversibilidade e estabilidade eletroquímica após ciclagens, em relação ao α -Ni(OH)₂ puro, sendo a natureza da argila Argel uma das responsáveis pela estabilização da fase α_1 Ni e α_2 Ni. Sendo que a volclay não foi observado à mesma estabilização em relação a Argel, sendo os MMEs fortes candidatos para aplicar em armazenamento de energia, eletrossíntese, eletrocatalise e sensores.

Os voltamogramas da figura 36 (A, B, C), mostram a eletrooxidação do ciclohexanol, utilizando como eletrodo de trabalho platina modificado com α_2 Ni, α_2 Ni-A, α_2 Ni-V nas figuras 36A, 36B, 36C, respectivamente. Para o α_2 Ni, quando adicionado o ciclohexanol (analito), ocorre aumento da corrente anódica de 60 μ A para o material eletroativo sem adição do álcool, para 94 μ A, com 2 mL do analito, havendo pequena variação do potencial de pico anódico de $E_{pa} = 375$ mV para, $E_{pa} = 405$ mV. Os voltamogramas do α_2 Ni-V, e α_2 Ni-A demonstram ter menores valores de corrente anódica, comparado ao α_2 Ni, no entanto há um progressivo aumento da corrente anódica quando adicionado o analito, nota-se que também existe um deslocamento para potenciais positivos $E_{pa} = 384$ mV para $E_{pa} = 415$ mV e $E_{pa} = 377$ mV para $E_{pa} = 410$ mV. Fica evidente que os melhores resultados obtidos na eletrooxidação do ciclohexanol, é para o VC do alfaNi, comparado aos MMEs, sendo justificado pela maior quantidade de Níquel para alfaNi, comparado a quantidade de níquel nas argilas, calculado as quantidades por espectroscopia de absorção atômica, no capítulo 4. A oxidação do ciclohexanol pode ser uma maneira de produzir ácido adípico, como nos trabalhos citados abaixo.

Qingfeng Yi et al.[137] mostra uma maneira de produção do ácido adípico via eletrossíntese em meio básico 1mol/L de NaOH, com o eletrodo de referência de calomelano, onde o ciclohexanol é oxidado por eletrólise, pelo Ni(OH)₂ por voltametria cíclica. Sendo os picos de oxidação e redução do Ni(OH)₂/NiOOH, 360 e 275 mV, com a densidade de carga em torno de 2,5 mA/cm², chegando a 16 mA/cm² quando está sendo adicionado o analito ciclohexanol. Havendo deslocamento do pico anódico para regiões mais positivas, e também o aparecimento de picos acoplados referente a mistura de fases do hidróxido de níquel alfa e beta Ni(OH)₂, sendo relatado na literatura a grande instabilidade da fase alfa-Ni(OH)₂,. Qingfeng Yi et al em um segundo artigo com o Ni(OH)₂ suportado em titânio, com a atividade eletrocatalítica do ciclohexanol sendo investigada por voltametria cíclica, mas existindo mistura de fases β -Ni(OH)₂/ β -

NiOOH e α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH, com as mesmas condições do trabalho citado acima [138].

Para os MMEs e para o α Ni, com resultados semelhantes aos artigos citados, mas com o diferencial de possuir estabilidade após ciclagens, mantendo-se a fase α Ni mesmo após a oxidação do ciclohexanol.

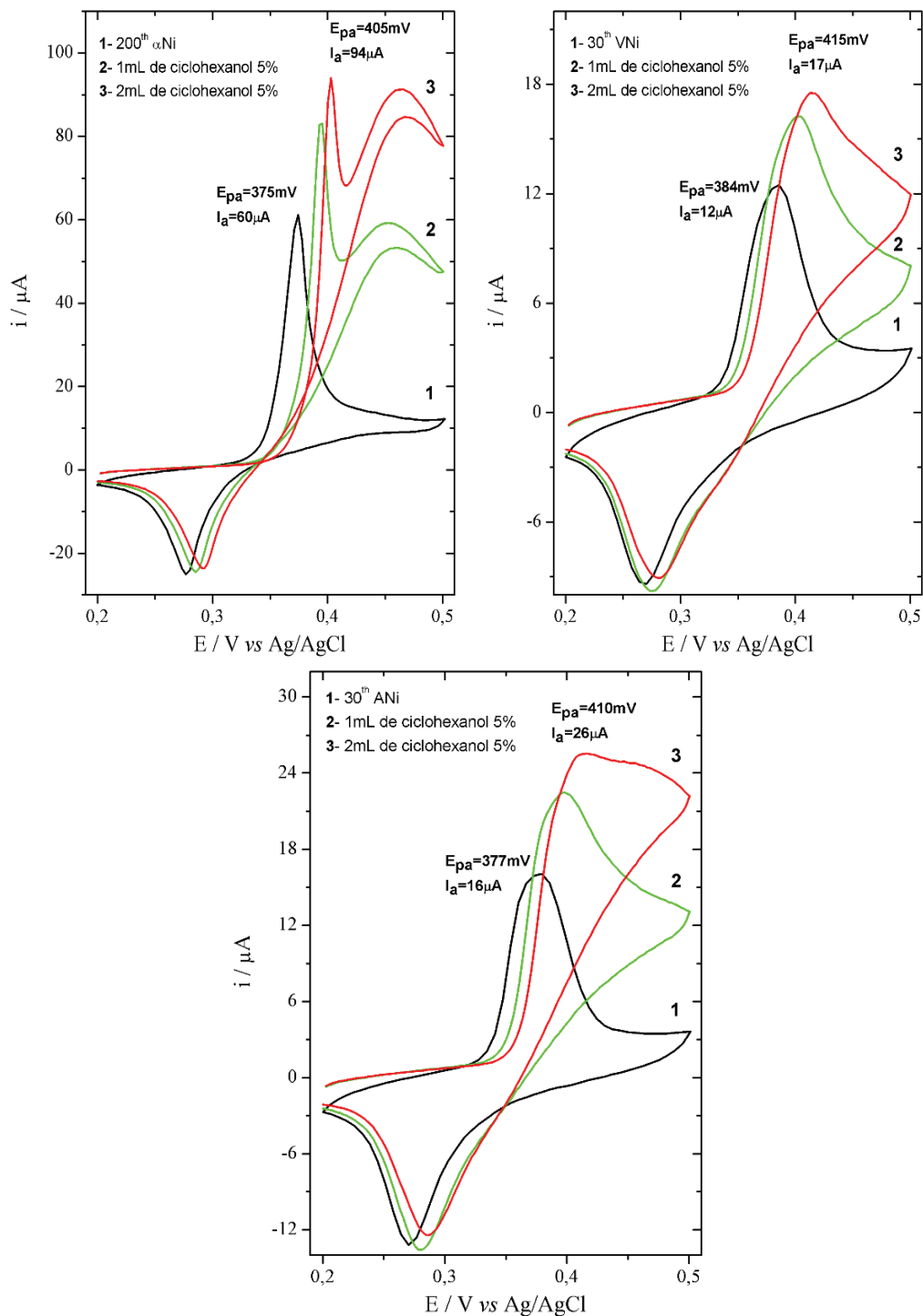


Figura 36. VCs do α_2 Ni, α_2 Ni-A, α_2 Ni-V, com adições de 5 % de Ciclohexanol a partir do 200^o ciclo de (1mL, 2mL), em eletrólito suporte de KOH 1M, com $v= 20$ mV/s, área geométrica do eletrodo $0,02 \text{ cm}^2$.

CAPÍTULO 6

6.1 Conclusões dos Materiais Mistos Eletroativos (MMEs)

A partir da síntese pelo processo sol gel, método simples e barato, é possível produzir os MME com boa reprodutibilidade. As argilas materiais não eletroativos, que após funcionalizadas com o α -Ni(OH)₂, geram um MME capaz de armazenar energia.

Os dados de DRX, TG, EDS, mostraram que a argila Argel hospeda tanto na superfície, quanto intercalado, com uma composição maior do α_2 -Ni(OH)₂, tendo como consequência, melhores respostas eletroquímicas como: menores valores de (ΔE_p), mantendo – se estável após ciclagens, e a razão entre as cargas anódicas e catódicas próximos da unidade, havendo aumento na capacidade de carga permanecendo constante após 500^o ciclos 489 mAh g⁻¹.

O α_2 Ni-V, traz boas respostas eletroquímicas mas, após múltiplas ciclagens (100^o ciclos), há um aumento na variação dos ΔE_p , e a capacidade de carga diminui após ciclagens. A melhor performance voltamétrica para os MMEs com a argila Argel, está relacionado a sua natureza, principalmente pela facilidade de troca iônica no seu espaço interlamelar, com os materiais eletroativos alfa1 e alfa2.

Nota-se pelos dados que embora α -Ni(OH)₂ puro tenha resultados voltamétricos interessantes, converte - se a fase beta após 100^o ciclos redox, diminuindo a capacidade de carga. Sendo os MME fortes candidatos para aplicações em eletrocatalise, ou armazenamento de energia, para baterias de Ni/MH. Pois há poucos trabalhos relatados na literatura, onde há estabilização do polimormo α - Ni(OH)₂ após 500^o ciclos.

6.2 *Perspectivas Futuras*

Explorar melhor o comportamento eletroquímico dos MMEs, com medidas de impedância eletroquímica, para determinar condutividade eletrônica, e mobilidade dos íons.

Desvendar uma maneira de elucidar o fenômeno ocorrido nas ciclagens sucessivas dos MMEs (α_1 Ni-A, α_1 Ni-V), em relação aos picos acoplados.

Está sendo desenvolvida uma tese somente com aplicações dos MMEs, como; sensor de ureia, eletrocatalise de alcoóis, na eletrossíntese do ciclohexanol buscando produzir o ácido adípico.

Está sendo desenvolvida uma segunda tese buscando elucidar as diferentes propriedades estruturais, morfológicas, e eletroquímicas, dos hidróxidos de níquel de diferentes sais e bases precursores.

6.3 Artigos e patentes envolvendo síntese do Polimorfo α -Ni(OH)₂

6.3.1 *Artigos Publicados*

- 1) Modolo, M.L.; **Danczuk, Marins**; Anaissi, F.J.; Araki, K.; Fujiwara, S.T., Carbon Ceramic Electrodes Modified with Alpha-Nickel Hydroxide Applied to the Electro-Oxidation of Methanol in Alkaline Medium. ECS Transactions, 61, 319-330, 2014.
- 2) **Danczuk, Marins**; Nunes Jr., C.V.; Araki, K.; Anaissi, F.J., Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized alpha-Ni(OH)₂. Journal of Solid State Electrochemistry (Print), v. 18, p. 2279-2287, 2014.
- 3) 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 (Print), v. 11, p. 3985-3996, 2011.
- 4) Rocha, M.A.; Toma, H.E.; Araki, K.; Winnischofer, H.; Anaissi, F.J. Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites. Materials Research Bulletin, v. 44, p. 970-976, 2009.
- 5) Martins, Paulo R.; Ferreira, L. M. Cerdeira; Araki, Koiti; Angnes, Lúcio. Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide

modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 192, p. 601-606, 2014.

6) Martins, P. R.; Toma, Sergio Hiroshi; Nakamura, M.; Toma, H.E.; Araki, Koiti. Thermodynamic Stabilization of Nanostructured Alpha-Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ for High Efficiency Batteries and Devices. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*, p. 20261-20266, 2013.

7) Martins, P. R.; Gonçalves Nery Motta, Alessandra; Nakamura, Marcelo; Araki, Koiti; Angnes, Lúcio. Nanostructured Alpha-Nickel Hydroxide Electrodes for High Performance Hydrogen Peroxide Sensing. *Electroanalysis (New York, N.Y.)*, v. 25, p. 2060-2066, 2013.

8) Martins, P. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, S. H.; Rocha, M. A.; Toma, H. E.; Araki, Koiti. Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. *Journal of Power Sources (Print)*, v. 218, p. 1-4, 2012.

9) Martins, P. R.; Angnes, L.; Rocha, M. A.; Toma, H. E.; Araki, K.. Highly Sensitive Amperometric Glucose Sensors Based on Nanostructured-Ni(OH)₂ Electrodes. *Electroanalysis (New York, N.Y.)*, v. 23, p. 2541-2548, 2011.

6.3.2 Patentes e registros

1) ARAKI, Koiti; TOMA, H. E.; Anaissi, F. J.; ROCHA, Michele Aparecida. **Método de Preparação e Uso de Nanopartículas de Alfa-Hidróxido de Níquel na Forma de Sol e Gel**. 2010, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI10004823, data de depósito: 18/02/2010, título: "Método de Preparação e Uso de Nanopartículas de Alfa-Hidróxido de Níquel na Forma de Sol e Gel", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Instituição(ões) financiadora(s): Fapesp.

2) Araki, K.; Toma, H.E.; Rocha, M.A.; Anaissi, F.J.; Martins, P. R. **Nanopartículas de Alfa Hidróxido Misto de Níquel e de Cobalto, Nanomateriais e Uso**. 2012, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0169363, data de depósito: 10/07/2012, título: "Nanopartículas de Alfa Hidróxido Misto de Níquel e de Cobalto, Nanomateriais e Uso", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da

Propriedade Industrial. Instituição(ões) financiadora(s): Universidade de São Paulo e Universidade Estadual do Centro-Oeste.

3) Anaissi, F.J.; Modolo, M. L.; **Danczuk, M.**; Fujiwara, S.T.; Araki, K. Compósito, Processo de Fabricação do Compósito e Eletrodo. 2014, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020140079343, data de depósito: 02/04/2014, título: **"Compósito, Processo de Fabricação do Compósito e Eletrodo"**, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

4) Anaissi, F. J.; **Danczuk, M.**, Nunes, Cícero V.; Araki, K. ; Rocha, Michele A.; Toma, H.E.; **'Processo de Produção de Materiais Mistos Eletroativos (MME) À Base de Alfa-Ni(OH)₂ em Argilas Esmectitas. 2014**, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020140223029, data de depósito: 09/09/2014, título: "'Processo de Produção de Materiais Mistos Eletroativos (MME) À Base de Alfa-Ni(OH)₂ em Argilas Esmectitas", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

6.4 Referências Bibliográficas

- [1] Sookao, H;. Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. V 8, pp. 36-42, 1994.
- [2] Zarbin, Aldo J. G; Química de (nano)materiais; Química Nova, v.30 n^o.6, 2007.
- [3] Danczuk, M.;. Nunes Jr, C. V; Araki, K.; Fauze Jacó Anaissi; Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂; J Solid State Electrochem;18, 2279–2287, 2014.
- [4] G.-R. Fu, Z.-A. Hu, L.-J. Xie, X.-Q. Jin, Y.-L. Xie, Y.-X. W. Z.-Y. Zhang, Y.-Y. Yang, H.-Y. Wu, Electrodeposition of Nickel Hydroxide Films on Nickel Foil and Its Electrochemical Performances for Supercapacitor. International, Journal. Electrochemical Science, 4 1052 -1062, 2009
- [5] G. Sakai, M. Miyazaki, T. Kijima, Synthesis of β - Ni(OH)₂ Hexagonal Plates and Electrochemical Behavior as a Positive Electrode Material, Journal of The Electrochemical Society 157, 932, 2010.
- [6] M. Vidotti, C. Greco, E. A. Ponzio, S. I. C. de Torresi, Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes, Electrochemistry Communications 8, 554, 2006.
- [7] H. Liu, G. Yan, F. Liu, Y. Zhong, B. Feng, Structural electrochemical and optical properties of NiO_xH_y thin films prepared by electrochemical deposition, Journal of Alloys and Compounds 481, 385, 2009.
- [8] A.I. Inamdar, A.C. Sonavane, S.M. Pawar, Young Sam Kim, J.H. Kim, P.S. Patil, Woong Jung, Hyunsik Im, Dae-Young Kim, Hyungsang Kim, Electrochromic and electrochemical properties of amorphous porous nickel hydroxide thin films, Applied Surface Science, 257, 9606, 2011
- [9] M. Jayalakshmi, M. M. Rao, K. B. Kim, Effect of Particle Size on the Electrochemical Capacitance of α -Ni(OH)₂ in Alkali Solutions, International, Journal Electrochemical Science; 1, 324, 2006
- [10] V. R. R. Pulimi, P. Jeevanandam, The effect of anion on the magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesized by homogeneous precipitation Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 2556, 2009.

-
- [11] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, J.L. Yang, Y.B. Chen, S.Y. Guo, Nickel foam-supported porous α - Ni(OH)₂ / NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material, *Electrochimica Acta*, 56, 2627, 2011.
- [12] M. R. da Silva, A. C. Dias Ângelo, L. H. Dall'Antonia, Supported nickel hydroxide: a low cost catalyst for alcohol electro-oxidation in alkaline médium, *Química Nova*, 33, 2027, 2010.
- [13] M. Vidotti, M.R. Silva, R.P. Salvador, S.I. Córdoba de Torresi, L.H. Dall'Antonia, Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel / cobalt hydroxide electrodes. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4030.
- [14] M.A. Kiani, M.F. Mousavis, S. Ghasemi, Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro-as nickel battery cathode material and nano-particles of Ni(OH)₂, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5794.
- [15] M.A. Rocha, F.J. Anaissi, H. E. Toma, K. Araki, H. Winnischofer, Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂ / bentonite composites *Materials Research Bulletin* 44, 970, 2009.
- [16] M.A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F.J. Anaissi, H.E. Toma, A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 3985, 2011
- [17] Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.
- [18] Spinacé, E. V.; Linardi, M.; Neto, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- [19] Yan, W.; Dan Wang, D.; Diaz, Luis; G. Botte, G.; Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation; *Electrochimica Acta*, Volume 134, 10, 266-271, 2014.
- [20] Vidotti, M.; Torresi, R.; Torresi, S. I. C. D. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. *Química Nova*, v. 33, p. 2176-2186, 2010.
- [21] R.M.A.Tehrani, S. A. Ghani, Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel, *Electrochimica Acta* 70, 153, 2012.

-
- [22] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 354, 2010
- [23] H. Razmi, E.S. Habibi, H. Heidari, Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles *Electrochimica Acta* 53, 8178, 2008.
- [24] X. He, J. Li, H. Cheng, C. Jiang, C. Wan, Controlled crystallization and granulation of nano-scale Ni(OH)₂ cathode materials for high power Ni-MH batteries. *Journal of Power Sources* 152, 285, 2005.
- [25] Hu W-K, Noreus D., Alpha nickel hydroxides as lightweight nickel electrode materials for alkaline rechargeable cells. *Chem Mater* 15: 974–978, 2003.
- [26] Qingfeng Yi et al; “Electrocatalytic Oxidation Of Cyclohexanol on a Nickel Oxyhydroxide Modified Nickel Electrode In Alkaline Solutions; *Catalysis Communications*, 8, 1017–1022, 2007.
- [27] Qingfeng Yi et al; A Novel Titanium-Supported Nickel For Cyclohexanol Oxidation In Alkaline Solutions; *Electroanalytical Chemistry; Electroanalyst*, 610, 163–170, 2007.
- [28] Veda Sri Vedharathinam, Gerardine G. Botte. Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta* 108, 660– 665, 2013.
- [29]. Z. A. Hu, Y. L. Xie, Y. X. Wang, H. Y. Wu, Y. Y. Yang, Z. Y. Zhang, Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors, *Electrochimica Acta* 54, 2737, 2009.
- [27] S. I. Córdoba de Torresi, The effect of manganese addition on nickel hydroxide electrodes with emphasis on its electrochromic properties, *Electrochimica Acta* 40, 1101, 1995.
- [28] J. A. K. Sood, Studies on the effect of cobalt addition to the nickel-hydroxide electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16, 274, 1986.
- [29] S. I. C. de Torresi, K. Provazi, M. Malta, R. M. Torresi, Effect of Additives in the Stabilization of the Alpha Phase of Ni(OH)₂ Electrodes. *Journal of Electrochemical Society* 148,1179, 2001.

-
- [30] Y.W., Lia; J.H, Yao; Effect of interlayer anions on the electrochemical performance of Al-substituted α -type nickel hydroxide electrodes. *international journal of hydrogen energy* 35, 2539, 2010.
- [31] L. Bing, Y. Huatang, Z. Yunshi, Z. Zuoxiang, S. Deying, Cyclic voltammetric studies of stabilized α -nickel hydroxide electrode, *J. Power Sources* 79, 277, 1999.
- [32] M. Vidotti, R. P. Salvador, S. I. C. de Torresi, Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 35, 2009
- [33] P.R. Martins, A. L. A. Parussulo, S. H. Toma, M. A. Rocha, H. E. Toma, K. Araki, Highly stabilized α -NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application, *Journal Power Sources* 218, 1, 2012
- [34] M. Vidotti, C. Greco, E. A. Ponzio, S. I. C. de Torresi, Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes, *Electrochemistry Communications* 8, 554, 2006
- [35] Zhang, W.; Jiang, W.; Yu, L.; Fu, Z.; Xia, W.; Yang, M. Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical Ni(OH)₂ positive materials for Ni–MH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 1, p. 473-480, 2009.
- [36] Hu, C.-C.; Chen, J.-C.; Chang, K.-H. Cathodic deposition of Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ for asymmetric supercapacitors: Importance of the electrochemical reversibility of redox couples. *Journal of Power Sources*, v. 221, n. 0, p. 128-133, 2013.
- [37] Lang, J.-W.; Kong, L.-B.; Liu, M.; Luo, Y.-C.; Kang, L. Co_{0,56}Ni_{0,44} Oxide Nanoflake Materials and Activated Carbon for Asymmetric Supercapacitor. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 157, n. 12, p. A1341-A1346, January 1, 2010 2010.
- [38] Chigane, M.; Ishikawa, M. Enhanced Electrochromic Property of Nickel Hydroxide Thin Films Prepared by Anodic Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n. 12, p. 3439-3443, January 1, 1994 1994.
- [39] Oliveira, S.C.D.; Torresi, R.M.; Torresi, S.I.C.D. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, p. 79-87, 2000.

-
- [40] Modolo, M.L.; Danczuk, M.; Anaissi, F.J.; Araki, K; Fujiwara, S.T., Carbon Ceramic Electrodes Modified with Alpha-Nickel Hydroxide Applied to the Electro-Oxidation of Methanol in Alkaline Medium. ECS Transactions, 61, 319-330, 2014.
- [41] Martins, P.R; Ferreira, L.M.C; Araki, K. ; Angnes, L; Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid. Sensors and Actuators. B, Chemical, v. 192, p. 601-606, 2014.
- [42] Martins, P.R.; Angnes, L; Rocha, M. A.; Toma, H.E.; Araki, K.; Highly Sensitive Amperometric Glucose Sensors Based on Nanostructured-Ni(OH)₂ Electrodes. Electroanalysis (New York, N.Y.), v. 23, p. 2541-2548, 2011.
- [43] H. Bode, K. Delmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickel hydroxide lektrode I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, Electrochimica Acta 11 (1966) 1079.
- [44] <http://www.scopus.com/home.url?zone=header&origin=resultsAnalyzer>, acesso no dia 04 de agosto de 2014.
- [45] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epee, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer and M. Figlarz; Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode; Solid State Ionics 84, 3 - 4, 239 - 248, 1996.
- [46] Mavis, B.; Akinc, M. Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: structural stability and electrochemistry. Journal of Power Sources, v. 134, n. 2, p. 308-317, 2004.
- [47] Sac-Epée, N.; Palacín, M. R.; Delahaye-Vidal, A.; Chabre, Y.; Tara Scon, J. M. Evidence for Direct γ -NiOOH \leftrightarrow β -Ni(OH)₂ Transitions during Electrochemical Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode. Journal of the Electrochemical Society, v. 145, n. 5, p. 1434-1441, 1998.
- [48] Barnard, R.; Randell, C. F. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes: Part V. Voltammetric behaviour of electrodes containing β -Ni(OH)₂. Journal of Power Sources, v. 9, n. 2, p. 185-204, 1983.
- [49] Freitas, M. B. J. G. Nickel hydroxide powder for NiO·OH / Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. Journal of Power Sources, v. 93, n. 1–2, p. 163-173, 2001.
- [50] M. Rajamathi, P. V. Kamath and R. Seshadri, Polymorphism in nickel hydroxide: Role of interstratifications, Journal of Materials Chemistry 10, 503, 2000.

-
- [51] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxide stable in KOH medium Part II. α -Hydroxide with a turbostratic structure *Journal Power Sources* 35, 279, 1991.
- [52] Li, Y.; Yao, J.; Zhu, Y.; Zou, Z.; Wang, H.; Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide, *Journal of Power Sources*, V. 203, 177-183, 2012.
- [53] M. Jayalakshmi, N. Venugopal, B. R. Reddy, M. M. Rao, Optimum Conditions to prepare high yield, phase pure α - Ni(OH)₂ nanoparticles by urea hydrolysis and electrochemical ageing in alkali solutions, *Journal of Power Sources* 150, 272, 2005.
- [54] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Saceppe, J.M. Tarascon, Electrochemical and Raman studies of beta-type nickel hydroxides Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ electrode materials. *Journal of The Electrochemical Society* 144, 2614, 1997.
- [55] Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J. F.; Delmas, C.; Braconnier, J. J.; Figlarz, M.; Fievet, F.; Guibert, A. D. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*, v. 8, n. 2, p. 229-255, 1982.
- [56] Moore D M, Reynolds R C, X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford, New York 1997.
- [57] K. Provazi, M.J. Giz, L.H. Dall'Antonia, S.I. Cordoba. de Torresi, The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior, *Journal. Power Sources* 102, 224, 2001
- [58] S. Cabanas-Polo, K.S. Suslick, A. J. Sanchez-Herencia, Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders, *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 901, 2011.
- [59] L. Liu, Z. Zhou, C. Peng, Sonochemical Intercalation Synthesis of Nano-Nickel Oxyhydroxide: Structure and Electrochemical Properties, *Electrochimica Acta* 54, 434, 2008.
- [60] D. A. Corrigan, R.M. Bendert, Effect of coprecipitated metal-ions on the electrochemistry of nickel-hydroxide thin-films – cyclic voltammetry in 1M KOH, *Journal of The Electrochemical Society* 136, 1369, 1989.
- [61] R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes.I. Measurement of reversible potentials, *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 109, 1980.

-
- [62] Ming-Yao Cheng, Bing-Joe Hwang, Transformation of β -Ni(OH)₂ to NiO nano-sheets via surface nanocrystalline zirconia coating: Shape and size retention, *Nanoscale Research Letters*, 2, 28, 2007.
- [63] X. Z. Fu, X.Wang, Q.C. Xu, J. Li, J.Q. Xu, J.D. Lin, D.W. Liao, Physical characterization, electrochemical performance and storage stability of spherical Al-substituted γ -NiOOH, *Electrochimica Acta* 52, 2109, 2007.
- [64] Aguiar, M. R. M. P. D.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- [65] Teixeira-Neto, É.; Teixeira-Neto, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, p. 809-817, 2009.
- [66] Coelho, A. C. V. S., P.S. . Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas - uma Revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.
- [67] Luna, F. J.; Schuchardt, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. *Química Nova*, v. 22, p. 104-109, 1999.
- [68] Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, v. 22, p. 693-709, 1999.
- [69] Anaissi, F. J.; Demets, G. J. F.; Toma, H. E.; Dovidauskas, S.; Coelho, A. C. V. Characterization And Properties Of Mixed Bentonite-vanadium(V) oxide xerogels. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 1–2, p. 289-306, 2001.
- [70] Demets, G. J. F.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E.; Fontes, M. B. A. Preparation and properties of polypyrrole/bentonite/vanadium (V) oxide ternary composites. *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 4, p. 683-695, 2002.
- [71] Beall, G. W.; Goss, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 27, n. 3–4, p. 179-186, 2004.
- [72] De Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1–2, p. 8-24, 2008.
- [73] Da Fonseca, M. G.; Airoidi, C. New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 1–2, p. 277-287, 2001.

-
- [74] Fonseca, M. G. D.; Airoidi, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. *Química Nova*, v. 26, p. 699-707, 2003.
- [75] Jha, A; Garade A.C; Shirai, M; Rode, C.V; Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction; *Applied Clay Science*; V 74, P 141-146, 2013.
- [76] Mudrinić, T; Mojović, Z; Milutinović-Nikolić, A; Banković, P. Dojčinović, B; Vukelić, N; Jovanović, D; Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol; *Electrochimica Acta*; V 144, 20, P 92-99, 2014.
- [77] Zhu, L; Sanchez, C; Bergaya, F; Special Issue Advances in Applied Clay Science: Intercalated nanomaterials: From functional clays to advanced hybrid lamellar compounds, *Applied Clay Science*, V 100, October, p 1, 2014.
- [78] Bergaya, F; Theng, B.K.G; Lagaly, G; Handbook of Clay Science, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1, 2006.
- [79] Zhou, C.-H; Zhang, D; Tong, D-S; Wu, LM; W-H Yu, W-H; Ismadji, S; *Chemical Engineering Journal*; v 209, p. 223–234, 2012.
- [80] De Leon, M.A; Castiglioni; Bussi, J.J; Sergio, M; Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process; *Catalysis Today*; 133–135, 600–605, 2008.
- [81] Bertagnolli, C; Kleinübing, S.J; Carlos da Silva, M.G; Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds *Applied Clay Science*, v 53, p 73–79, 2011.
- [82] Khaorapapong, N; Ogawa, M; Solid-state intercalation of 8-hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. *Applied Clay Science* v. 35, p. 31–38, 2007.
- [83] Kubranova, M; Jona, E; Rudinska, E; Nemcekova, K; Ondrušová, D; Pajtášová, M; Thermal properties of Co-, Ni- and Cu-exchanged montmorillonite with 3-Hydroxypyridine; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; v. 74, p. 251–257, 2003.
- [84] Lagaly, G; Fernandez Gonzales, M; Weiss, A; Problems in layer-charge determination of montmorillonites; *Clay Minerals* v.11, p. 173–187, 1976.

-
- [85] Lombardi, B.M; Torres Sanchez, R.M; Eloy, P; Genet, M; Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 33, p. 59–65, 2006.
- [86] Ennajih, H; Hicham Gueddar, H; El Kadib, A; Bouhfid R; Bousmina, M; Essassi, E.M; Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite; *Applied Clay Science*; v. 65–66, p.139–142, 2012.
- [87] Khaorapapong, N; Ogawa, M; Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-,Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites; *Applied Clay Science*; v 35, p.31–38, 2007.
- [88] Yin, K.; Hong, H; Churchman, G.J; Rongbiao Li, R; Li, Z; Wang, C; Han, W; Hydroxy-interlayered vermiculite genesis in Jiujiang late-Pleistocene red earth sediments and significance to climate *Applied Clay Science* 74, 20–27, 2013.
- [89] Scott, B.; Crouse, J.; Correia, M. Sun, L.; Villemure, G; Preparation of well-ordered hexagonal particles of synthetic cobalt smectites containing electrochemically active cobalt(II) sites; *Applied Clay Science* 48, 46-54, 2010.
- [90] Carriazo, J.G; Molina, R; Moreno, S; A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite; *Applied Catalysis A; General* v. 334, p. 168–172, 2008.
- [91] Mary Nancy, T.E; Anitha Kumary, V; Synergistic electrocatalytic effect of grapheme / nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid; *Electrochimica Acta* v.133, 233–240, 2014.
- [92]. M. R. da Silva, A. C. Dias Ângelo, L. H. Dall'Antonia, Supported nickel hydroxide: a low cost catalyst for alcohol electro-oxidation in alkaline médium, *Química Nova*, 33, 2027, 2010
- [93] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, *Journal Power Sources* 156, 655 (2006).
- [94] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progr. Solid State Chemistry*. 18, 259 1988.
- [95] Santana, A. I. C.; Díaz, S. L.; Barcia, O. E.; Mattos, O. R.; *J. Electrochem. Soc.*156, 2009.
- [96] Desilvestro, J.; Corrigan, D. A.; Weaver, M. J.; *J. Electrochem. Soc.* 135, 1988.
- [97] Wu, M. S.; Huang, Y. A.; Yang, C. H.; *J. Electrochem. Soc.* 155, A798, 2008.
- [98] Nam, K. W.; Kim, K. B.; *J. Electrochem. Soc.*,149, A346, 2002.

-
- [99] Chang, Y.; Qiao, J.; Liu, O.; Shangguan, L.; Ma, X.; Shuang, S.; Dong, C.; Anal. Lett., 41, 3147; 2008.
- [100] Soler-Illia GJAA, Jobbagy, M; Regazzoni, A.E; Blesa, M.A; Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism. Chem. Mater;11, 3140–3146, 1999.
- [101] Xu, L; Ding, Y-S; Chen, C-H; Zhao, L; Rimkus, C; Joesten, R; Suib, SL; 3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. Chem Mater 20(1):308–316, 2007.
- [102] Ida, S; Shiga, D; Koinuma, M; Matsumoto, Y; Synthesis of hexagonal nickel hydroxide nanosheets by exfoliation of layered nickel hydroxide intercalated with dodecyl sulfate ions. J Am Chem Soc 130(43):14038–14039, 2008.
- [103] F. Sinem Ertaş; Recep Kaş; Uğur Ünal; Özgür Birer; Sonochemical synthesis and electrochemical characterization of α -nickel hydroxide: precursor effects. J Solid State Electrochem, 17, 1455–1462, 2013.
- [104] Tower, O.F.; *J. Phys. Chem.* 28 (2), 176, 1924.
- [105] M. Meyer, A. Bée, D. Talbot, V. Cabuil, J.M. Boyer, B. Répetti, R. Garrigos. Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water. Journal of Colloid and Interface Science 277, 309–315, 2004.
- [106] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, S.L.I. Chan, Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values, J. Power Sources 112, 428–434, 2002.
- [107] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, X.-L. Hu, D-nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets, J. Phys. Chem. B 108, 3488–3491, 2004.
- [108] M.-G. Ma, J.-F. Zhu, J.-X. Jiang, R.-C. Sun, Hydrothermal-polyol route to synthesis of β -Ni(OH)₂ and NiO in mixed solvents of 1,4-butanediol and water, Mater. Lett. 63, 1791–1793, 2009.
- [109] E. Zhang, Y. Tang, Y. Zhang, C. Guo, L. Yang, Hydrothermal synthesis of β -nickel hydroxide nanocrystalline thin film and growth of oriented carbon nanofibers, Mater. Res. Bull. 44, 1765–1770, 2009.
- [110] P. Jeevanandam, Y. Kolytyn, A. Gedanken, Synthesis of nanosized α -nickel hydroxide by a sonochemical method, Nano. Lett. 1, 263–266, 2001.
- [111] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline Jr., The sonochemical hot spot, J. Am. Ceram. Soc. 108, 5641–5642, 1986.

-
- [112] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 659–683, 2008.
- [113] T.E. Mary Nancy; V. Anitha Kumary; Synergistic electrocatalytic effect of graphene/nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Electrochimica Acta* 133 (2014) 233–240.
- [114] Fleischmann, M., Korinek, K., Pletcher, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry* 31, 39–49; 1971.
- [115] Vidasri Vedharathinam, Gerardine G. Botte Understanding The Electro-Catalytic Oxidation Mechanism Of Urea On Nickel Electrodes In Alkaline Medium. *Electrochimica Acta* 81, 292-300, 2012.
- [116] B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan; Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis; Volume 53, 688-692, 2004.
- [117] M. Hasanzadeha, G. Karim-Nezhada, M.G. Mahjanib, M. Jafarianb, N. Shadjoua, B. Khalilzadehc, L.A. A Study Of The Electrocatalytic Oxidation Of Cyclohexanol On Copper Electrode”, *Catalysis Communications.* 10, 295-299, 2008.
- [118] M.U. Anu Prathapa; Biswarup Satpati; Rajendra Srivastavaa; “Facile Preparation of β -Ni(OH)₂-NiCO₂O₄ Hybrid Nanostructure And its Application In The Electro-Catalytic Oxidation Of Methanol”, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 368-380.
- [119] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8^a ed. Norte-Americana, Thomson Learning Ltda, 2006.
- [120] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. *Química Inorgânica*, 3^a ed., Porto Alegre, Bookman, 2003.
- [120] Brett, A. M. O. E. B., C.M. *Eletroquímica, Princípios, métodos e aplicações.* 1993.
- [121] ROCHA, Michele Aparecida. Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-16092009-094433/>>.
- Acesso em: 2014 – 10 – 05.
- [122]. Z. A. Hu, Y. L. Xie, Y. X. Wang, H. Y. Wu, Y. Y. Yang, Z. Y. Zhang, Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered

double hydroxides as electrode materials for supercapacitors, *Electrochimica Acta* 54, 2737, 2009.

[123] L. Bing, Y. Huatang, Z. Yunshi, Z. Zuoxiang, S. Deying, Cyclic voltammetric studies of stabilized α -nickel hydroxide electrode, *Journal Power Sources* 79, 277, 1999.

[124] Y. Li, X. Xie, J. Liu, M. Cai, J. Rogers, W. Shen, Synthesis of α -Ni(OH)₂ with hydrotalcite-like structure: Precursor for the formation of NiO and Ni nanomaterials with fibrous shapes, *Chemical Engineering Journal*, 136, 398, 2008.

[125] Z.F. Zhu, N. Wei, H. Liu, and Z.L. He, Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of Ni(OH)₂ Architectures and Their In Situ Thermal Conversion to NiO, *Advanced Powder Technology*, 22, 422, 2011.

[126] G.T. Cheek and W.E. O'Grady, Measurement of hydrogen uptake by palladium using a quartz crystal microbalance, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 277 (1990) 341

[127] G.T. Cheek, W.E. O'Grady, Redox behavior of the nickel oxide electrode system: quartz crystal microbalance studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 173.

[128] H. Varela, M. Malta. R. M. Torresi, Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo, *Química. Nova* 23 (2000) 664.

[129] L. Su, L. Gong, J. Gao, The supercapacitive performances of Co(OH)₂/Ni(OH)₂ composites in lithium hydroxide solution: Selection of electrolyte and effect of weight ratio *Journal Power Sources* 209 (2012) 141.

[130] I.C. Faria, R. Torresi and A. Gorenstein, Electrochemical intercalation in NiO_x thin films, *Electrochimica. Acta* 38 (1993) 2765.

[131] G. Yuan, K. Huang, S. Liu, Y. Li, H. Wang, Synthesis and characterization of spherical nonstoichiometric Ni(OH)_x (x = 2.03–2,10) as electrode materials *Journal Power Sources* 195 (2010) 5094.

[132] X. Wang, P.J. Sebastian, A.C. Millan, P.V. Parkhutik, S.A. Gamboa, Electrochemical study of nanostructured multiphase nickel hydroxide, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 8 (2005) 101.

[133] H. Razmi, E.S. Habibi, H. Heidari, Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8178.

-
- [134] MARIANI, Filipe Quadros; VILLALBA, Juan Carlo; ANAISSI, Fauze Jacó Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 5 (4): 249-256, 2013.
- [135] Silva Jr., Ademário Íris da; Araujo Filho, Hiram da Costa; Silva, Reinaldo Carvalho; Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. *Quím. Nova*, vol.23, n.4, p. 512-517, 2000.
- [136] Aleksander Ciszewski; Izabela Stepniak; Nanoparticles of Ni(OH)₂ embedded in chitosan membrane as electrocatalyst for non-enzymatic oxidation of glucose; *Electrochimica Acta*. V 111, 30, 185-191, 2013.
- [137] Qingfeng Yi, Jingjing Zhang, Wu Huang, Xiaoping Li. Electrocatalytic Oxidation of Cyclohexanol on a Nickel Oxyhydroxide Modified Nickel Electrode in Alkaline Solutions. *Catalysis Communications* 8, 1017–1022, 2007.
- [138] Yi, Wu Huang, Jingjing Zhang, Xiaoping Liu, Lei Li, A novel titanium-supported nickel electrocatalyst for cyclohexanol oxidation in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 610, 2, p. 163-170, 2007.