BIBLIOTECA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

L. 19 735

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO EFEITO DE
ADITIVOS SOBRE AS REAÇÕES DO ELETRODO DE
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL**

KELLIE PROVAZI DE SOUZA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Susana Inés Córdoba de Torresi

São Paulo

2001

17
12

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S729e Souza, Kellie Provazi de
Estudo espectroeletroquímico do efeito de aditivos sobre as
reações do eletrodo de hidróxido de níquel / Kellie Provazi de
Souza. -- São Paulo, 2001.
101p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Torresi, Susana Inés Córdoba de

I. Eletroquímica I. T. II. Torresi, Susana Inés Córdoba de,
orientador.

541.37 CDD

“Estudo Espectroeletróquímico do Efeito de Aditivos Sobre as Reações do Eletrodo de Hidróxido de Níquel”

KELLIE PROVAZI DE SOUZA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Profa. Dra. SUSANA INÊS CORDOBA DE TORRESI
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. MÁRCIA CARVALHO DE ABREU FANTINI
IF - USP

Profa. Dra. CARLA MARIA NASCIMENTO DA FONSECA
USF

SÃO PAULO
22 DE MAIO 2001.

Dedico esse trabalho ao Anderson e ao Leonardo,
duas pessoas que eu amo; e a meus pais, Marina
e Ademir, por tudo que a mim significam.

Agradecimentos

Meu agradecimento especial vai a Deus por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª. Susana Inés Córdoba de Torresi, pelo carinho com que me acolheu no início da minha carreira, pelo incentivo, amizade, apoio e pela paciência e eficiência com que vem me ensinando ao longo do tempo.

À Prof^ª. Janete M. Giz da USP de São Carlos, pela obtenção das micrografias por Microscopia de Força Atômica.

À Prof^ª. Elisabete Oliveira do Laboratório de Química Analítica pela utilização do Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio.

Ao Prof. Roberto M. Torresi e a seu aluno Marcos M. Malta da USP de São Carlos, pelo auxílio nas medidas por Microbalança a Cristal de Quartzo.

Ao laboratório de Espectroscopia Molecular pela utilização do Renishaw Raman Imaging Microscope.

À Andréia, ao Marcelo, ao Pablo e ao Luiz Henrique pelas valiosas discussões e sugestões (e também pela paciência). Aos demais colegas do laboratório pela convivência agradável e enriquecedora, em particular ao Eduardo pelo auxílio nas medidas de Espectroscopia Raman.

Ao meu marido, meus pais, meu sogro, minha sogra e minhas cunhadas pelo apoio dispensado.

RESUMO

O eletrodo de hidróxido de níquel é utilizado como o principal componente ativo do eletrodo positivo na maior parte das baterias alcalinas, como Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ e, mais recentemente, nas baterias de Ni/H_xM.

A necessidade de se desenvolver baterias de alta densidade de energia tem aumentado nos últimos anos. Com o advento dos veículos elétricos, micro computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, esta necessidade torna-se mais urgente.

Devido a sua propriedade de mudar de cor de transparente a marron intenso quando submetido a oxidação eletroquímica, o eletrodo de Ni(OH)₂ também é utilizado em dispositivos eletrocromicos, como óculos de sol, retrovisores eletrocromicos e janelas inteligentes, que escurecem com a aplicação de um potencial.

Apesar de boa durabilidade e capacidade, o eletrodo de Ni(OH)₂ possui alguns problemas, como por exemplo a proximidade dos potenciais de pico de oxidação com o início da reação de desprendimento de oxigênio, ocasionando uma perda de carga no processo de oxidação. Por essa razão, é necessário o estudo do efeito de aditivos para que haja a separação destes picos, bem como o aumento da eficiência eletrocromica deste eletrodo.

ABSTRACT

Nickel hydroxide electrode is used as the main active component of the positive electrode in most alkaline batteries, such as Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ and, more recently, in Ni/HxM batteries.

The search for developing batteries of high energy density was increased in the last years. With the advent of the electric vehicles, cells, computers and other portable devices, the necessity becomes urgent.

Because of the property to change from transparent to intense brown color when submitted to electrochemical oxidation, the Ni(OH)₂ electrode is also used in electrochromic devices, as sun glasses, rear mirrors and intelligent windows, that become colored with the application of a potential.

In spite of their durability and capacity, Ni(OH)₂ electrodes present some problems, as being close to the beginning of oxygen evolution reaction, causing a loss of charge efficiency in the oxidation process. For this reason, it is necessary to study the role played by some additives in separating the Ni²⁺/Ni³⁺ and O₂ evolution processes and in the increase of the electrochromic efficiency of this electrode.

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Baterias: Características gerais	2
1.1.1	Componentes de uma bateria	4
1.1.2	Classificação de baterias	6
1.2	Apresentação das baterias de níquel-hidreto metálico	10
1.2.1	Funcionamento das baterias de níquel-hidreto metálico	12
1.2.2	Características das ligas de hidreto metálico	14
1.3	Eletrodos de Ni(OH)_2 em baterias alcalinas	15
1.4	Eletrodos de Ni(OH)_2 , aspectos gerais	17
1.4.1	Comportamento eletroquímico	17
1.4.2	Comportamento eletrocromico	18
1.4.3	Características físico-químicas	19
1.5	Efeito de aditivos para melhorar o rendimento dos eletrodos de hidróxido de níquel	21
1.5.1	Efeito do Cobalto	23
1.5.2	Efeito do LiOH	25
1.6	Técnicas empregadas no estudo dos eletrodos de Ni(OH)_2	26
1.6.1	Espectroscopia Raman	26
1.6.2	Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica	29
1.6.2.1	Aplicação da Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica em estudos do eletrodo de Ni(OH)_2	31
2	Objetivos	33
3	Parte experimental	36
3.1	Preparação dos filmes	36
3.1.1	Cela Eletroquímica	36
3.1.2	Pré-tratamento dos substratos	36
3.1.3	Eletrodeposição de Filmes simples	36
3.2	Espectroscopia com luz monocromática	37
3.2.1	Estudo das estruturas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$	38
3.3	Espectroscopia com luz policromática	39
3.4	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Argônio	39

3.4.1	<i>Análise das soluções de partida.....</i>	39
3.4.2	<i>Análise dos filmes formados.....</i>	39
3.5	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	40
3.5.1	<i>Pré-tratamento dos substratos de ouro para ativação da superfície para a caracterização SERS.....</i>	40
3.5.2	<i>Preparação dos pós de α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂ puros ou com aditivos.....</i>	40
3.5.3	<i>Preparação dos pós de α-Ni(OH)₂ puro ou com aditivos.....</i>	40
3.5.4	<i>Preparação dos pós de β-Ni(OH)₂ puro ou com aditivos.....</i>	40
3.5.5	<i>Deposição dos filmes em eletrodo de ouro.....</i>	41
3.5.6	<i>Instrumentação.....</i>	41
3.6	<i>Microscopia de Força Atômica.....</i>	41
3.7	<i>Microbalança a Cristal de Quartzo.....</i>	42
4	<i>Resultados e Discussão.....</i>	43
4.1	<i>Espectrometria Emissão Atômica com Plasma de Argônio....</i>	44
4.2	<i>Espectroeletroquímica com luz monocromática.....</i>	47
4.2.1	<i>Voltametria Cíclica e Medidas de Transmitância.....</i>	47
4.2.1.2	<i>LiOH como eletrólito.....</i>	57
4.2.1.3	<i>Estudos das Estruturas α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂.....</i>	60
4.3	<i>Espectroscopia com luz policromática.....</i>	64
4.4	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	68
4.4.1	<i>Espectros Raman dos pós de α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂ puros ou com aditivos a baixas frequências.....</i>	68
4.4.2	<i>Espectros Raman dos pós de α e β-Ni(OH)₂ puros ou com aditivos a altas frequências.....</i>	73
4.4.3	<i>Espectros Raman dos filmes de α-Ni(OH)₂ puro ou com aditivos a baixas frequências.....</i>	75
4.5	<i>Microscopia de Força Atômica.....</i>	76
4.6	<i>Microbalança a Cristal de Quartzo</i>	80
5	<i>Conclusões.....</i>	90
6	<i>Referências Bibliográficas.....</i>	94

INTRODUÇÃO

ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO EFEITO DE ADITIVOS SOBRE AS REAÇÕES DO ELETRODO DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL.

1. Introdução

1.1 Baterias: características gerais

Uma bateria é um dispositivo que pode armazenar energia química, ao finalizar o processo de carga e entregá-la como energia elétrica a um circuito externo. O processo de operação (descarga) implica na interação dos reagentes situados em cada eletrodo mediante a conexão externa. A conversão de distintas formas de energia também se produz em outros sistemas tais como plantas de potência térmica. Nesses casos a energia de combustão dos combustíveis se transforma primeiro em energia térmica (em fornos ou caldeiras), em seguida em energia mecânica (em turbinas ou equipamentos de combustão interna), e finalmente em energia elétrica (nos geradores). No caso das baterias, todo esse processo ocorre em uma etapa só.

A unidade fundamental de uma bateria é a cela galvânica (em honra ao físico italiano Luigi Galvani), a qual está formada por eletrodos imersos no

Figura 1: Esquema dos componentes da bateria

eletrólito e conectados a um circuito externo. Estas células conectadas em série constituem uma bateria (figura 1).

A forma, o tamanho das baterias e a natureza das reações químicas, dependem das condições de operação e de aplicação que lhe são dadas. É assim que se empregam como fonte de “combustível” de veículos elétricos, na combustão de motores, como fontes elétricas de emergência (baterias estacionárias), em computadores, como alimentação de marcapassos, em tecnologia aeroespacial, como fontes de potência em satélites, etc.¹⁻⁴

As características finais que distinguem um determinado tipo de bateria não dependem somente das reações que ocorrem nos eletrodos, já que para uma mesma reação de célula, se constituem sistemas com diferentes desempenhos de acordo com o uso da mesma; é assim que uma bateria de chumbo ácido para automóveis tem uma capacidade de 50 Ah, sendo que uma para uso industrial pode exceder os 1000 Ah. A capacidade da bateria, definida como a carga que pode ser obtida, usualmente medida em Ah, varia notavelmente para os diferentes tipos de sistemas de acordo com seu emprego, por exemplo uma bateria utilizada na tração de veículos necessita uma capacidade de 10 a 20 kAh, sendo que num marcapasso a capacidade necessária é da ordem de 0.5 Ah¹.

A energia elétrica é obtida a partir de uma transformação química espontânea (ou seja, uma reação de oxido-redução com uma mudança negativa de energia livre) na bateria. Os reagentes não interagem diretamente, mas sim através de um circuito externo e as reações ocorrem em diferentes sítios da célula. Cada uma delas são chamadas semi-reações.

Tomando uma bateria de chumbo ácido como exemplo, se podem escrever as semi-reações da seguinte maneira:

Semi-reação no cátodo (eletrodo positivo), descarga:

Semi-reação no ânodo (eletrodo negativo), carga:

Reação global:

1.1.1 Componentes de uma bateria

Terminais: São sítios de onde se conecta a bateria com o circuito externo. Cada polo (+ e -) é a conexão dos terminais de várias células individuais.

Eletrólito: Pode ser uma solução aquosa de ácidos, bases ou sais. Neste caso os solutos se dissociam em íons hidratados de diferentes sinais, cuja concentração pode ser modificada. Também se utilizam eletrólitos não aquosos, por exemplo, quando se empregam metais alcalinos e se deseja impedir a formação de hidrogênio. Dentro deste último tipo se empregam o carbonato de propileno, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, dióxido de enxofre, amoníaco etc. Também se utilizam, sais fundidos, onde a concentração de íons é variável, e eletrólitos sólidos os que geralmente tem somente uma espécie móvel.

Material ativo: Está constituído pelos reagentes da bateria. Em geral se preparam em forma inativa para a bateria produzindo-se a ativação quando a bateria está ligada, por meio de passagem de corrente (carga da bateria). Esta etapa se denomina “formação” da bateria.

Coletor de corrente: Forma a conexão elétrica entre o material ativo e o circuito externo. Em geral se constrói do mesmo elemento que participa em algum dos eletrodos (Ni, Pb, etc.). Se usam materiais que não sofram excessiva corrosão que conduziria à perda de condução elétrica e à deterioração física do material ativo.

Suporte físico: Se constrói com substâncias inertes ao ataque químico pelo material do eletrodo, eletrólito e meio ambiente. Procura-se minimizar seu peso já que incide na densidade de energia que pode ocasionar na bateria. Pode ser, de acordo com o tipo do sistema, de polipropileno, zinco, etc.

Separador: Membrana separadora dos compartimentos anódico e catódico, que permite o intercâmbio iônico, mas impede o contato direto dos reagentes, o que conduziria a uma descarga interna (autodescarga) não aproveitável em um circuito externo. São construídos à partir de celulose, nylon, polietileno, etc.

Na área de baterias é freqüente o emprego de parâmetros particulares para descrever o comportamento destes sistemas, entre os que se podem mencionar:

Voltagem: A voltagem (o potencial) de uma cela depende da transformação de energia livre da reação química global. Este valor (máximo teórico) diminui com um aumento de corrente. É de interesse prático a obtenção de uma alta voltagem de cela; geralmente isto é conseguido pela seleção de uma reação de eletrodo que conduza a uma reação global com uma grande mudança negativa da energia livre, por um desenho de uma cela com baixa resistência e com pequena separação dos eletrodos, entre outros fatores.

Capacidade de carga: É a carga que pode ser obtida da bateria usualmente medida em Ah. Para cada eletrodo se calcula com a equação:

$$C = WnF \cdot M^{-1}$$

onde W e M são a massa e o peso molecular do material ativo respectivamente, n o número de elétrons transferidos e F a constante de Faraday.

A capacidade da bateria está determinada pelo eletrodo de menor capacidade. Este parâmetro também se pode calcular como o produto $j \times t$ onde t é o tempo na qual o potencial alcança um valor limite útil quando a bateria se descarrega com uma densidade de corrente j.

Densidade de armazenamento de eletricidade: É a carga armazenada por uma unidade de peso da bateria. Para tanto, a densidade depende de um bom desenho com o qual se pode minimizar o peso de todos os seus componentes.

Velocidade de descarga: É uma medida, em unidades de corrente, da velocidade com que a carga é extraída da bateria. Normalmente se expressa como C/h, ou seja é a corrente que descarrega capacidade nominal da bateria C em um número h de horas. O cálculo da capacidade nominal se realiza a partir da quantidade de material ativo no eletrodo.

Vida cíclica: É o número de ciclos de carga e descarga que são possíveis antes da deterioração da bateria. Muitas vezes depende da profundidade de cada descarga. Por profundidade da descarga se entende o máximo de valor de potencial a qual se efetua a descarga. Por exemplo se este é suficientemente

negativo, pode começar a competição da reação de desprendimento de oxigênio com a oxidação do material ativo.

Eficiência de energia: É a relação entre a energia entregue na descarga e a requerida na carga.

Autodescarga: Reação entre os materiais ativos do ânodo e cátodo e desses com o eletrólito, que provoca perda de carga útil sem a participação de um circuito externo.

1.1.2 Classificação de baterias.

Em base aos princípios de funcionamento, as células galvânicas (e, portanto as baterias), podem ser classificadas em:

a) Células primárias:

São células que admitem um só ciclo de descarga. Uma vez que os reagentes são consumidos é completada a descarga, a célula não pode ser utilizada novamente. Um exemplo típico deste tipo é a pilha seca de Leclanché. Neste caso as reações que ocorrem são (1.4 e 1.5):

b) Células secundárias

Nesses sistemas, uma vez completada a descarga, a célula pode ser recarregada forçando a corrente elétrica através da célula no sentido inverso. O resultado é a regeneração dos reagentes iniciais a partir dos produtos da reação. Muitos destes sistemas têm vida cíclica grande (centenas ou milhares).

Dentro deste tipo de dispositivo se destacam claramente, em virtude do amplo mercado de onde se comercializam, as seguintes:

I) Baterias de chumbo ácido: utilizando H_2SO_4 como eletrólito, encontra seu uso mais difundido no campo automotriz, como bateria de arranque em motores de combustão. As reações da cela são:

II) Baterias alcalinas: emprega-se soluções de KOH como eletrólito e entre as mais destacadas se encontram as denominadas Ni/Fe, Ni/Cd, Ni/ H_2 , Ni/ MH_x ⁵, Ni/Zn, Ag/Zn, etc. As reações globais para estas baterias são respectivamente:

c) Celas de combustão

Nestes sistemas, os reagentes são fornecidos continuamente à cela enquanto que os produtos de reação são constantemente removidos, para tanto se descarrega continuamente durante um tempo considerável. Nestas celas se utilizam principalmente reagentes líquidos e gasosos. Seu uso não

tem sido explorado amplamente e seu emprego se destaca principalmente como fonte de força em grande escala. Foram utilizados, desta maneira, em vôos espaciais da série Géminis e Apolo, onde a principal fonte de força a bordo era um gerador eletroquímico que empregava uma cela de hidrogênio e oxigênio, que fornecia simultaneamente água para a tripulação.

Nas celas práticas se utiliza H_2 como combustível enquanto que o agente oxidante é o O_2 atmosférico, salvo para aplicações especiais (no espaço, embaixo do mar, etc.). Nas celas de hidrogênio-oxigênio as reações que ocorrem são:

em meio alcalino.

em meio ácido.

De nenhuma maneira pode-se considerar a classificação anterior como completa, já que não contempla outros aspectos com base aos que poderiam agrupar estes sistemas. Desta maneira se mencionam apenas alguns exemplos de cada tipo; o desenvolvimento atual no campo de baterias tem dado lugar à aparição de novos sistemas de armazenamento e conversão de energia. Neste sentido, para aplicações militares, por exemplo, são construídas um grande número de baterias com diferentes reações de eletrodos devido às especificações serem muito diferentes, mas são construídas em pequeno número e geralmente não tem muito mercado.

Devido ao grande avanço na microeletrônica e a crise energética na segunda metade do século XX, se deu um grande impulso para o

desenvolvimento de novos sistemas para armazenamento de energia, (para o aproveitamento da energia solar, impulsores de veículos elétricos, etc.)

Entre essas baterias em desenvolvimento se encontram entre outras:

I) Sódio-enxofre:

Com uma reação global $2 \text{Na} + 3 \text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$, emprega-se como bateria de tração para veículos utilitários. Seu principal inconveniente é o risco que o sódio e o enxofre se ponham em contato diretamente.

I) Lítio-sulfeto de Ferro:

No eletrodo negativo ocorre a ionização do lítio a partir de uma reação de Li/Al e no eletrodo positivo ocorre a redução de FeS_2 em etapas:

Estas baterias, apesar de terem uma alta voltagem, apresentam alguns problemas tecnológicos.

II) Zinco-halogênios.

São de baixo custo com reações de eletrodos rápidas. Além disso têm alta voltagem e boa densidade de energia. O principal problema é o armazenamento dos halogênios. Estão se desenvolvendo baterias de Zn/Cl e Zn/Br.

IV) Baterias tipo-reserva.

Têm ânodos de Mg e são ativadas pela adição de H₂O. A reação em que participam íons Cl⁻ (provenientes da água do mar, por exemplo) é:

Estas baterias são utilizadas principalmente em aplicações marítimas, tais como dispositivos de alarmes, equipamentos de sobrevivência, etc.

V) Bateria de metal/ar.

Estes sistemas utilizam soluções alcalinas como eletrólito e os ânodos se constituem de Zn, Fe e outros metais. A reação global implica na oxidação do ânodo pelo oxigênio para formar o respectivo óxido ou hidróxido e a redução do oxigênio livre na reação:

Nas celas de armazenamento de metal/ar se empregam eletrodos bifuncionais ou seja, que podem atuar na redução catódica do O₂ e também no desprendimento de O₂ na reação anódica.

1.2 Apresentação das baterias de níquel-hidreto metálico

O eletrodo de hidróxido de níquel é utilizado como o principal componente ativo do eletrodo positivo na maior parte das baterias alcalinas, como Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ e, mais recentemente, nas baterias de Ni/H_xM⁵. Estes acumuladores possuem características específicas e apresentam variadas aplicações como: satélites geoestacionários, alimentação de recarga de computadores, aparelhos portáteis “sem fio”, e num futuro próximo, os veículos elétricos profissionais ou destinados ao público.

A necessidade de se desenvolver baterias de alta densidade de energia tem aumentado nos últimos anos. Com o advento dos veículos elétricos, micro

computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, esta necessidade torna-se mais urgente. Embora o “design” das baterias convencionais baseadas nos sistemas níquel-cádmio e chumbo-ácido tem sido aperfeiçoado nos últimos anos, adequando-as para o uso em aparelhos portáteis, problemas com o descarte de baterias contendo cádmio e chumbo demonstram a necessidade do desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia. As baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) podem ser consideradas como sucessoras das baterias de níquel-cádmio, com a vantagem de não conterem metais pesados tóxicos em sua composição, e de possuírem maior densidade de energia. Além disso são consideradas ecologicamente mais corretas pois podem reduzir os problemas associados com as baterias de níquel recarregáveis.

A bateria de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) é uma tecnologia relativamente nova que apresenta características operacionais similares às da bateria de níquel-cádmio. Sua principal diferença consiste no uso de hidrogênio absorvido em uma liga, na forma de hidreto metálico, como material ativo no eletrodo negativo, ao invés de cádmio utilizado nas baterias de níquel-cádmio. O eletrodo de hidreto metálico apresenta uma maior densidade de energia que um eletrodo de cádmio, portanto a massa de material ativo para o eletrodo negativo usado em uma bateria de níquel-hidreto metálico pode ser menor que a usada em baterias de níquel-cádmio. Isto também permite que se possa utilizar uma maior quantidade de material ativo para o eletrodo positivo, o que resulta em uma maior capacidade ou tempo de descarga para esta bateria.

A maioria das características operacionais das baterias seladas de níquel-hidreto metálico são similares às das baterias seladas de níquel-cádmio. As similaridades no que diz respeito à voltagem da célula, à pressão característica e aos métodos de controle de carga sugerem que o sistema Ni-MH deverá continuar tomando uma boa fração do mercado de outras células recarregáveis no futuro próximo. As vantagens e limitações das baterias seladas de níquel-hidreto metálico em relação às de níquel-cádmio estão resumidas na tabela 1.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Capacidade de armazenamento de carga maior que as baterias de níquel cádmio.	Desempenho de descarga não é tão bom quanto as baterias de níquel-cádmio.
Não há necessidade de manutenção.	Retenção de carga pobre, pois sofre um processo de auto-descarga de aproximadamente 2% ao dia.
Isenta de cádmio: problemas ambientais bastante reduzidos.	Efeito de memória* moderado.
Rápida capacidade de recarga.	
Ciclo de vida longo.	
Vida longa em qualquer estado de carga.	

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das baterias de níquel-hidreto metálico em relação às baterias de níquel cádmio.

As baterias de níquel-hidreto metálico estão tornando-se competitivas no mercado para uso em computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, onde existe necessidade de alta densidade de energia. Baterias de níquel-hidreto metálico de grande tamanho estão sendo apreciadas para o uso em veículos elétricos, onde alta energia específica e bom ciclo de vida são requisitos para um bom desempenho.

1.2.1 Funcionamento das baterias de níquel-hidreto metálico

O material ativo do eletrodo positivo, no estado carregado, é o óxi-hidróxido de níquel III ⁶, o qual é o mesmo material do polo positivo das baterias de níquel-cádmio. Nas baterias de níquel-hidreto metálico, o material ativo para o eletrodo negativo no estado carregado é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga. Esta liga é capaz de armazenar hidrogênio reversivelmente, absorvendo e dissolvendo este reagente quando a bateria é carregada e descarregada, respectivamente.

* Efeito de memória: Tempo de duração do efeito da corrente no eletrodo, após a abertura do circuito.

O eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, misturada com pequenas quantidades de aditivos cuja função é melhorar o desempenho dos eletrodos. Uma quantidade mínima de eletrólito é usada em uma cela selada, com a maioria do líquido absorvido por um separador e pelos eletrodos. Esta pequena quantidade de eletrólito facilita a difusão do oxigênio para o eletrodo negativo ao longo da carga, de forma que o oxigênio gerado como subproduto no eletrodo positivo pode ser transformado no íon hidroxila, mediante a reação 1.

ou para que o oxigênio gerado durante uma eventual sobrecarga no eletrodo positivo possa reagir no eletrodo negativo, $e^- E^0 = 0,83 V$ (4)

descarregando parcialmente o mesmo e evitando que a pressão interna da bateria sofra um aumento. Assim, o eletrodo negativo (eletrodo de hidreto metálico) nunca estará totalmente carregado, o que previne a geração de hidrogênio gasoso e facilita os processos de recombinação de oxigênio (eqs 1 e 2). Para isto, o eletrodo negativo é feito de forma a apresentar uma capacidade maior que a do eletrodo positivo. A bateria apresenta também uma reserva para a descarga, o que evita que a liga de hidreto metálico seja oxidada ao final da descarga. Assim, conclui-se que a capacidade útil de uma bateria de níquel-hidreto metálico é limitada pelo eletrodo positivo.

A função do separador é balancear e reter o eletrólito além de evitar que os reagentes dos dois eletrodos entrem em contato direto, provocando um efeito de auto-descarga. Os materiais empregados são usualmente formados por um tecido de fibras fundidas de poliamida ou polipropileno.

Durante a descarga, no eletrodo positivo, oxi-hidróxido de níquel III é reduzido a hidróxido de níquel II.

enquanto que no eletrodo negativo, o hidreto metálico MH é oxidado para regenerar a liga metálica M.

sendo que a reação global de descarga da bateria de níquel-hidreto metálico dada pela reação:

O processo é revertido durante a carga. Observa-se pela equação global para o processo de descarga (eq. 5), que não há consumo e nem formação de água ou hidroxila durante um ciclo completo de carga e descarga.

Na prática, o eletrodo de hidreto metálico é obtido pela mistura da liga de hidreto metálico finamente dividida em pó de carbono de alta superfície contendo cerca de 30% de politetrafluoretileno (PTFE) obtendo-se assim, uma mistura com alta área superficial. Esta mistura é prensada em uma tela de níquel, que serve de coletor de corrente. O eletrodo positivo pode ser montado prensando-se Ni(OH)_2 com pequenas quantidades de compostos de cobalto, em um coletor de corrente apropriado.

1.2.2 Características das ligas de hidreto metálico

O componente chave das baterias seladas de níquel-hidreto metálico é uma liga metálica com alta capacidade de armazenar hidrogênio na forma de hidreto. A composição da liga é formulada para se obter um material estável que permita um número grande de ciclos de carga e descarga. As propriedades da liga metálica incluem:

- (i) Boa capacidade de armazenamento de hidrogênio para proporcionar alta densidade de energia e capacidade da bateria;
- (ii) Propriedades termodinâmicas que permitam a absorção / dessorção reversível de hidrogênio;
- (iii) Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio;

- (iv) Características cinéticas que permitam um alto desempenho nos processos de absorção / dessorção;
- (v) Alta resistência à oxidação;
- (vi) Estabilidade a ciclos de carga e descarga em eletrólito alcalino.

1.3 Eletrodo de Ni(OH)_2 em baterias alcalinas.

O progresso das baterias alcalinas ocorreu em meados de 1900 com os trabalhos de Edison e Jungner ⁷⁻⁹, particularmente sobre celas de Ni-Cd e Ni-Fe. Nestes sistemas o material ativo do cátodo é Ni(OH)_2 .

A tabela 1 resume algumas das características das baterias de Ni-Cd e Ni-Fe ¹¹.

BATERIA	TIPO	CAPACIDADE / Ah
Ni-Fe	Tubular	5, 6 – 1 250
Ni-Cd	“bolso”	5 – 1 200
Ni-Cd	Sinterizado	0,6 – 360
Ni-Cd	Selada	0,02 – 160

Tabela 1. Características dos tipos de baterias Ni-Cd e Ni-Fe.

Nas baterias de bolso se prensam lâminas de Ni perfuradas deixando um espaço livre entre elas, adição superficial do material ativo é incorporado neste espaço. No caso de baterias tubulares o eletrodo é construído de maneira similar as do tipo bolso, porém uma vez incorporado o material ativo, as lâminas são torcidas adotando a forma tubular, o que aumenta a resistividade mecânica do eletrodo. As baterias tipo sinterizadas contém eletrodos dos quais o material ativo é precipitado sobre placas de Ni

sinterizadas. Constituem os primeiros eletrodos desenvolvidos para esta classe de sistemas. Finalmente, as baterias seladas são aquelas em que está impedido o contato do interior da bateria com o meio ambiente. Isto favorece o emprego do sistema independentemente da posição da mesma, o que é importante, por exemplo, no emprego no campo aeroespacial. As baterias descritas são algumas das mais representativas dentro do campo das alcalinas, todavia, a variedade de dispositivos disponíveis atualmente, excede amplamente estes exemplos.

Levando em consideração os campos de aplicação das baterias alcalinas com eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, um dos mais importantes é o de veículos elétricos. Na tabela 2 destacam-se algumas características de baterias de Ni-Cd e Ni-Fe em comparação com as de chumbo ácido, quando são empregadas como impulsores de veículos elétricos ¹⁰.

BATERIA	Ni-Cd	Ni-Fe	Pb ácido
Peso/Kg	24,5	25,1	32,8
Capacidade máx./A	217	203	185
Energia/ Wh.kg ⁻¹	55	51	33
Ciclos de vida	>44	>258	>715

Tabela 2. Comparação das características das baterias de Ni-Cd e Ni-Fe com baterias de Pb-ácido.

Os parâmetros informados destacam algumas vantagens destes sistemas sobre o tradicional gerador de chumbo, ao qual apresenta por sua vez uma vida cíclica consideravelmente maior.

Outro campo onde é produzido um notável desenvolvimento das baterias alcalinas é o aeroespacial, particularmente como fontes de potência para satélites. No caso das baterias de Ni-Cd se empregam nas de 20 a 50 Ah de capacidade ¹²; porém no caso de Ni-H₂ se encontra abundante bibliografia sobre seu emprego em veículos espaciais, com capacidades de aproximadamente 50 Ah ¹³⁻¹⁶.

1.4 Eletrodos de Ni(OH)_2 , aspetos gerais.

O comportamento eletroquímico do hidróxido de níquel tem sido objeto de um grande número de estudos, devido à ampla variedade de aplicações que tem. Neste sentido podemos mencionar, entre outros, o uso como catalisador para reações de eletrosínteses orgânica ¹⁷⁻²¹ e como componente de dispositivos eletrocromicos ²²⁻²⁶, dado que os filmes de hidróxido de níquel apresentam distintas colorações no estado reduzido e oxidado. Porém é sem dúvida nas áreas da eletrocatalise e das baterias de onde há um predomínio do seu uso e portanto, de onde há mais trabalhos realizados, alguns que até datam de fins do século passado.

O emprego do hidróxido de níquel na eletrocatalise tem sido dirigido fundamentalmente pela reação de eletroformação de oxigênio a partir de soluções alcalinas. S. I. Córdoba ²⁷ realizou o estudo da atividade catalítica destes hidróxidos puros e combinados com hidróxidos de outros metais de transição.

1.4.1 Comportamento eletroquímico.

Entre os métodos mais utilizados para a preparação dos eletrodos se encontram a geração de Ni(OH)_2 pela oxidação de um substrato de Ni e o depósito químico ou eletroquímico do mesmo.

A resposta eletroquímica tem sido analisada em relação às condições de preparação e de operação dos eletrodos de Ni(OH)_2 . Assim, por exemplo, se tem estudado a influência de aditivos, que já são incorporados inicialmente no filme de Ni(OH)_2 ou no eletrólito; a variação do potencial quando o eletrodo é deixado em contato com o eletrólito a circuito aberto durante diferentes tempos; variações estruturais produzidas com o ciclado do eletrodo (envelhecimento), etc. R.E. Carbonio ²⁸ realizou um extenso estudo sobre eletrodos coloidais de Ni(OH)_2 preparados mediante imersões alternadas de um substrato condutor (Pt, Au, C vítreo) em soluções de NiSO_4 e de NaOH de distintas concentrações. Estes tipo de sistema tem sido definido como interfases

múltiplas ²⁸, ou seja, quando se encontram presentes pelo menos três fases diferentes: o metal base, o filme de óxido e o eletrólito.

Apesar de certas vantagens como uma longa vida de ciclagem e a capacidade de aceitar regimes de carga e descarga elevadas, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado. Efetivamente, os potenciais das reações redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 estão muito próximos e, ainda mais, o potencial da cela desloca-se para valores mais positivos com o processo de carga; dito de outra maneira, enquanto que a quantidade de níquel no estado de oxidação +II diminui. Também, no final do processo de carga, devido à proximidade dos dois pares redox citados acima, uma parte da corrente será utilizada para produzir a reação de desprendimento de oxigênio e não mais para oxidar o $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

1.4.2 Comportamento eletrocromico

Pesquisas das propriedades eletrocromicas do NiO_x tem sido feitas ^{29,30,31} e forneceram diversas informações importantes, mas ainda tem-se muito o que estudar sobre esse tema. Para que haja a compreensão do mecanismo responsável pelo eletrocromismo deste material, é necessário o conhecimento sobre intercalação de íons, e da dependência das propriedades eletrocromicas com a morfologia, a estrutura e a estequiometria dos filmes formados.

O óxido de níquel é um material eletrocromico anódico que tem a capacidade de mudar de cor de transparente para marrom intenso, a cor bronze é observada em potenciais positivos; enquanto que em potencial negativo ocorre uma descoloração reversível do material. Esse processo de transição do estado colorido para o transparente está relacionado ao processo redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, ou mais especificamente à transformação reversível das fases $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Devido a essa propriedade de mudança de cor, esses dispositivos eletrocromicos são muito empregados em espelhos retrovisores, janelas, ou óculos de sol eletrocromicos³⁰.

Depois de prolongados ciclos de coloração/descoloração, tipicamente aparece a transformação das fases $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / $\gamma\text{-NiOOH}$ para $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / $\beta\text{-$

NiOOH, o tempo de condicionamento depende do método de preparação do material inicial; já quando o ciclado é estendido a potenciais muito positivos forma-se a fase γ -NiOOH. Essas fases serão explicadas no item 1.4.3. É conhecido que a formação da fase γ -NiOOH produz o “enchimento” do material resultando em prejuízo do processo eletrocromico quando esta é derivada de uma sobrecarga de β -NiOOH, portanto quando a fase γ -NiOOH (cheia) é derivada de uma sobrecarga da fase β -NiOOH (fechada) esse processo causa um stress mecânico na estrutura, o que é o chamado de “efeito γ ”. Deve-se, portanto utilizar os aditivos com o fim de estabilizar a fase α . Desta maneira, é primordial o acompanhamento das diferentes fases formadas durante o ciclado e verificar o efeito de diferentes aditivos com a utilização de técnicas de caracterização “*in situ*”.

É conhecido que o par α/γ possui melhores propriedades eletroquímicas que o par redox β -(II)/ β -(III)³¹, daí a importância do uso dos aditivos a fim de estabilizar a fase α -Ni(OH)₂.

Os filmes de óxi-hidróxido de níquel podem ser obtidos por diversos métodos de deposição, mas esses filmes não são muito uniformes nem estáveis, mostrando efeito de degradação em torno de 10³ ciclos de coloração/descoloração. Vários procedimentos experimentais tem sido propostos para melhorar a durabilidade destes eletrodos, incluindo tratamento térmicos, preparação de misturas ou ligas, emprego de eletrólitos não-aquosos e outros métodos de deposição.³² Entre esses métodos, está se empregando a tecnologia à vácuo, evaporação por feixe de elétrons e “sputtering” por corrente contínua (dc) ou rádio frequência (rf) produzindo filmes com alta estabilidade (~10⁵ ciclos) boa eficiência eletrocromica (~35 cm²C⁻¹) e tempo de resposta rápido (menos que 500 ms)³³.

1.4.3 Características Físico-químicas.

O óxido hidratado de níquel (oxihidróxido) apresenta distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido como no oxidado. O Ni(OH)₂ pode existir pelo menos em duas variedades distintas ³⁴⁻³⁹ uma denominada β -Ni(OH)₂,

estrutura tipo “brucita” de tipo fechada ou anidra^{36, 40-41}; e outra com estrutura aberta ou hidratada, denominada α -Ni(OH)₂^{34,36,42-44}. A esta espécie se destina a fórmula Ni(OH).xH₂O onde x varia entre 0.5 e 0.7³⁶. Por outro lado quando estes compostos são oxidados, por uma reação no estado sólido geram as fases β -NiOOH e γ -NiOOH. A primeira delas está relacionada com a estrutura de β -Ni(OH)₂ da qual provém e cristaliza no sistema hexagonal com parâmetros de rede $a=2.82$ Å e $c = 21$ Å⁴⁰.

O α -Ni(OH)₂ é, em realidade, uma família de estruturas de hidróxido de níquel (II)⁴⁴ que não apresentam um polimorfismo bem definido. O α -Ni(OH)₂ “turbostrático”⁴⁵ se constitui em um exceção, e é uma estrutura desordenada com uma separação interlaminar de 8.5 Å com moléculas de água em seu interior, unidas por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel⁴⁶.

A interconversão das distintas espécies não ocorre somente devido às reações de óxido-redução, mas também por envelhecimento das formas reduzidas e oxidadas, que conduz à estruturas mais estáveis. Um esquema destes processos foi proposto por Bode et al³⁴.

Arví et al⁴⁷⁻⁴⁸ estudaram os processos de equilíbrio por meio de voltametria cíclica. Postulando um esquema similar ao de Bode³⁴, mas tendo em conta as reações cruzadas.

("u" e "s" se referem a espécies instáveis e estáveis respectivamente), calcularam os valores de constantes de velocidade para os processos eletroquímicos e químicos.

As distintas espécies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tem sido caracterizadas estruturalmente por diversas técnicas tais como difração de raios X^{34,36,49-53, 54, 55}, espectroscopia no infravermelho⁵⁶⁻⁵⁹, análises térmico diferencial⁶⁰⁻⁶⁴, análises de susceptibilidade magnética⁶⁵⁻⁶⁷, elipsometria⁶⁸⁻⁷¹, espectroscopia Raman⁷²⁻⁷⁴, impedância faradaica⁷⁵⁻⁸², EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)⁸³⁻⁸⁴, ATR (Attenuated Total Reflectance)⁸⁵, Positron lifetime spectroscopy⁸⁶, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)⁸⁷, PMR (UV-visible Potential Modulated Reflectance Spectroscopy)⁸⁸, STM (Scanning Tunneling Microscopy)⁸⁹.

Estudos avaliam a existência de uma fase intermediária entre as fases $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ através de voltametria cíclica, microbalança à cristal de quartzo e análises nucleares.⁹⁰

1.5 Efeito de aditivos para melhorar o rendimento dos eletrodos de hidróxido de níquel.

No tratamento de eletrodos para baterias é habitual o uso de aditivos ao material ativo para melhorar seu desempenho, que é limitado seja por restrições químicas das espécies que participam das reações ou pelo desgaste

causado durante o processo de carga/descarga, armazenamento e operação da bateria.

Entre os aditivos utilizados nos eletrodos de baterias alcalinas se encontram: carbono, Co(OH)_2 , CuO , Co , CdO , Zn(OH)_2 , Zn , ZnO ⁹¹⁻⁹⁴. Eles atuam melhorando a condutividade elétrica e dando rigidez à estrutura do material ativo para contrastar, por exemplo, as mudanças de volume produzidas durante o ciclado⁹⁵. Outros aumentam o sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio, reação esta que consome a carga útil da bateria.

Igualmente ao material ativo, se utilizam também, diversos compostos no eletrólito das baterias, alguns do tipo orgânico, como a celulose e outros inorgânicos, entre os quais sobressai o LiOH .

Por outro lado, durante as etapas envolvidas na fabricação das baterias alcalinas pode-se produzir contaminação dos materiais empregados, com impurezas que podem afetar seu comportamento posterior. Essas impurezas geralmente podem ser sais inorgânicos, compostos orgânicos, ânions (NO_3^-), cátions metálicos (Ti^+ , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e alguns semimetais (Al , Si)⁹¹.

O principal propósito do aditivo é remediar três problemas principais apresentados pelo eletrodo de hidróxido de níquel:

- Melhorar a eficiência de carga separando potenciais dos pares redox OH^-/O_2 e $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$.
- Melhorar as propriedades mecânicas do eletrodo evitando o chamado “efeito γ ”.
- Melhorar a condutividade, especialmente, no estado reduzido.
- Melhorar o contraste óptico ou eficiência eletrocromica do eletrodo.

Numerosos cátions metálicos tem sido estudados e, freqüentemente, acontece que eles favorecem certas propriedades em detrimento de outras. Os aditivos mais utilizados na manufatura industrial de eletrodos para baterias alcalinas são: sais de cobalto, cádmio ou zinco, no material ativo, e hidróxido de lítio, no eletrólito. Os mais difundidos são os dois primeiros sendo que,

estudos de voltametria cíclica têm mostrado que o hidróxido de cobalto produz que o processo de carga seja mais reversível devido àquele potencial de oxidação do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ser deslocado para valores menos positivos. Por outro lado, Fritts e Law constataram que a adição de cobalto aumenta a elasticidade do material diminuindo as tensões mecânicas. O hidróxido de cádmio é agregado ao material ativo para evitar o “enchimento” dos eletrodos evitando a formação da fase $\gamma\text{-Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ proveniente da fase $\beta\text{-NiOOH}$. De acordo com Delahaye, este efeito é devido à substituição de íons Cd^{2+} produzindo uma diminuição do estado de oxidação meio dos compostos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{OOH}$ durante o processo de carga. Assim, as repulsões eletrostáticas entre as camadas serão mais fracas e inibirão a formação da fase γ .

1.5.1 Efeito do cobalto

Como já se tem publicado em diversos trabalhos ⁹⁶⁻⁹⁹, o agregado de cobalto ao material ativo do eletrodo de hidróxido de níquel conduz a uma melhora substancial em suas características eletroquímicas. Para explicar esta influência tem sido propostos diversos mecanismos de ação. Em geral essa melhora se atribui ao efeito de o cobalto inibir a formação do chamado “efeito γ ”. A estrutura $\gamma\text{-NiOOH}$ formada à partir de uma sobrecarga em $\beta\text{-NiOOH}$ é indesejável na tecnologia das baterias alcalinas por proceder sua descarga a potenciais mais negativos que na fase $\beta\text{-NiOOH}$, diminuindo o potencial do eletrodo e sua capacidade. Por outro lado, a grande diferença estrutural entre a fase $\gamma\text{-NiOOH}$ e as formas reduzidas α ou $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, provoca a deterioração durante o ciclado do material ativo. Essa expansão periódica de volume do material ativo é conhecida como “encharcamento” do eletrodo e pode ser o fator que limita a vida útil do mesmo ¹⁰⁰. Este problema se apresenta particularmente quando se produz um grande depósito do material ativo com o objetivo de ter uma alta densidade de energia. Esta deterioração pode dever-se também a mudanças na densidade do material ativo ou pela pressão do gás O_2 ¹⁰¹. A formação da estrutura γ é favorecida pela incorporação de cátions provenientes do eletrólito e por conseguinte a dispersão das partículas do material ativo ¹⁰²⁻¹⁰⁴.

O aditivo se agrega principalmente como Co(OH)_2 sendo que também se pode empregar acompanhado com Co metálico com o qual forma solução sólida durante os processos de carga e descarga ¹⁰⁵. Tem sido estudados substratos de Ni sinterizado, de fibras de Ni ^{106, 107} ou sobre substratos inertes, depositado mediante precipitação química ¹⁰⁸. Neste último caso obtém-se o aumento de vida útil quando o eletrodo é analisado mediante voltametria cíclica.

Sobre substratos de fibras de Ni, empregados na fabricação de eletrodos de alta densidade de carga, foi visto que as partículas do material ativo são menores em tamanho que nos eletrodos sem cobalto, o que resulta em um menor contato durante o ciclado, assim como a estabilização da capacidade dos eletrodos por modificação das propriedades mecânicas do material ativo ¹⁰⁷. O agregado do aditivo se faz neste caso juntamente com NO_2^- , o que previne a oxidação do Co^{2+} no ânodo.

Nos diversos mecanismos propostos para explicar a ação do aditivo, se atribue uma ação superficial sobre o material ativo. Oshitani ¹⁰⁹ propõe o seguinte esquema de ação para o CoO, espécie mais efetiva para a prevenção da formação de $\gamma\text{-NiOOH}$:

Ezhov ¹¹⁰ atribui a reação do aditivo à espécie CoH_2O_2 que se formaria segundo o seguinte mecanismo:

A terceira etapa terminaria durante a oxidação do Ni(OH)_2 no processo de carga inicial. Quando um certo nível de concentração é atingido, ocorre a reação 1.27 onde se produzindo a precipitação sobre o material ativo, o que após diversos ciclos conduz a uma melhora na condutividade das partículas inibindo os processos que conduzem a formação de $\gamma\text{-NiOOH}$.

É bastante conhecido³⁰, que o Co(OH)_2 também é um material eletrocromico de coloração anódica, podendo portanto contribuir ao processo de mudança de cor nos eletrodos de Ni(OH)_2

1.5.2. Efeito do LiOH

Este aditivo é utilizado desde os primeiros estudos sobre as baterias alcalinas. Edison ¹¹¹ informou em 1907 a melhora sobre o desempenho da bateria causada pelo LiOH. Essa ação se destaca, especialmente nos eletrodos tipo “pocket” ¹¹¹, em favorecer a oxidação do óxido de níquel hidratado a temperaturas altas ¹¹² e em aumentar o sobrepotencial da reação de desprendimento de O_2 ¹¹³, permitindo em consequência, a durabilidade da capacidade com o uso prolongado. Para interpretar a ação do LiOH sobre o material ativo tem-se postulado que este efeito se deve à formação de uma fase sólida com um espaçamento entre as placas expandido ¹¹⁴.

Tendo em conta o tamanho do cátion Li^+ (raio cristalográfico 0,08 nm, raio de solvatação 0,25 nm ¹¹⁵) se considera que sua incorporação procede mediante o intercâmbio por prótons na estrutura interna do eletrodo ¹¹⁶. A esta fase se designou a estequiometria $\gamma\text{-M}_{0,32}\text{NiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ com $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ou Rb^+ ¹¹⁷. Também se atribui ou LiO o efeito de dispersar o material ativo diminuindo seu envelhecimento ¹¹⁸.

Em geral o LiOH é utilizado como eletrólito em quantidades menores que $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ¹¹⁹, já que em concentrações maiores produz envenenamento do material pela formação de LiNiO_2 , especialmente a temperaturas altas ¹²⁰.

1.6 Técnicas Empregadas no estudo dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

No presente trabalho foram utilizadas diversas técnicas para o estudo do efeito de aditivos no eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As técnicas utilizadas foram:

- Voltametria Cíclica;
- Espectroeletroquímica Mono e Policromática;
- Microscopia de Força Atômica;
- Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio;
- Espectroscopia Raman, e
- Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica.

Nesta introdução serão comentadas as duas últimas técnicas por serem relativamente novas no estudo desse tipo de eletrodo, e de fundamental importância na compreensão dos demais resultados obtidos.

Os aditivos estudados no presente trabalho foram: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ presentes no filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e também foi estudado o efeito do eletrólito LiOH .

1.6.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação de níveis de energia de átomos ou moléculas. Diretamente obtém-se as diferenças (transições) entre estes, e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso das moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares

também no infravermelho longínquo). As diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.¹²¹

Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível as informações que seriam normalmente obtidas no infravermelho, é através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e a da radiação incidente.

No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Na atividade Raman o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal¹²² (1923) e descoberto experimentalmente por Raman¹²³ (1928). O efeito logo despertou interesse entre os físicos, que procuraram explicar seu mecanismo. Em 1934, Placzek¹²⁴ publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Os trabalhos experimentais nesta época se limitavam à obtenção de espectros e em alguns casos à atribuição das frequências aos modos vibracionais. Na década de 1940 os químicos já usavam a espectroscopia Raman para obtenção de informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas.

A introdução do uso da radiação de lasers como fonte de excitação na espectroscopia Raman, em 1962, se deve a Porto & Wood (1962)¹²⁵, que utilizaram laser pulsado de rubi. Kogelnik & Porto (1963)¹²⁶ foram os mesmos a utilizar laser contínuo de He-Ne (632,8 nm) na espectroscopia Raman.

No fim da década de 1960, o desenvolvimento dos lasers de Ar⁺ e de Kr⁺, associados aos espectrômetros Raman comerciais, com duplo ou triplo monocromador, utilizando detecção com fotomultiplicadores, tornaram obsoletas as técnicas anteriores. Abriram-se novas possibilidades, como o estudo do efeito Raman ressonante, efeito Raman intensificado por superfície (SERS) e efeito Raman inverso. Atualmente estão sendo utilizados detectores multicanais intensificados, que permitem a obtenção dos espectros em frações de segundo.

A espectroscopia Raman é o estudo das vibrações de moléculas ou cristais¹²⁷. Para alcançar este objetivo, a espectroscopia utiliza luz no visível (laser) ou em FTRaman (transformada de Fourier), laser na luz infravermelho. A frequência de cada vibração é dada pela diferença entre a frequência da luz emitida pela amostra e a frequência da luz incidente (proveniente do laser). A Espectroscopia Raman, portanto, consiste numa técnica de medição de alta resolução onde uma luz fraca é espalhada por uma amostra depois que esta sofre uma radiação do laser. Esse espalhamento não pode ser confundido com fluorescência, apesar de que, posteriormente ela pode ocorrer, e quando isso acontece, é bem possível que a luz espalhada Raman esteja encharcada e o efeito não seja observado.

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada no estudo da eletroquímica dos eletrodos de Ni(OH)_2 em eletrólitos alcalinos e o efeito dos processos de carga e descarga na estrutura, assim como a composição dos filmes nas fases carregada e descarregada. Foram feitos diversos estudos sobre este assunto, nesta introdução será comentado o último trabalho publicado¹²⁸. Análises feitas por Kostecki e co-autores¹²⁸ dos filmes de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ recém formados, preparados através de precipitação galvanostática a partir de solução de $\text{Ni(NO}_3)_2$, da mesma maneira que neste trabalho, demonstraram a presença de pequenas porções de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ também presentes na estrutura.

Através da combinação de voltametria cíclica com espectroscopia Raman *in situ*, foram observadas¹²⁸ mudanças espectrais após múltiplos ciclos entre os estados reduzido para oxidado; quando o filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é ciclado durante tempo prolongado, pode ocorrer a transformação parcial da fase predominante $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ para a estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a nova fase é caracterizada pela aparição de uma banda a 522 cm^{-1} e foi observada ao final da ciclagem por Kostecki e co-autores¹²⁸. Análises de espectroscopia Raman do eletrodo oxidado (material ativo NiOOH) revelaram a aparição de duas bandas, uma a 477 e outra a 559 cm^{-1} , estas bandas também foram encontradas por outros autores¹²⁹⁻¹³³, submetendo este sistema a múltiplas ciclagens eletroquímicas, foi observado em primeira instância, uma pequena variação da razão de intensidade do par $477 / 559\text{ cm}^{-1}$ com o decorrer dos

diversos ciclos, esta variação aumenta, a banda a 477 cm^{-1} vai aumentando sua intensidade relativa e a banda a 559 cm^{-1} vai diminuindo, essa variação corresponde à transição na fase oxi-hidróxido de Ni^{III} , das estruturas $\gamma\text{-NiOOH}$ para $\beta\text{-NiOOH}$.

A espectroscopia Raman é uma técnica precisa para distinguir a diferença estrutural entre o par redox $\text{Ni}^{\text{II}} / \text{Ni}^{\text{III}}$. No presente trabalho foram caracterizados os estados redox dos filmes de hidróxido de níquel por SERS (Surface Enhanced Raman Spectra), pelo fato de que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é um espalhador fraco, portanto os espectros obtidos sem a utilização do efeito SERS, não forneceram resultados satisfatórios. Desta maneira, foi necessário a ativação das superfícies dos eletrodos como será descrito na parte experimental, de maneira de obter a intensificação do sinal Raman.

1.6.2 Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica

A eletroquímica estuda fundamentalmente sistemas interfaciais e também em volume (inserção). Nestes sistemas é de fundamental importância conhecer o fluxo de carga e massa na interface eletrodo / solução para entender a nível molecular a relação entre estrutura e natureza físico-química das espécies participantes da reação, e como estes parâmetros afetam a transferência de carga. Dentro das técnicas *in-situ*, a Microbalança a Cristal de Quartzo demonstrou ser uma ferramenta poderosa nos estudos de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo / eletrólito com uma ordem de magnitude suficiente para ser detectada por esta técnica. Nos casos onde esta técnica permite determinar realmente mudanças de massa, a informação obtida pode se relacionar com o processo de compensação de cargas e como muda a população das espécies na interface ou no filme que está sofrendo o processo redox.

Nos primeiros trabalhos, a Microbalança a Cristal de Quartzo foi utilizada *ex-situ* para medir massas de metais eletrodepositados sobre eletrodos^{134,135}. Mais tarde, os métodos experimentais requeridos para o uso da Microbalança como um sensor de massa *in-situ* para o estudo de filmes finos sobre eletrodos, foram desenvolvidos independentemente por vários grupos¹³⁶⁻¹⁴⁰. Uma vez que a Microbalança começou a ser utilizada *in-situ* em sistemas

eletroquímicos sua denominação mudou de Microbalança a Cristal de Quartzo para Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica. As variações de massa e vários outros fenômenos envolvidos nesses sistemas começaram a ser registrados em tempo real. Nos últimos anos começou-se a se utilizar a Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica de um maneira mais sofisticada, empregando outras medidas como variação de frequência e medidas de impedância eletroacústica do cristal de quartzo. Esse tipo de experimento permite estudar também as mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes que se produzem como consequência dos processos redox, como por exemplo, variações de tensão mecânica e mudanças na viscosidade do filme.

O princípio de operação da Microbalança a Cristal de Quartzo está relacionado com o efeito piezoelétrico. Este efeito está relacionado com a propriedade de certos materiais de gerar um campo elétrico quando são submetidos à deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica muda, também muda a polaridade do campo gerado. Este fenômeno é denominado efeito piezoelétrico direto, e os cristais que possuem essas características são denominados cristais piezoelétricos. Também é possível aplicar um campo elétrico sobre o material piezoelétrico causando sua deformação, e estas transformações mecânicas no cristal podem seguir as mudanças de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Neste caso, acontece o efeito piezoelétrico inverso. Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e pelas propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda de modo perpendicular ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso.

Com uma excitação de 1 V e utilizando frequências entre 5 e 15 MHz, com um dos eletrodos conectados a terra, se cria uma onda de cisalhamento do cristal com um deslocamento físico paralelo ao plano da superfície e perpendicular ao campo elétrico aplicado. A frequência da onda acústica está relacionada com a espessura do cristal. As frequências fundamentais mais

utilizadas são entre 5 e 10 MHz porque os cristais tem espessuras que se podem manipular com um certo cuidado, facilitando o experimento.

1.6.2.1 Aplicação da Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica em estudos do eletrodo de Ni(OH)₂.

A Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica tem sido amplamente utilizada na caracterização dos mecanismos redox de óxidos metálicos de transição, depositados na forma de filmes finos. Desta maneira é possível obter com alta sensibilidade, as mudanças de massa que acompanham o processo de oxidação-redução de filmes de óxidos e hidróxidos, com diversas aplicações em sistemas eletroquímicos.

Um dos sistemas mais estudados com esta técnica tem sido o eletrodo de hidróxido de níquel, que é amplamente utilizado em diversos dispositivos, como baterias alcalinas e dispositivos eletrocromicos.¹⁴¹⁻¹⁴⁹ O trabalho pioneiro de Córdoba-Torresi et al.¹⁴¹ utilizando filmes eletrocromicos preparados por diferentes métodos, mostra claramente a alta sensibilidade da técnica da Microbalança a Cristal de Quartzo como ferramenta para o estudo desses sistemas. O objetivo do trabalho era caracterizar a reação eletrocromica do filme de α -Ni(OH)₂ puro. A reação descrita na literatura das baterias [1] era mais simples do que a reação que foi deduzida a partir dos resultados experimentais:

Essa reação implicaria uma perda de massa durante a oxidação devido à saída de um íon H⁺. Os registros de massa obtidos simultaneamente com os experimentos eletroquímicos, mostram um aumento de massa durante o processo de oxidação com a correspondente diminuição durante a redução a Ni²⁺. Desta maneira, pode-se concluir que a reação é mais complicada que a detalhada na reação [1], e que esta, deveria considerar a incorporação simultânea de cátions, como havia sido observado para soluções mais

concentradas de KOH. Quando os experimentos foram repetidos em soluções eletrolíticas de LiOH, a variação de massa medida não foi tão importante como era de se esperar considerando as massas molares de Li^+ e K^+ . Se a massa do cátion é agora calculada levando em consideração a primeira camada de solvatação e considerando a enorme diferença de número de hidratação entre esses cátions, o aumento de massa observado com a Microbalança seria explicado e permitiria esboçar a seguinte reação [2] para a oxidação eletroquímica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

Este trabalho pioneiro apresentou uma estratégia que permitisse explorar mais os dados de Microbalança. A metodologia empregada supunha a movimentação do solvente conjuntamente com o cátion alcalino, o que não é totalmente correto. Esse trabalho deu abertura para diversos outros estudos, sendo possível o desenvolvimento de outros experimentos e portanto, de novas formas de avaliar os resultados.

Outros pesquisadores ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ estudaram os processos de óxido redução do eletrodo de hidróxido de níquel utilizando a técnica da Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica, dando especial atenção à transformação da fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Quando a fase α está presente, durante a oxidação eletroquímica, se observa um aumento de massa como foi citado anteriormente, o que implica a intercalação de íons alcalinos presentes na solução. Durante a transformação para a fase β , de estrutura mais fechada, os autores observam uma diminuição de massa durante a oxidação acompanhado do correspondente aumento durante a redução. Essa diminuição de massa foi atribuída à desintercalação / intercalação de íons prótons ¹⁴¹. Cheek e O'Grady ¹⁴⁹ observaram que a resposta dos filmes de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ também depende do cátion alcalino presente na solução, o qual é incorporado neste caso, com uma pequena mas significativa quantidade de água que sairia, produzindo uma diminuição de massa para os cátions leves e um aumento de massa para os pesados (Rb^+ e Cs^+).

OBJETIVO

1. Objetivo

O objetivo do presente trabalho, é o estudo do efeito de aditivos como cobalto, cádmio e zinco sobre o comportamento eletroquímico e eletrocromico do eletrodo de hidróxido de níquel, caracterizando as propriedades cromogênicas dos eletrodos mistos e a influência do aditivo sobre a cinética de coloração / descoloração da reação $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Além da Identificação das reações eletroquímicas do processo eletrocromico nos eletrodos mistos.

PARTE EXPERIMENTAL

3. Parte Experimental

3.1 Preparação dos filmes

3.1.1 Cella eletroquímica

Para os estudos espectroeletroquímicos, foi utilizada uma cela eletroquímica de três eletrodos (figura 1), sendo que o eletrodo de trabalho foi um substrato de vidro recoberto com ITO (indium tin oxide) - Delta Technology com resistividade $< 20 \Omega / \square$ para a condução de corrente (figura 2), o eletrodo de referência utilizado é o eletrodo de calomelano saturado

(ECS) e o contra-eletrólito um fio de platina.

Figura 1: Cella eletroquímica com três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho está no caminho óptico de um feixe de luz.

3.1.2 Pré-tratamento dos substratos.

Os substratos de vidro recobertos com ITO foram pré-tratados através de polarização anódica aplicando-se uma corrente de 2 mA cm^{-2} durante 10 s em uma solução de NaOH 1M através de um potenciostato Autolab Pgstat 30 (Ecochemie).

Figura 2: Substrato de vidro recoberto com ITO.

Todos os filmes utilizados neste trabalho foram formados com este tipo de pré-tratamento.

3.1.3 Eletrodeposição de filmes simples

Os filmes de Ni(OH)_2 puro foram depositados utilizando-se um potenciostato Autolab Pgstat 30 (Ecochemie) sobre substratos de vidro

recobertos com ITO pré-tratados, pelo processo de precipitação catódica galvanostática ¹¹² a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M aplicando-se uma corrente de -0.1 mA cm^{-2} durante 200 s, o que corresponde à uma carga de aproximadamente 20 mC cm^{-2} . Este mecanismo causa um aumento do pH interfacial pela eletroredução de íons NO_3^- para íons NH_4^+ formando preferencialmente $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ através das reações:

Para a deposição dos filmes com aproximadamente 5 e 10% de aditivo, foi efetuada a mesma técnica descrita anteriormente, mas as soluções de partida continham 100% de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M + 5 ou 10% de $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, (sendo M = Cd, Co ou Zn).

3.1.4 Eletrodeposição de filmes tipo “sandwich”

Sobre o filme de hidróxido de níquel puro, preparado previamente conforme descrito no item 3.1.2, foi depositada uma fina camada de aditivo, hidróxido de cádmio, cobalto ou zinco. Esta camada correspondendo a 5 ou 10% da quantidade de hidróxido de níquel presente no filme.

A eletrodeposição galvanostática da camada de aditivo, foi feita aplicando-se uma corrente de -0.1 mA cm^{-2} durante 10 s em um potenciostato Autolab Pgstat 30 (Ecochemie). Esse tempo corresponde a 5% do tempo de deposição do hidróxido de níquel para filmes com 5% de aditivo, ou 20 s, que corresponde a 10% do tempo de deposição do hidróxido de níquel, para filmes com 10% de aditivo.

3.2 Espectroeletroquímica com luz monocromática

As medidas espectroeletroquímicas com luz monocromática foram realizadas num potenciostato Autolab Pgstat 30 (Ecochemie) acoplado a um espectrofotômetro monocromático Micronal modificado. O registro de corrente elétrica foi realizado simultaneamente à variação de transmitância

monocromática, a um comprimento de onda de 520 nm e os dados obtidos tratados posteriormente num computador PC.

Os filmes preparados conforme descrito nos itens 3.1.2 e 3.1.3, foram mergulhados em eletrólito KOH 1 M ou LiOH 1 M e conectados a um sistema de três eletrodos, um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Com o potencial variando de $-0,5$ a $0,5$ V, o sistema foi submetido a ciclagens múltiplas numa média de 40 ciclos com uma velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Posteriormente, os resultados do sistema com eletrólito KOH foram comparados com os resultados obtidos no sistema com eletrólito LiOH.

O tratamento consistiu na derivação da curva de transmitância e sobreposição ao registro de corrente elétrica para análise, e o cálculo do valor da eficiência electrocrômica ($\eta = \Delta A / \Delta Q$). Esse processo foi feito para todos os eletrodos com eletrólito KOH 1 M.

3.2.1 Estudos das estruturas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$

As medidas espectroeletroquímicas obtidas com um ciclo voltamétrico do eletrodo de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, foram comparadas com as mesmas medidas obtidas após o tratamento desse eletrodo, tratamento este com a finalidade de transformar a estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ na estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. O tratamento citado consiste no mergulho do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ numa solução de KOH 6 M, num banho termostaticado a 50°C durante 4 horas.

Aos filmes formados da mesma maneira que descrito no item 3.1.2, também foram aplicados pulsos de potenciais de oxidação ($0,5 \text{ V}$) e redução ($-0,5 \text{ V}$) num intervalo de 10 s entre uma aplicação e outra. O tempo de 10 s foi determinado com o intuito de esperar a estabilização da corrente até a próxima aplicação do pulso de potencial. Então foi verificada a variação de corrente em relação ao tempo de vida do eletrodo, que variou de 15 horas e 30 minutos para filmes com maior tempo de vida, e apenas 1 hora e 45 minutos para filmes menos duráveis, os aditivos têm a propriedade de favorecer ou desfavorecer a

durabilidade do eletrodo de Ni(OH)_2 puro, esta propriedade será comentada na seção dos resultados.

3.3 Espectroscopia com luz policromática

As medidas espectrais foram realizadas num espectrofotômetro HP 8453 acoplado a um computador PC.

Aos eletrodos preparados como descrito nos itens 3.1.2 e 3.1.3, foram aplicados os potenciais de redução e oxidação, com intervalo de aproximadamente 0,1 V. Para cada potencial aplicado era aguardado um tempo de relaxamento de 1 minuto, e a partir daí obtido o espectro na região do visível, de 350 a 900 nm. Esses espectros foram colocados num mesmo gráfico e foi verificado a que potenciais ocorriam as variações de cor do eletrodo e em quais comprimentos de onda essa diferença era mais visível.

3.4 Medidas por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio (ICP-AES)

Com o intuito de verificar de uma forma quantitativa a presença de Ni(OH)_2 e dos aditivos no filme, foram realizadas medidas por ICP - AES.

3.4.1 Análise das soluções de partida

A solução utilizada para a deposição do filme de Ni(OH)_2 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ puro, ou com aditivos, como por exemplo $\text{Ni(NO}_3)_2$ + 5% $\text{Cd(NO}_3)_2$ foi diluída 5 vezes em ácido nítrico, e a partir daí analisada num Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio. As soluções foram diluídas pois análises por ICP-AES não devem ser feitas em soluções concentradas.

3.4.2 Análise dos filmes formados

Os filmes formados da maneira descrita no item 3.1.3, para serem analisados por ICP-AES foram dissolvidos, mergulhando-se o filme em 5 ml de ácido nítrico concentrado.

3.5 Espectroscopia Raman

3.5.1 Pré-tratamento dos substratos de ouro para ativação da superfície para a caracterização SERS.

Para a limpeza total do substrato, ele foi lixado com papel abrasivo grau 1200 e lavado com água destilada. Posteriormente foi mergulhado em água e álcool durante 30 minutos, em um agitador ultrassônico. Após este procedimento o substrato foi mergulhado em H_2SO_4 concentrado durante 30 minutos.

Com o objetivo de ativar a superfície para a caracterização por SERS (Efeito Raman Intensificado por Superfície), o substrato foi mergulhado em solução de KCl 0,1 M e foi feita a ciclagem eletroquímica de 0,2 V até 1,1 V a uma velocidade de varredura de 500 mV / s. Foram feitos 20 ciclos.

3.5.2 Preparação dos pós de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puros, ou com aditivos.

Foram preparados pós de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puros e com aproximadamente 5 ou 10% de M(OH)_2 , e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com aproximadamente 5 ou 10% de M(OH)_2 , sendo M = Cd, Co ou Zn.

3.5.3 Preparação dos pós de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puros ou com aditivos.

Em um tubo de ensaio foi adicionado KOH 1 M a uma solução de NiSO_4 1 M puro ou com aproximadamente 5 ou 10% de MSO_4 , sendo M = Co, Cd ou Zn, gotejando até que houve a precipitação do pó. Após a decantação, o sistema foi filtrado e seco na estufa.

3.5.4 Preparação dos pós de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com aditivos.

Em 2 ml de uma solução de NiSO_4 0.01 M puro ou com aproximadamente 5 ou 10% de MSO_4 , sendo M = Co, Cd ou Zn foi adicionada 10 ml de uma solução de NH_4OH em um tubo de ensaio, formando-se o

complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. A solução resultante foi mergulhada em um banho termostatzado durante 15 minutos a 90°C , para promover a decomposição do complexo.

A solução foi filtrada e seca na estufa. Este método de preparação é bastante conhecido na literatura¹⁵⁰.

Reações envolvidas:

Este tipo de tratamento é bem conhecido na literatura. **(referência)**

3.5.5 Deposição dos filmes em eletrodo de ouro

Os filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro ou com aditivos, foram eletrodepositados em eletrodo de ouro para a realização dos espectros Raman, utilizando o mesmo processo que os filmes eletrodepositados nos substratos de vidro, inclusive utilizando a mesma carga de deposição.

3.5.6 Instrumentação

Para medidas de Espectroscopia Raman, foi utilizado o equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope (system 3000) contendo um microscópio Olympus e um detector CCD. Utilizamos um laser de He-Ne (Spectra Physics, mod 127) com a linha de 632,8 nm. O feixe de laser foi focado na amostra utilizando uma lente de 80x. A potencia do laser foi mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação da amostra.

3.6 Microscopia de Força Atômica

Para os estudos de Microscopia de Força Atômica, os filmes foram eletrodepositados em substratos de vidro recobertos com ITO da mesma forma que descrita anteriormente, com a mesma espessura do filme.

Os experimentos de Microscopia de Força Atômica foram realizados em um microscópio Nanoscope II (Digital Instruments).

3.7 Microbalança a Cristal de Quartzo

Os filmes de Ni(OH)_2 foram eletrodepositados sobre substratos de ouro depositado sobre um disco de quartzo (16 mm de diâmetro, área ativa = 0,2

cm^2) (figura 3). Os filmes de Ni(OH)_2 são eletrodepositados pelo processo de precipitação catódica galvanostática a partir de uma solução de $\text{Ni(NO}_3)_2$ 0,01 M aplicando-se uma corrente de $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 200 s, o que corresponde a uma carga de aproximadamente 20

mC cm^{-2} .

Figura 3: Cristal de Quartzo com depósitos de ouro.

O tratamento para a transformação do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ consiste no mergulho do filme em KOH 6 M, e deste sistema num banho termostatzado a 50°C durante 4 horas.

Para as medidas de frequência de ressonância foi utilizado um HP 5370B Universal Time Counter, e os estudos eletroquímicos foram feitos em

um potenciostato / galvanostato FAC 2001 (figura 4). A ciclagem eletroquímica utilizando KOH, LiOH ou CsOH 1 M como eletrólito, o contra-eletródo de platina e referência o eletródo de calomelano saturado, foi realizada simultaneamente com o estudo da Microbalança a Cristal de Quartzo.

Figura 4: Diagrama da configuração experimental para a Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

4.1 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio (ICP-AES).

Os resultados obtidos nos estudos de espectroscopia realizados neste trabalho, mostram que com uma pequena variação na quantidade de aditivo presente no filme de Ni(OH)_2 , há implicação de grandes diferenças nas suas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas. Por isso, foi necessário o estudo quantitativo da presença de aditivo em cada filme estudado, já que um pequeno erro de pesagem, ou mesmo o uso de reagente com alto grau de hidratação, pode ocasionar alguma diferença na quantidade de aditivo precipitada no filme em relação à quantidade de aditivo esperada, causando engano na interpretação desses resultados.

A técnica utilizada para a análise por ICP-AES das soluções utilizadas na deposição dos filmes e dos filmes formados, foi descrita na parte experimental.

Soluções de partida / % de aditivo esperada	% de aditivo presente
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Co(NO}_3)_2 / 4,75$	3,3
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Co(NO}_3)_2 / 9,10$	7,6
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Cd(NO}_3)_2 / 4,75$	4,2
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Cd(NO}_3)_2 / 9,10$	9,6
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Zn(NO}_3)_2 / 4,75$	7,6
$\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Zn(NO}_3)_2 / 9,10$	12,0

Tabela 3: Análise quantitativa por ICP-AES da presença de aditivos nas soluções de partida para a eletrodeposição dos filmes de Ni(OH)_2 com diversos tipos de aditivos.

A tabela 3 mostra os resultados obtidos na análise por ICP-AES das soluções de partida. Na primeira coluna, encontram-se relacionadas as soluções de partida estudadas e as proporções dos aditivos esperada em cada solução, levando-se em consideração os cálculos estequiométricos feitos para a preparação dessas soluções. Na segunda coluna, estão relacionadas as verdadeiras porcentagens de aditivo encontradas nas soluções medidas por ICP-AES.

Todos os resultados obtidos por ICP-AES foram reprodutíveis e as medidas foram feitas por triplicado.

Como pode-se observar, foram encontradas diferenças consideráveis entre as porcentagens de aditivos esperadas e as encontradas nas soluções, através de estudos por ICP-AES. Essas diferenças podem estar relacionadas com o tipo de reagente utilizado na preparação dessas soluções, que possuíam diferentes números de hidratação, ou estar relacionados com algum pequeno erro de pesagem e/ou perda de material no momento da preparação das soluções. Devido a isto, já era de se esperar diferenças ainda maiores com relação aos filmes formados a partir destas soluções.

A tabela 4 mostra os resultados obtidos no estudo por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio, dos filmes já formados e dissolvidos em ácido nítrico, como já descrito na parte experimental. Na primeira coluna estão relacionados os componentes dos filmes formados e a porcentagem teórica de aditivo presente neste filme. Na segunda coluna, estão os valores experimentais, dados os erros calculados a partir de três medições diferentes.

Filmes diluídos/ % de aditivo esperada	% de aditivo presente
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2 / 3,3$	2 ± 1
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2 / 7,6$	7 ± 1
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2 / 4,2$	5 ± 1
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2 / 9,6$	6 ± 1
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Zn(OH)}_2 / 7,6$	$1,1 \pm 0,4$
$\text{Ni(OH)}_2 + \text{Zn(OH)}_2 / 12,0$	47 ± 2

Tabela 4: Análise quantitativa da presença de aditivos nos filmes formados, através de ICP-AES.

A partir desses dados e dos valores de Kps, concluímos que há uma diferença de porcentagem de aditivo coprecipitado, devido à precipitação seletiva que ocorre entre o aditivo e o hidróxido de níquel, já que constantes de solubilidade variam entre eles.

Valores de Kps encontrados na literatura:

A partir dos valores de Kps encontrados pode-se verificar que o Zn(OH)_2 possui um valor bem menor do que o Ni(OH)_2 , ou mesmo o Co(OH)_2 e o Cd(OH)_2 que possuem valores de Kps parecidos, portanto acreditamos ser por esse motivo que o Zn(OH)_2 , quando em proporção considerável, se precipita em quantidade muito maior do que o Ni(OH)_2 , como demonstram os dados obtidos e mostrados na tabela 4, última linha. Percebe-se também, que o Cd(OH)_2 e o Co(OH)_2 precipitam em quantidades um pouco menores que o Ni(OH)_2 , isto confirma o que concluímos com o Zn(OH)_2 , pois os Kps do Co(OH)_2 e do Cd(OH)_2 são menores que o valor de Kps do Ni(OH)_2 .

Quando o filme é formado a partir de uma solução de $\text{Ni(NO}_3)_2$ com pequenas porcentagens de $\text{Zn(NO}_3)_2$, ocorre o inverso, ou seja, é precipitada uma quantidade muito pequena de Zn(OH)_2 . Isto se deve ao fato de que o cátion Zn^+ tem um caráter anfotérico se comportando como ácido, atraindo os OHs interfaciais, portanto, precipitando menor quantidade de Zn(OH)_2 no filme. Neste caso forma-se Zn(OH)_4 que é solúvel, precipitando menor quantidade de Zn(OH)_2 no filme.

Devido a esses valores encontrados não corresponderem exatamente aos valores esperados a partir dos cálculos, a partir daqui, vamos nos referir às porcentagens reais dos aditivos encontradas nesta análise e não mais às suas porcentagens de partida.

4.2 Espectroscopia com luz monocromática

Como foi descrito na parte experimental, o estudo espectroeletroquímico com luz monocromática foi bastante extenso e se dividiu em diversos seguimentos.

4.2.1 Voltametria cíclica e medidas de transmitância.

Figura 5: Voltamogramas sobrepostos dos eletrodos com aproximadamente 5% de aditivos.

4.2.1.1 KOH como eletrólito

Foram feitos estudos de voltametria cíclica simultaneamente às medidas de transmitância conforme descrito na parte experimental, primeiramente serão

mostrados os resultados obtidos quando foi utilizado KOH 1 M como eletrólito. Os efeitos espectroeletroquímicos dos aditivos foram analisados *a priori* qualitativamente a partir desses resultados preliminares obtidos.

Como pode-se observar na figura 5, onde estão os voltamogramas obtidos no primeiro ciclo, todos os aditivos tem a propriedade de deslocar o pico de oxidação para potenciais menos positivos, sendo que o Co(OH)_2 desloca mais, seguido do Zn(OH)_2 e depois do Cd(OH)_2 . No caso do eletrodo com Co(OH)_2 , observamos que a reação de desprendimento de oxigênio também se afasta do pico de oxidação, isto é extremamente benéfico pois a carga empregada na reação de oxidação não é utilizada na reação de desprendimento de oxigênio, como acontece com o eletrodo de Ni(OH)_2 ; esta separação também é observada nos outros aditivos, mas com intensidade menor. Esses resultados são encontrados em todos os tipos de concentrações de aditivos estudados (figura 6, primeiro ciclo).

Figura 6: Voltamogramas sobrepostos dos eletrodos com aproximadamente 10 % de aditivos.

O aditivo Zn(OH)_2 , quando presente em grandes concentrações no eletrodo ocasiona uma perda de carga, e isto é visualizado no voltamograma. Com o passar de múltiplos ciclos, é observado que esse aditivo também diminui o tempo de vida do eletrodo em relação ao eletrodo de Ni(OH)_2 puro.

O efeito dos aditivos nas propriedades ópticas é diferenciado e dependente da quantidade deste presente no filme.

Na figura 7, mostra-se o contraste óptico no primeiro ciclo, a 520 nm dos

Figura 7: Curvas de transmitância sobrepostas dos eletrodos com aproximadamente 5% de aditivos.

eletrodos de Ni(OH)_2 com pequenas quantidades de aditivos, no primeiro ciclo. Nessas condições é observado um aumento do contraste óptico quando o aditivo empregado é o Zn(OH)_2 . Quanto ao efeito do Cd(OH)_2 como aditivo, não são observadas mudanças no contraste óptico, já quando o Co(OH)_2 está

presente há uma diminuição no contraste óptico.

A figura 8 mostra os contrastes ópticos a 520 nm no primeiro ciclo, quando os eletrodos possuem maiores porcentagens de aditivos. Nestas

Figura 8: Curvas de transmitância sobrepostas dos eletrodos com aproximadamente 10% de aditivos.

condições é observado que o único aditivo que aumenta o contraste óptico é o $\text{Cd}(\text{OH})_2$, sendo que os demais diminuem o contraste.

Assim como foi observado na voltametria, a presença de grandes quantidades de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, também causa a rápida diminuição do contraste

óptico com o passar dos ciclos. Além disso, logo no primeiro ciclo a curva de variação de transmitância do eletrodo com $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como aditivo, mostra que após a redução, não há um retorno aos valores de transmitância inicial, como ocorre com os demais eletrodos ou seja, a tendência do filme, logo no primeiro ciclo, é de ir escurecendo e não voltar ao estado mais claro, demonstrando uma marcada irreversibilidade do processo eletrocromico. Apesar disto, não se deve descartar a possibilidade da utilização do aditivo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Desta maneira, com o objetivo de verificarmos o tempo de vida dos eletrodos com o passar dos ciclos, fizemos medidas de cronoamperometria.

As figuras a seguir (9, 10, 11 e 12) mostram os resultados obtidos por cronoamperometria dos filmes de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ puro ou com aditivos.

Figura 9: Cronoamperometria do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ comparação do primeiro ciclo com o ciclo de número 875, (a) Curva corrente vs tempo, (b) contraste óptico vs o tempo.

Figura 10: Cronoamperometria do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 6\%$ de Cd(OH)_2 , comparação do primeiro ciclo com o ciclo de número 875, (a) Curva corrente vs tempo, (b) contraste óptico vs o tempo.

Figura 11: Cronoamperometria do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 7\%$ de Co(OH)_2 , comparação do primeiro ciclo com o ciclo de número 875, (a) Curva corrente vs tempo, (b) contraste óptico vs o tempo. Figura 12: Cronoamperometria do filme

de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 47\%$ de Zn(OH)_2 , comparação do primeiro ciclo com o ciclo de número 875, (a) Curva corrente vs tempo, (b) contraste óptico vs o tempo.

Os resultados obtidos foram tabelados:

Eletrodo	$\eta_{520} = \Delta A / \Delta Q$ (cm ² C ⁻¹) 1º ciclo	Contraste óptico total em $\lambda=520\text{nm}$ 1º ciclo	Contraste óptico observado em cronoamperometria 1º ciclo $\lambda=520\text{nm}$	Contraste Óptico observado em cronoamperometria a ciclo 875 $\lambda=520\text{nm}$
Ni(OH) ₂ puro	21,7	50 %	70 %	2 %
Com 2 % de Co(OH) ₂	27,7	40 %	40 %	1 %
Com 7 % de Co(OH) ₂	10,3	30 %	45 %	0 %
Com 5 % de Cd(OH) ₂	23,2	50 %	55 %	4 %
Com 6 % de Cd(OH) ₂	27,3	55 %	70 %	7 %
Com 1 % de Zn(OH) ₂	57,7	63 %	40 %	1 %
Com 47 % de Zn(OH) ₂	28,4	35%	25 %	0 %

Tabela 5. Resultados obtidos através de medidas de transmitância e cronoamperometria.

Na primeira coluna da tabela 5 estão relacionados os diferentes eletrodos estudados constando a quantidade de aditivo encontrada em cada filme. A segunda coluna mostra os valores de eficiência eletrocromica encontrados através da curva de $\Delta A / \Delta Q$ a partir do tratamento dos resultados de transmitância feito no computador. Na coluna 3 estão relacionados em porcentagem os contrastes ópticos encontrados (% ΔT). Nas colunas 4 e 5 estão relacionados os contrastes obtidos por cronoamperometria, sendo que a 4ª coluna mostra os contrastes encontrados no 1º ciclo, e a 5ª coluna mostra esses contrastes após 875 ciclos.

A perda no contraste óptico observada, é contínua e se dá pela transformação dos pares $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 / \gamma\text{-NiOOH}$ nos pares $\beta\text{-Ni(OH)}_2 / \beta\text{-NiOOH}$. Como já é conhecido e foi comentado anteriormente, a estrutura do tipo α vai se transformando em estrutura do tipo β com o passar da ciclagem eletroquímica, e esta possui contraste óptico bem reduzido.

As eficiências eletrocromicas foram calculadas à partir do coeficiente angular

Figura 13: Cálculo da eficiência eletrocromica do eletrodo de Ni(OH)_2 .

de uma curva construída da integração da carga dos voltamogramas e a absorbância. A figura 13 é um exemplo da curva obtida através do cálculo da eficiência eletrocromica, este cálculo foi feito para todos os eletrodos estudados neste trabalho. A região da curva em que é calculado o coeficiente angular esta entre os ΔQ s 1,5 e

2,5, essa região corresponde a região de pico de oxidação no voltamograma. Os resultados encontrados demonstram que os valores de eficiência eletrocromica foram maiores para o eletrodo com 7 % de Co(OH)_2 e com 1 % de Zn(OH)_2 . Estes valores já eram esperados devido ao fato de que estes aditivos separam o pico de oxidação do início da reação de desprendimento de oxigênio. A presença desses aditivos nas outras concentrações estudadas também proporcionaram grande eficiência eletrocromica para os eletrodos. Foi observado que o eletrodo de Ni(OH)_2 puro possui baixa eficiência eletrocromica, isto se deve a grande perda de carga devido a proximidade do pico de oxidação do potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio nesse eletrodo. O aditivo Cd(OH)_2 presente no filme, possui uma boa eficiência eletrocromica em relação ao eletrodo de Ni(OH)_2 puro porque este desloca o potencial de pico de oxidação para potenciais menos positivos e aumenta consideravelmente o contraste óptico, mas em relação aos eletrodos com Co(OH)_2 e com Zn(OH)_2 , sua eficiência eletrocromica ainda é pequena por ser o menos efetivo na despolarização da evolução de oxigênio.

A princípio esperava-se que o contraste óptico observado na cronoamperometria fosse maior do que o encontrado na voltametria, que foi medida simultaneamente com a voltametria cíclica, já que é aplicado um potencial e esperado um tempo de relaxação, o que não acontece com a voltametria, um método dinâmico. Porém, os eletrodos com Zn(OH)_2 não

responderam desta maneira, acreditamos que seja pela dificuldade de formação do filme, onde a leitura espectral é comprometida.

Os estudos cronoamperométricos foram feitos com o intuito de medir o tempo de vida das propriedades eletroquímicas e eletrocromicas, determinadas pelos diferentes aditivos empregados no eletrodo de Ni(OH)_2 . Na cronoamperometria que foi medida juntamente com o contraste óptico foi observado que o eletrodo com Cd(OH)_2 tem a propriedade de melhorar a durabilidade das propriedades ópticas em relação ao eletrodo de Ni(OH)_2 puro. Quanto a durabilidade eletroquímica, foi observado que os aditivos Cd(OH)_2 e Co(OH)_2 melhoram o tempo de vida do eletrodo.

Comparação da curva derivada da transmitância com o voltamograma.

Até o presente momento, os estudos de eletrocromismo do eletrodo de Ni(OH)_2 têm sido feitos por diversos pesquisadores, mas relacionando-se medidas de corrente (quantidade diferencial) com medidas de transmitância ou absorbância (quantidade integral). Com a finalidade de podermos comparar

Figura 14: Comparação do voltamograma com a derivada da transmitância do eletrodo de Ni(OH)_2 .

essas grandezas, fomos pioneiros nos estudos onde é feita a derivada da curva da transmitância e sobreposta ao voltamograma.

A partir da lei de Lambert-Beer, relaciona-se a absorbância A com a concentração das espécies opticamente ativas do material estudado:

$$A = \epsilon \rho C$$

sendo, ρ o caminho óptico (cm), ϵ o coeficiente de absorção molar e C a concentração em mol L^{-1} .

Figura 15: Comparação do voltamograma com a derivada da absorbância do eletrodo de $\text{Ni(OH)}_2 + 2\%$ de Co(OH)_2 .

O produto ρC é proporcional à carga por unidade de área. Se toda densidade de corrente empregada é consumida na reação eletrocromica, a corrente j deveria ser proporcional à:

$$\frac{d(A)}{dt} = \epsilon \rho \frac{dC}{dt} = \frac{\epsilon}{zF} j$$

A partir dessas equações

portanto, podemos relacionar a curva de corrente com a curva da derivada da absorbância.

A figura 14 mostra que os picos de oxidação e redução se encontram

Figura 16: Comparação do voltamograma com a derivada da absorbância do eletrodo de $\text{Ni(OH)}_2 + 1\%$ de Zn(OH)_2 .

praticamente no mesmo potencial que o pico da derivada da transmitância, mas as linhas não se sobrepõem, isto significa que parte da carga não está sendo utilizada para a reação de mudança de cor, mas somente para a reação de oxidação de Ni^{II} para Ni^{III} . A potenciais maiores percebemos que a

curva da derivada se separa do voltamograma, isto se deve à reação de desprendimento de oxigênio, já que a carga, neste potencial, está sendo utilizada para esta reação e não para a reação de mudança de cor e isto é comum para todos os eletrodos estudados.

A presença do Co(OH)_2 no eletrodo de Ni(OH)_2 (figura 15) faz com que a curva de corrente coincida em maior grau com a derivada, isto acontece no

Figura 17: Comparação do voltamograma com a derivada da absorbância do eletrodo de Ni(OH)_2 + 5 % de Cd(OH)_2 .

processo de oxidação e no processo de redução, quando o eletrodo possui 2 % de Co(OH)_2 e no processo de oxidação, quando o eletrodo possui 7 % de Co(OH)_2 . Estes resultados demonstram que praticamente toda a corrente é utilizada para a reação de mudança de cor nos

eletrodos de Ni(OH)_2 puro ou com Co(OH)_2 como aditivo; além disso observa-se no caso dos eletrodos com Co(OH)_2 como aditivo que o pico da derivada da absorbância também se desloca para potenciais menos positivos, ou seja a mudança de cor acontece em potenciais menores, isto confirma os resultados obtidos nos espectros de absorção com luz policromática, que serão discutidos posteriormente.

Figura 18: Comparação do voltamograma com a derivada da absorbância do eletrodo de Ni(OH)_2 + 6 % de Cd(OH)_2 .

O Zn(OH)_2 como aditivo, presente na porcentagem de 1 % no eletrodo de Ni(OH)_2 (figura 16) tem a propriedade de fazer com que a curva da derivada da absorbância coincida com maior intensidade ainda com a curva da corrente.

Quando o eletrodo estudado é o de Ni(OH)_2 +

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (figuras 17 e 18) observa-se que o pico de mudança de cor se encontra em potenciais mais positivos, a mudança de cor acontece em potenciais maiores.

4.2.1.2 LiOH como eletrólito

Figura 19: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro e com 1% de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Até o momento, foram mostrados os resultados obtidos no estudo do efeito de aditivos presentes no eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mas também existem pesquisas que estudam o efeito do aditivo presente no eletrólito, como o LiOH que se encontra em pequenas quantidades no eletrólito KOH. Desta maneira, foi investigado, no presente

trabalho, o efeito nas propriedades eletroquímicas e electrocrômicas do eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, quando empregado o eletrólito LiOH.

Como pode ser visto nas figuras 19, 20 e 21 o lítio utilizado como

Figura 20: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{CH})_2$ com 5 e 6% de $\text{Cd}(\text{CH})_2$.

Figura 22: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades electrocrômicas dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro e com 1 % de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Figura 21: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades electroquímicas dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com 2 e 7% de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

eletrólito, faz com que o pico de oxidação se desloque para potenciais menos positivos, para todos os tipos de eletrodo estudados em relação ao mesmo sistema estudado utilizando KOH como eletrólito.

Outra vantagem demonstrada pelo LiOH, é a propriedade de deslocar a reação de desprendimento de oxigênio para potenciais mais positivos, tal como já tinha sido reportado na literatura. Isto faz com que a corrente seja totalmente empregada na reação de oxi-redução aumentando assim, a eficiência eletroquímica.

As figuras 22, 23 e 24 mostram que quanto ao contraste óptico, a presença do LiOH faz com que haja uma diminuição deste, em todos os tipos de eletrodo estudados, isto se dá provavelmente porque o LiOH possui um raio de hidratação bem maior do que o KOH, sendo assim o LiOH tem a propriedade de “encher” as placas da estrutura do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, deste modo o eletrodo se comportará como se fosse a estrutura $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, este comportamento será comentado a seguir.

Com o objetivo de avaliar a influência de cada aditivo, foi elaborado um gráfico comparativo dos diferentes eletrodos em relação à diferença entre o potencial de oxidação E_O e o potencial de redução E_R (primeira coluna), e à diferença entre o potencial de evolução de oxigênio E_{EO} e o potencial de oxidação E_O (segunda coluna). Relacionando também a razão carga anódica / carga catódica (Q_A / Q_C) nos diferentes tipos de eletrodo. (figura 25)

Figura 23: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades eletrocromáticas dos eletrodos de $Ni(OH)_2$ com 5 e 6 % de $Cd(OH)_2$.

Figura 24: Comparação do efeito dos eletrólitos KOH e LiOH nas propriedades eletrocromáticas dos eletrodos de $Ni(OH)_2$ com 2 e 7 % de $Co(OH)_2$.

Figura 25: Gráfico comparativo do efeito dos diferentes aditivos nos potenciais de oxidação, de redução e de evolução de oxigênio.

Na figura 25 observa-se que o eletrodo que possui menores diferenças entre os potenciais de oxidação e de redução é o eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com 2% de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ou seja, o cádmio como aditivo nessa concentração, aumenta a reversibilidade do eletrodo. O $\text{Zn}(\text{OH})_2$ também promove a diminuição da diferença entre esses potenciais no primeiro ciclo, mas é observado nos ciclos subsequentes que não há uma completa redução do filme, já que nesse caso a razão Q_a / Q_c é muito diferente de 1. Os aditivos também promovem o

deslocamento da reação de desprendimento de oxigênio para valores mais positivos.

Figura 26: Comparação das respostas espectroeletródicas das estruturas α e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em eletrólito KOH 1 M.

4.2.1.3 Estudos das estruturas α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Todos os resultados apresentados até aqui se referiam ao eletrodo de α -

Ni(OH)_2

Figura 22: Comparação das respostas espectroeletroquímicas das estruturas α e β - Ni(OH)_2 do eletrodo de Ni(OH)_2 com 5 % de Cd(OH)_2 em eletrólito KOH 1 M.

Os resultados observados na estrutura β - Ni(OH)_2 (figuras 26, 27, 28, 29, 30 e 31) não são benéficos quanto as propriedades eletroquímicas com relação aos resultados obtidos na estrutura α - Ni(OH)_2 isso é comum para todos os eletrodos. Esta propriedade é visualizada no pico de oxidação, que é deslocado para potenciais mais positivos e portanto, grande parte da carga utilizada na reação é gasta na reação de desprendimento de oxigênio. Além disto percebe-se

Figura 28: Comparação das respostas espectroeletroquímicas das estruturas α e β - Ni(OH)_2 no eletrodo de Ni(OH)_2 com 6 % de Cd(OH)_2 em eletrólito KOH 1 M.

Empregando-se o tratamento descrito na parte experimental, os eletrodos de α - Ni(OH)_2 puro ou com aditivos citados até aqui, foram transformados em β - Ni(OH)_2 e analisados por voltametria cíclica simultaneamente com a análise de transmitância. Primeiro analisaremos os resultados obtidos por voltametria cíclica:

se uma grande diminuição de carga para todos os eletrodos estudados, sendo que o eletrodo que possuía Co(OH)_2 como aditivo apresentou uma diminuição menor capacidade de carga. Portanto eletroquimicamente a estrutura β - Ni(OH)_2 não é favorável.

As propriedades eletrocromáticas também foram prejudicadas na fase

β -Ni(OH)₂, essas perdas nas propriedades

Figura 29: Comparação das respostas espectroeletroquímicas das estruturas α e β -Ni(OH)₂ no eletrodo de Ni(OH)₂ + 2 % de Co(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

ocorrem quando o eletrodo estudado é de Ni(OH)₂ (figura 26) puro ou com Cd(OH)₂ como aditivo (figuras 27 e 29). Já o Co(OH)₂ estabilizaria a fase α -Ni(OH)₂, por isso o contraste óptico e as propriedades eletroquímicas praticamente não mudam mesmo utilizando o tratamento para a transformação das estruturas de α para β -Ni(OH)₂ (figuras 28 e 30). Análises com eletrodos que possuíam 1

% de Zn(OH)₂ mostram que a perda do contraste óptico devido ao tratamento para a transformação para a fase β foi muito pequeno (figura 31), o que demonstra que o Zn(OH)₂ deve também possuir a propriedade de estabilizar a fase α -Ni(OH)₂.

Figura 30: Comparação das respostas espectroeletroquímicas das estruturas α e β -Ni(OH)₂ do eletrodo de Ni(OH)₂ com 7 % de Co(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

O estudo da estrutura α e β -Ni(OH)₂ do filme de Ni(OH)₂ + Zn(OH)₂ 47 % não foi feito devido à dificuldade de formação de um filme homogêneo nessa circunstância.

A perda das propriedades eletroquímicas e

eletrocromicas provavelmente se dá pelo fato da forma da estrutura do β -Ni(OH)₂ ser mais fechada (como ilustra a

Figura 31: Comparação das respostas espectroeletróquímicas das estruturas α e β -Ni(OH)₂ do eletrodo de Ni(OH)₂ com 1 % de Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

figura 28), impedindo a inserção de moléculas de água ou mesmo impedindo a reação com os eletrólitos. Portanto a corrente diminui.

A figura 28 ilustra esquematicamente as estruturas estudadas no presente trabalho. Como pode-se ver a estrutura β -NiOOH é bem fechada. A estrutura γ -NiOOH não é desejada e é

resultante de uma sobrecarga na estrutura β -NiOOH.¹¹³ Já se tem publicado estudos que comprovam que o aditivo Co(OH)₂ retarda o aparecimento da fase

Figura 32: Esquema dos tipos de estrutura Ni(OH)₂.

Figura 33: Transformação da estrutura α -Ni(OH)₂ para β -Ni(OH)₂ mediante ciclagem eletroquímica durante 24 horas, correspondente a 420 ciclos.

γ -NiOOH^{114,115}.

Alguns autores estudam a mudança da estrutura α -Ni(OH)₂ para β -Ni(OH)₂ sem a utilização do tratamento citado na parte experimental, mas somente com a realização de múltiplos ciclos.

Fizemos, portanto estudos similares preparando os filmes de α -Ni(OH)₂ normalmente e deixando ciclar durante aproximadamente 24 horas, o que corresponde a 420 ciclos. Os resultados encontrados confirmam a transformação das estruturas de α para β -Ni(OH)₂ com a ciclagem. Ver figura 33.

4.3 Espectroscopia com luz policromática

Os resultados obtidos na espectroscopia com luz policromática mostram

Figura 34: Espectros de absorção com luz policromática do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 5 % de Cd(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

Figura 35: Espectros de absorção com luz policromática o eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro em eletrólito KOH 1 M.

que a região do espectro em que há maior absorção de luz no sistema de

Figura 36: Espectros com luz policromática do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 6% de Cd(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

que possuía aditivo foi depositado a partir de uma mesma solução contendo Ni(OH)₂ + M(OH)₂ (sendo M= Co e Cd) com aproximadamente 5 ou 10 % desses aditivos.

Figura 37: Espectro de absorção com luz policromática do eletrodo de α -Ni(OH)₂ + 2% de Co(OH)₂ em KOH 1 M.

variação de cor do eletrodo de hidróxido de níquel está por volta de $\lambda=520$ nm, por isso a partir daqui, as análises desses espectros tomarão como referência essa região de comprimento de onda.

Os espectros mostrados a seguir (figuras 34, 35, 36, 37 e 38), são resultados de reações de oxidação realizadas com eletrodos de Ni(OH)₂ puro ou com aditivos, nesses casos cada filme

Os resultados de espectros de absorção demonstram que pequenas porcentagens de Cd(OH)₂ 5 % (figura 34) ou Co(OH)₂ 2 % (figura 37) presentes no eletrodo de Ni(OH)₂, praticamente não influenciam na resposta óptica dos processos de oxidação e redução em relação ao eletrodo de Ni(OH)₂ (figura 35), este dado é discrepante em relação às respostas obtidas

em voltametria e transmitância. Esta discrepância se dá provavelmente, porque em voltametria, a curva é obtida num processo dinâmico, enquanto que nos

espectros, a cada potencial aplicado, é esperado um tempo de relaxação, e durante este ocorre a mudança de cor do eletrodo, método estacionário.

Figura 39: Espectros de absorção com luz policromática do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 47 % de Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

Pode-se observar claramente que a presença de 7 % de Co(OH)₂ (figura 38) no eletrodo de Ni(OH)₂ faz com que a mudança de cor se desloque para potenciais menos positivos e que neste caso o contraste óptico observado é menor se comparado com os demais eletrodos.

A seguir estão os espectros obtidos com eletrodos de Ni(OH)₂ com 1 % de Zn(OH)₂ (figura 40) depositados a partir de uma solução contendo Ni(OH)₂ + Zn(OH)₂ 47 % (figura 39).

Figura 40: Espectros com luz policromática do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 1 % de Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

É interessante observarmos a formação de uma banda centrada em 325 nm nos espectros dos eletrodos que possuem pequenas quantidades de Zn(OH)₂. Ainda não sabemos o motivo e portanto estamos fazendo estudos para

verificarmos a procedência dessa banda. Provavelmente ela esteja relacionada com a formação de ZnO que ocorre em meios alcalinos como neste caso.

Foram realizadas medidas com 47 % de Zn(OH)_2 presentes nos eletrodos de Ni(OH)_2 , porém os resultados não foram concluídos, devido à dificuldade encontrada em depositar esse tipo de filme. Aplicando-se o mesmo processo de deposição que os demais eletrodos, o filme com 47 % de Zn(OH)_2 mostrou-se não homogêneo formando regiões com grumos e regiões transparentes, provavelmente com pouca ou nenhuma quantidade de material depositado sobre o substrato e portanto, difícil de visualizar um bom espectro nessas condições.

A dificuldade de formação de um filme homogêneo de Ni/Zn provavelmente tem relação com o fato de que o Zn(OH)_2 se precipita em quantidades muito maiores do que o Cd(OH)_2 ou o Co(OH)_2 como já foi comentado, isso pode ser concluído porque quando preparam-se filmes de Ni(OH)_2 com porcentagem de aproximadamente 1 % de Zn(OH)_2 , há formação de filmes homogêneos. Conhecendo que durante o processo de deposição, acontece uma grande alcalinização da interfase, não pode ser descartada a formação de ZnO sobre os eletrodos. Isto seria a razão das grandes discrepâncias observadas com estas interfases.

4.4 Espectroscopia Raman

4.4.1 Espectros Raman dos pós de α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ puros ou com aditivos a baixas frequências.

Figura 41: Espectro Raman do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro em eletrólito KOH 1 M.

Figura 42: Espectro Raman do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 6 % de Cd(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

Para a obtenção de padrões, foram obtidos espectros Raman de pós de α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ puros ou com aproximadamente 5 ou 10% de aditivos como Cd(OH)₂, Co(OH)₂ e Zn(OH)₂.

A figura 41 ilustra o espectro obtido à baixas frequências do pó de α -Ni(OH)₂. Neste espectro podem ser observadas duas bandas principais, uma bem definida a 470 e outra a 610 cm⁻¹. No espectro do pó de α -Ni(OH)₂ obtido por Kostecki e co-autores¹²⁸ foi encontrada uma banda a 460 cm⁻¹ de maior intensidade relativa e foi atribuída ao α -Ni(OH)₂ e estaria relacionada com a banda a 470 cm⁻¹ encontrada em nosso trabalho. O deslocamento de 10 cm⁻¹ é

significativo e pode ser causado pela diferença entre os métodos de preparação dos pós. Kostecki e colaboradores também encontraram uma banda a 526 cm⁻¹ de baixa intensidade relativa, mas esta banda não foi

Figura 43: Espectro Raman do eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 7 % de Co(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

encontrada em outros trabalhos, isto sugere que a estrutura do α -Ni(OH)₂ pode ser facilmente modificada e que isto depende de cada método de preparação. No espectro que obtivemos nota-se um pequeno ombro na região de 520 cm⁻¹ e que pode estar relacionado com este fenômeno.

O espectro do pó de α -Ni(OH)₂ com 6 % de Cd(OH)₂ mostrado na figura 42, é muito parecido com o espectro do pó

α -Ni(OH)₂ puro; são observadas as mesmas bandas e novamente é encontrado um pequeno ombro a 520 cm⁻¹, isto sugere que a presença do

Figura 44: Espectro Raman do pó de α -Ni(OH)₂ com 1 % de Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

Cd(OH)₂ como aditivo não modifica estruturalmente o pó de α -Ni(OH)₂, portanto não deve haver uma forte interação entre estes, para que haja alguma modificação nos estiramentos do α -Ni(OH)₂ puro.

A figura 43, mostra o espectro obtido do pó de α -Ni(OH)₂ com 7 % de Co(OH)₂ como aditivo. Neste espectro

são observadas três bandas de grande intensidade relativa, elas estão a 460, 520 e 620 cm⁻¹. A banda a 460 cm⁻¹ estaria relacionada com a banda a 470 cm⁻¹, o interessante é que aparece uma nova banda bem definida a 520 cm⁻¹, isto

indicaria que o Co(OH)_2 possui uma grande interação com o Ni(OH)_2 formando

Figura 45: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro.

$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com a presença de Zn(OH)_2 .

As bandas entre 610 e 620 cm^{-1} foram encontradas somente nos pós de

Figura 46: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ + 6 % de Cd(OH)_2 .

Quando o espectro obtido é do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 6 % de Cd(OH)_2 (figura 42), observa-se que aparece uma banda a 440 cm^{-1} , esta estaria

um novo composto que seria caracterizado por esta banda.

Com a presença do aditivo Zn(OH)_2 (figura 44), aparece uma banda a 457 cm^{-1} , esta banda pode estar relacionada com a banda encontrada no pó de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e estaria sendo deslocada, o que sugeriria uma modificação estrutural no

$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com aditivos, podem ser atribuídas a vibração de ânions grandes¹²⁸.

No espectro do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro (figura 45) encontra-se duas bandas a frequências 310 cm^{-1} e 444 cm^{-1} , a banda a 310 cm^{-1} foi encontrada na literatura¹⁴⁴ e é atribuída a estiramentos Ni-OH.

relacionada com a banda a 444 cm^{-1} encontrada no pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro, entretanto há uma diminuição na intensidade relativa da banda a 310 cm^{-1}

Figura 47: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + 7\%$ de Co(OH)_2 .

Figura 48: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 1% de Zn(OH)_2 em eletrólito KOH 1 M .

deslocamento da banda a 444 cm^{-1} observado neste caso e, principalmente a nova banda que surge a 527 cm^{-1} indica claramente a formação de um novo composto também no pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com a presença de Co(OH)_2 . Para a confirmação desta suposição, foi obtido um espectro do pó de Co(OH)_2 puro (figura 49), e neste espectro não foi visualizada nenhuma banda na região

comparada com a mesma encontrada no espectro do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro, portanto diferentemente do que foi observado no pó de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, a presença do Cd(OH)_2 no pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ causaria alguma mudança estrutural neste, possivelmente deformando a estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ordenada.

O espectro do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com aproximadamente 7% de Co(OH)_2 como aditivo (figura 43) mostra uma banda a 308 cm^{-1} ; esta banda aparece no pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro, um deslocamento da banda a 444 cm^{-1} para 450 cm^{-1} e uma nova banda de grande intensidade relativa a 527 cm^{-1} . O

entre as frequências 520 e 530 cm^{-1} , portanto esta banda seria realmente característica de um novo composto formado por uma forte interação entre o Ni(OH)_2 e o Co(OH)_2 .

Figura 49: Espectro Raman do filme de Co(OH)_2 puro.

Microscopia de Força Atômica confirmariam esse fato.

No espectro do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 1 % de Zn(OH)_2 (figura 48), observa-se uma banda a 312 e outra a 444 cm^{-1} , essas bandas são visualizadas nos demais espectros. Esse espectro não mostrou nenhuma banda característica somente do pó com Zn(OH)_2 . Sendo assim, a presença do Zn(OH)_2 não modificaria a estrutura do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro, já que os dois espectros são praticamente iguais.

É bastante conhecido que compostos de níquel, quando em presença de cobalto, formam uma solução sólida; no presente trabalho, os resultados encontrados através de diversos estudos como Espectroscopia Raman e

4.4.2 Espectros Raman dos pós de α e β -Ni(OH)₂ puros ou com aditivos a altas frequências.

Figura 50: Espectro Raman do pó de α -Ni(OH)₂ puro, a altas frequências. Figura 51: Espectro Raman do pó de α -Ni(OH)₂ com 6 % de Cd(OH)₂.

Através dos espectros Raman, observou-se que a estrutura α -Ni(OH)₂ apresenta uma banda larga e assimétrica a altas frequências na faixa de 3640 cm⁻¹ (figura 50), estas bandas são atribuídas a estiramentos O-H provenientes do próprio α -Ni(OH)₂ e também a pontes de hidrogênio provenientes de moléculas de água presentes no pó. Estas bandas são observadas nos espectros obtidos dos pós de α -Ni(OH)₂ puro ou com aditivos como Cd(OH)₂, Co(OH)₂ e Zn(OH)₂ (figuras 50, 51, 52 e 53, respectivamente).

Figura 52 Espectro Raman do pó de α -Ni(OH)₂ com 7 % de Co(OH)₂. Figura 53: Espectro Raman do pó de α -Ni(OH)₂ com 1 % de Zn(OH)₂.

Os espectros dos pós de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com aditivos apresentaram uma banda fina e bem definida e simétrica em 3585 cm^{-1} , esta banda é característica do estiramento O-H, mas esta é bem mais definida e simétrica que as bandas observadas nos espectros com a estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Isto ocorre porque a estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é bem mais fechada, portanto o único tipo de OH existente é o da própria estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (figuras 54, 55, 56 e 57).

Figura 56: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ em 7 % de Co(OH)_2 a altas frequências.

Figura 57: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 1 % de Zn(OH)_2 a altas frequências.

É conhecido que uma banda assimétrica pode ser resultado de diversas pequenas bandas que se encontram em regiões próximas a banda de maior intensidade relativa, e por isso dizemos que a causa da assimetria da banda encontrada a altas frequências nos pós de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é devido a diversas pontes de hidrogênio provenientes de moléculas de água presentes

Figura 54: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a altas frequências.

Figura 55: Espectro Raman do pó de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 6 % de Cd(OH)_2 a altas frequências.

no pó que são detectadas pelo espalhamento Raman, e que a simetria da banda encontrada nos pós de β -Ni(OH)₂ indicaria somente a presença de OH existente do β -Ni(OH)₂.

Como pode-se observar nos espectros a altas frequências, os aditivos não modificam a propriedade da estrutura β -Ni(OH)₂ de ser fechada e portanto, de não permitir a inserção de moléculas de água em sua estrutura.

Figura 58: Espectro Raman do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro no estado reduzido.

pois os métodos de preparação foram diferentes para os dois casos, como foi exposto na parte experimental do presente trabalho.

No estado reduzido, o espectro do filme de α -Ni(OH)₂ possui duas bandas a 457 e a 497 cm⁻¹ (figura 56). A banda a 457 cm⁻¹ também é

Figura 59: Espectro raman do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro quando aplicado um potencial de 0,4 V, em eletrólito KOH 1 M.

4.4.3 Espectros Raman dos filmes de α -Ni(OH)₂ puro ou com aditivos a baixas frequências.

Foram obtidos espectros Raman SERS *ex-situ* e *in-situ* dos filmes de α e β -Ni(OH)₂ puros ou com aditivos, depositados sobre eletrodo de ouro. Os espectros obtidos dos filmes foram diferentes dos espectros dos pós,

encontrada no trabalho de Yi Ling Lo¹³² e é atribuída ao modo de estiramento Ni-OH, e isto é verificado por técnica isotópica.

No estado oxidado, para o filme de α -Ni(OH)₂ puro, quando aplicado 0,4 V (figura 59), as bandas encontradas estão a 475 cm⁻¹ e a 560 cm⁻¹, este par de bandas foi encontrado na

literatura por diversos pesquisadores^{128, 129, 131}.

Ainda no estado oxidado, o espectro do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ + 6 % de Cd(OH)_2 possui as bandas a 475 e 558 cm^{-1} ou seja, não foi observado nenhum deslocamento de banda em relação ao espectro do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro, sendo assim conclui-se que não existem grandes modificações estruturais com a presença do Cd(OH)_2 como aditivo no estado oxidado do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Quando o Co(OH)_2 é empregado como aditivo as bandas encontradas no espectro estão em 478 e 554 cm^{-1} . Aqui se observa novamente que a presença do Co(OH)_2 como aditivo provoca um deslocamento significativo na banda a 560 cm^{-1} no filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro, e estas bandas ficam mais próximas uma da outra, portanto o Co(OH)_2 causa uma mudança estrutural também no filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ no estado oxidado.

4.5 Microscopia de Força Atômica

As micrografias dos filmes foram obtidas com o propósito de verificar a morfologia dos filmes de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com a presença de aditivos.

Com o objetivo de observar a homogeneidade da camada de ITO, foi obtida a micrografia do substrato de vidro recoberto com ITO (SnO_2 dopado com In) e foi observado que a camada de ITO está distribuída de forma homogênea em toda a área do substrato, não causando problemas de condução no substrato.

Na figura 60, mostra-se a micrografia do filme contendo apenas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, observa-se também uma homogeneidade no filme.

A micrografia do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ + 6 % de Cd(OH)_2 (figura 61)

Figura 60: Micrografia do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro.

obtida por AFM, mostra regiões contendo morfologias diferentes, podem-se

observar regiões aleatórias que contém glóbulos bem maiores que outras.

Figura 61: Micrografia do filme de Ni(OH)_2 + 6 % de Cd(OH)_2 .

Em contrapartida, a micrografia do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ + 7 % de Co(OH)_2 (figura 62) mostra uma morfologia bem homogênea, e diferenciada comparada ao

Ni(OH)_2 puro, isto indicaria que efetivamente forma-se um novo composto, esta observação também está de acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia Raman que já foram comentados.

Figura 62: Micrografia do filme de Ni(OH)_2 + 7% de Co(OH)_2 .

A micrografia mostrada na figura 63, do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ + 47% de Zn(OH)_2 demonstra glóbulos maiores intercaladas com glóbulos menores em toda a região da foto. Como sabemos que neste caso, o Zn(OH)_2 não é mais um aditivo, mas passa a ser mais um componente da mistura por causa da precipitação seletiva do Zn(OH)_2 em relação ao Ni(OH)_2 , a morfologia encontrada neste filme sugere que a mistura é bastante homogênea.

Figura 63: Micrografia do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ + 47% de Zn(OH)_2 .

A seguir, será mostrada uma tabela com os dados de rugosidade média e altura média dos filmes obtidos em duas resoluções diferentes.

Filme	2,5 x 2,5 μm		1 x 1 μm	
	Rugosidade média / nm	Altura media picos/nm	Rugosidade média / nm	Altura media picos/nm
ITO	5.7	18	5.3	17
Ni(OH)_2 puro	5.1	20	6.6	20
Ni(OH)_2 47 % Zn(OH)_2	9.9	26	9.1	27
Ni(OH)_2 6 % Cd(OH)_2	16.3	33	15.2	42
Ni(OH)_2 7% Co(OH)_2	6.7	32	4.6	32

Tabela 6: Dados de rugosidade e altura médias dos picos encontrados nas micrografias dos filmes de Ni(OH)_2 puro ou com aditivos.

A tabela acima mostra os dados de rugosidade média e altura média dos picos obtidos através da Microscopia de Força Atômica quando estudados: o substrato de vidro recoberto com o ITO, o filme contendo apenas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, e

os filmes de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com aproximadamente 10% de aditivos, como o Zn(OH)_2 o Cd(OH)_2 e o Co(OH)_2 .

É importante analisarmos o efeito dos aditivos sobre a morfologia do eletrodo de hidróxido de níquel, comparando com os dados já obtidos e comentados anteriormente sobre o contraste óptico, já que a presença dos aditivos modifica muito a propriedade destes filmes de serem compactos ou não. Como sabemos, o contraste óptico está relacionado com a concomitante movimentação de elétrons e íons no sistema. Um filme de superfície menos compacta proporcionaria maior facilidade para que estas espécies atinjam os sítios cromóforos do eletrodo, resultando portanto num maior contraste óptico como resposta.

O filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 6\%$ de Cd(OH)_2 possui maior rugosidade média quando comparado aos demais filmes, e pode-se observar claramente nas fotos que este filme é o que apresenta uma estrutura mais globular, por isso o aditivo Cd(OH)_2 facilitaria a inserção destes no filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, proporcionando um maior contraste óptico como resposta, este resultado está de acordo com as respostas obtidas através dos estudos de variação de transmitância que foram realizados simultaneamente com a ciclagem eletroquímica e que foram comentados anteriormente.

O filme com Zn(OH)_2 como aditivo também possui uma rugosidade média grande, mas em proporção menor que o filme com o Cd(OH)_2 como aditivo, portanto, de acordo com o que foi exposto anteriormente, poderia-se concluir que o contraste óptico observado no filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com a presença de Zn(OH)_2 também seria bom, mas em menor grau comparado com o contraste óptico obtido com o filme que possui Cd(OH)_2 como aditivo, isto também está de acordo com o observado nos estudos de transmitância.

O filme que possuía Co(OH)_2 como aditivo demonstrou possuir uma rugosidade média bastante baixa, esta observação confirmaria o fato de que o filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com Co(OH)_2 possui um contraste óptico tão baixo, como já foi observado nos estudos de espectroscopia com luz monocromática citados anteriormente.

4.6 Microbalança a Cristal de Quartzo

As figuras que ilustram os resultados obtidos por Microbalança a Cristal de Quartzo, mostram voltamogramas e voltamassogramas obtidos com filmes de α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ puros ou com os aditivos Cd(OH)₂, Co(OH)₂ e Zn(OH)₂ em eletrólitos KOH, LiOH ou CsOH 1 M. Na primeira linha estão dispostos os voltamogramas, na segunda linha, os resultados obtidos de variação de frequência versus o potencial; considerando que a variação da frequência Δf é inversamente proporcional à variação de massa Δm , esses dados nos dão as variações de massa que ocorrem no eletrodo durante a ciclagem eletroquímica, na terceira linha estão as curvas $d\Delta f/dt$ obtidas da diferenciação das curvas de Δf .

Na figura 64, estão os resultados obtidos dos filmes de α -Ni(OH)₂ puro ou com aproximadamente 10% de aditivos como Cd(OH)₂, Co(OH)₂ e Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M. Os perfis j/E são similares em todos os eletrodos estudados, havendo uma perda de eletroatividade no caso dos eletrodos contendo Zn(OH)₂. A segunda linha da figura 64 mostra claramente que neste caso, há uma diminuição de frequência (aumento de massa) durante o processo de oxidação para os eletrodos de α -Ni(OH)₂ puro com Co(OH)₂ e Cd(OH)₂, exceto nos filmes contendo Zn(OH)₂, onde somente a diminuição de massa é observada. Este fato é evidenciado na fig. 3c onde os perfis $d\Delta f/dt$ reproduzem o voltamograma para o filme com Zn, indicando que a majoritariamente somente uma espécie carregada está participando do processo de compensação de carga, e que essa está contribuindo majoritariamente com a variação do fluxo de massa, essa espécie seria o próton. Diferenças observadas entre as soluções de LiOH e KOH indicam a participação do cátion no processo de eletroneutralização; portanto, para reforçar essas evidências, experimentos usando CsOH como eletrólito foram feitos posteriormente.

Os resultados de balanço de massa global para o filme de α -Ni(OH)₂ puro indicaram que no processo de oxidação, há um aumento de massa e no

processo de redução há uma perda de massa no filme. Esse resultado já era esperado e está de acordo com o encontrado na literatura.

Os resultados encontrados no presente trabalho dos filmes de α -Ni(OH)₂

Figura 64: Voltamogramas, voltamassogramas e curvas $d\Delta F/dt$ dos eletrodos de α -Ni(OH)₂ puro ou com 7 % de Co(OH)₂, 6 % de Cd(OH)₂ e 1 % de Zn(OH)₂ em eletrólito KOH 1 M.

com a presença dos aditivos Cd(OH)₂ e Co(OH)₂ também indicaram um aumento de massa no processo de oxidação e uma perda de massa no processo de redução.

Esses resultados demonstram que a reação eletrocromica do filme de α -Ni(OH)₂ puro não é tão simples como demonstrado na literatura das baterias [1], como já foi comentado na introdução deste trabalho:

Esta reação implicaria numa perda de massa durante a oxidação, devido à saída de um próton, mas na realidade há um aumento de massa durante a oxidação, isto ocorre devido a incorporação de cátions provenientes do eletrólito no filme.

Segundo os resultados obtidos no presente trabalho, aparentemente a presença dos aditivos Cd(OH)₂ e Co(OH)₂ no filme de α -Ni(OH)₂ não modificaria esta propriedade, ou seja, mesmo com a presença destes, o filme de Ni(OH)₂ teria a estrutura aberta e permitiria a inserção de cátions e talvez de moléculas de água, que não necessariamente entrariam juntos, provenientes do eletrólito no filme de α -Ni(OH)₂.

O balanço de massa global obtido para o eletrodo de α -Ni(OH)₂ com a presença de Zn(OH)₂, demonstrou ocorrer o inverso dos demais citados até aqui, nele há uma perda de massa no processo de oxidação e ganho de massa no processo de redução. Portanto, a variação de massa global observada no eletrodo com Zn(OH)₂ como aditivo, em princípio, estaria refletindo preferencialmente a ocorrência da desintercalação do íon H⁺ ao sistema, e não a incorporação de cátions ou de moléculas de água.

Observando que poderia haver a inserção de cátions no filme de Ni(OH)₂ no processo de oxidação, foram feitos estudos por Microbalança a Cristal de Quartzo dos filmes de α -Ni(OH)₂ com outros eletrólitos, LiOH e CsOH, para a confirmação desta constatação.

A figura 65 mostra as curvas potenciodinâmicas j/E , $\Delta F/E$ e $(d\Delta f/dt)$ obtidas em solução de LiOH. É claramente visto no filme com Zn(OH)₂ como aditivo apresenta baixa eletroatividade; os outros demonstram possuir cargas parecidas. O potencial de pico de oxidação do eletrodo com Co(OH)₂ é menor, como já foi comentado anteriormente. Como pode ser visto na segunda linha da figura 65, os resultados de balanço de massa global, mostraram uma

pequena diminuição de massa no processo de oxidação para o filme de α -Ni(OH)₂ puro, acompanhada de um posterior aumento de massa, ainda no processo de oxidação. Esta pequena perda de massa é devido a perda de um H⁺, que no caso do LiOH como eletrólito pode ser visualizada pelo fato de que o cátion Li⁺ possui menor massa que o cátion K⁺ ou seja, no caso dos filmes com KOH como eletrólito, o processo de perda de H⁺ também ocorre, é claro, mas não pode ser visualizado no balanço

LiOH

Figura 65: Voltamogramas, voltamassogramas e curvas de $d\Delta f/dt$ dos eletrodos de α -Ni(OH)₂ puros ou com 6 % de Cd(OH)₂, 7 % de Co(OH)₂ ou 1 % de Zn(OH)₂, em eletrólito LiOH 1 M.

de massa global pelo fato de que neste caso, a variação de massa decorrente desse é desprezível em relação à variação de massa causada pela entrada de um cátion K⁺. Pode ser observado inclusive que somente no filme com Zn(OH)₂ o processo de oxidação é acompanhado de uma diminuição de massa. A

Figura 66: Voltamogramas, voltamassogramas e curvas de $d\Delta f/dt$ dos eletrodos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com 6 % de Cd(OH)_2 , 7 % de Co(OH)_2 e 1 % de Zn(OH)_2 , em eletrólito CsOH 1 M.

complicada variação de massa observada nos três primeiros eletrodos, ambigüamente indica a participação de diferentes espécies carregadas, no processo de eletroneutralização.

Nos perfis $d\Delta f / dt$, observa-se que as curvas j / E não seguem a forma do voltamograma, exceto no caso do eletrodo que contém Zn(OH)_2 onde a curva $(d\Delta f/dt)$ coincide com a forma do voltamograma. Isto é uma indicação que a eletroneutralização do filme está sendo feita principalmente por um tipo da

espécie carregada. A fim esclarecer o processo da participação, as

KOH

Figura 67: Voltamogramas e Voltamassogramas dos filmes de β -Ni(OH) $_2$ puros ou com 6 % de Cd(OH) $_2$, 7 % de Co(OH) $_2$ e 1 % de Zn(OH) $_2$ em eletrólito KOH 1 M.

experiências foram realizadas também utilizando como eletrólito o CsOH 1 M.

Os resultados obtidos quando o eletrodo de α -Ni(OH) $_2$ possuía os aditivos Cd(OH) $_2$ e Co(OH) $_2$, foram similares com os resultados do α -Ni(OH) $_2$ puro, portanto novamente, a presença de aproximadamente 10% de Cd(OH) $_2$ ou de Co(OH) $_2$, não modificam esta característica do α -Ni(OH) $_2$.

Com a presença de 1 % de Zn(OH) $_2$ no filme de α -Ni(OH) $_2$ mostra-se um resultado bastante diferente, uma grande perda de massa no processo de oxidação e um correspondente aumento de massa no processo de redução. Isto indica que, em presença de LiOH como eletrólito, o Zn(OH) $_2$ como aditivo

também demonstra no balanço de massa global proveniente preferencialmente da perda de H^+ .

Quando o eletrólito utilizado foi o $CsOH$, para os filmes de $\alpha-Ni(OH)_2$ (figura 66), os voltamassogramas obtidos mostraram resultados bem diferentes comparados aos voltamassogramas obtidos com os outros eletrólitos. Foi observado um aumento de massa bastante intenso no processo de oxidação e uma correspondente perda de massa durante a redução. Esta inversão também ocorre com a presença dos aditivos $Cd(OH)_2$ e $Co(OH)_2$. Isto acontece devido ao fato de que o cátion Cs^+ é bem mais volumoso que os demais cátions, portanto sua inserção no sistema causa um aumento de massa bem maior que o aumento observado com os demais eletrólitos, sendo assim a diminuição de massa proveniente da saída de prótons seria desprezível neste caso.

No balanço de massa global do filme com $Zn(OH)_2$ como aditivo, observa-se uma pequena diminuição de massa no processo de oxidação, e um correspondente aumento de massa no processo de redução; tanto a perda de massa quanto o aumento observados neste caso são bem menores que os observados quando em presença dos demais eletrólitos. Este fato indica que, apesar de o filme de $\alpha-Ni(OH)_2$ com $Zn(OH)_2$ não mostrar um aumento de massa no processo de oxidação, como nos demais filmes, a variação de massa também depende do eletrólito empregado; quanto menor o volume atômico do cátion proveniente do eletrólito, maior a variação de massa no filme. Isso demonstra que provavelmente há a inserção de cátions no mesmo, mas em proporção muito pequena prevalecendo a variação de massa devido à entrada e saída de H^+ .

Quanto ao estudo do processo de óxido-redução do eletrodo de hidróxido de níquel na transformação das fases $\alpha-Ni(OH)_2 \rightarrow \beta-Ni(OH)_2$, os resultados indicaram que quando a fase α está presente, durante a oxidação eletroquímica, se observa um aumento de massa, como foi citado anteriormente, o que implicaria a intercalação de íons alcalinos presentes na solução. A partir daqui serão analisados os voltamassogramas dos filmes de $\beta-Ni(OH)_2$ puro e com aditivos, com os três diferentes eletrólitos KOH , $LiOH$ e $CsOH$ 1M.

LiOH

Figura 68: Voltamogramas e voltamassogramas dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com 6 % de Cd(OH)_2 , 7 % de Co(OH)_2 ou 1 % de Zn(OH)_2 em eletrólito LiOH 1 M.

Após a transformação para a fase β , de estrutura mais fechada, observa-se uma diminuição de massa durante a oxidação, acompanhado do correspondente aumento durante a redução. Essa resposta foi observada nos voltamassogramas dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro, ou com os aditivos Co(OH)_2 e Zn(OH)_2 em KOH 1 M (figura 67) e é atribuída à desintercalação/intercalação de íons prótons.

O voltamassograma do filme de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 6 % de Cd(OH)_2 indicou uma resposta diferente e inesperada. No processo de oxidação ocorreu um grande aumento de massa e no processo de redução uma perda de massa. Este resultado sugere que a presença do Cd(OH)_2 no filme de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ causa alguma interação ainda desconhecida que ocasiona a modificação na variação

CsOH

Figura 69: Voltamogramas e voltamassogramas dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com 6 % de Cd(OH)_2 , 7 % de Co(OH)_2 ou 1 % de Zn(OH)_2 em eletrólito CsOH 1 M.

de massa. A resposta de variação de massa no filme de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com 6 % de Cd(OH)_2 não foi estável, e isso aconteceu também na presença dos demais eletrólitos. A princípio pensou-se que este comportamento era devido ao fato

de que o tratamento do filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ para a transformação para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, o sistema é submetido a temperaturas relativamente altas 50°C , e que este processo deveria causar alguma reação no Cd(OH)_2 , formando outro composto; e isto estaria influenciando a viscoelasticidade deste novo composto, portanto neste caso a resposta de frequência obtida não estaria sendo relacionada com variação de massa que verdadeiramente estaria ocorrendo no filme. Por isso foram feitos estudos de impedância eletroacústica, mas foi observado que esses filmes também se comportam de maneira rígida, portanto não se sabe o motivo da irreprodutibilidade das respostas nesses tipos de filme.

Estudamos a estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ utilizando LiOH como eletrólito (figura 68) e foi possível observar uma pequena perda de massa nos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro ou com os aditivos Co(OH)_2 e Zn(OH)_2 no processo de oxidação, o mesmo não ocorre quando o eletrólito é o CsOH , portanto através dos resultados foi possível observar que a resposta dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ também depende do cátion alcalino presente na solução, o qual é incorporado neste caso, com uma pequena mas significativa quantidade de água que sairia, produzindo uma diminuição de massa para os cátions leves e um aumento de massa para os pesados como no caso do CsOH como aditivo (figura 69).

CONCLUSÕES

Conclusão

O $\text{Co}(\text{OH})_2$ utilizado como aditivo, tem a propriedade de melhorar as propriedades eletroquímicas do eletrodo de hidróxido de níquel, deslocando o pico de oxidação para potenciais menos positivos e despolarizando a reação de desprendimento de oxigênio. O $\text{Cd}(\text{OH})_2$ como aditivo tem a propriedade de aumentar o contraste óptico, já o eletrodo de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ melhora as propriedades eletroquímicas, mas possui pouca durabilidade, isto já é observado pela própria ciclagem eletroquímica, sendo que já nos primeiros ciclos, a carga vai diminuindo rapidamente. Quanto aos eletrólitos estudados, o LiOH se destacou por ser o que possibilita melhor resposta, já que ele despolariza a reação de desprendimento de oxigênio, impedindo uma perda de carga no momento da reação de óxido-redução.

Já foi comprovado nos estudos anteriores, que o LiOH utilizado como eletrólito melhora efetivamente as propriedades eletroquímicas do sistema, apesar disto, ele não deve ser aplicado em baterias como único eletrólito, por ser caro e, em contato com o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode haver a formação, após múltiplos ciclos do composto LiNiO_2 , prejudicando o desempenho no decorrer do envelhecimento do eletrodo; o ideal seria a utilização do KOH como eletrólito com a presença de traços de LiOH .

Portanto, dependendo da aplicação, devem-se usar aditivos diferentes. Se o eletrodo for utilizado em baterias, um sistema ideal seria a utilização do $\text{Co}(\text{OH})_2$ como aditivo e KOH com LiOH no eletrólito.

Para dispositivos eletrocromáticos, o sistema ideal seria a utilização de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ como aditivo no eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, já que este aumenta o contraste óptico; o eletrólito para esses sistemas deve ser em forma de gel, ou mesmo sólido, para que não haja vazamento do eletrólito em caso de quebra ou rachadura do vidro que recobre o sistema da janela ou do retrovisor eletrocromático, neste caso o ideal é que se prepare um gel de KOH com traços de LiOH para a utilização como eletrólito.

Deve-se estudar uma forma de melhorar a durabilidade dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com a presença de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, já que estes possuem boa resposta espectroeletroquímica e, portanto não deve ser descartada a utilização deste tanto em baterias como em dispositivos eletrocromáticos.

No presente trabalho de mestrado, foram feitos estudos espectroeletroquímicos de filmes mistos, ou seja, com a presença de mais de um aditivo, precipitados na forma de “sanduíche”, porém não foram obtidas respostas satisfatórias, com esse tipo de precipitação.

Os resultados obtidos no presente trabalho, nos permite inferir que para a formação de um sistema ideal, ou seja, com boas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas, bem como boa durabilidade, seria necessária a utilização de um eletrodo misto, que possua a presença dos três aditivos ao mesmo tempo $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$, mas até aqui foi feito o estudo do efeito destes separadamente; para a aplicação prática deste sistema, seria necessário um estudo do efeito dos três aditivos presentes ao mesmo tempo no eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Como foi observado nesta parte do trabalho, a presença dos aditivos utilizados tanto como componente no filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como no eletrólito, causa variações no comportamento deste, isso foi observado através dos estudos feitos utilizando a Microbança a Cristal de Quartzo, esse tipo de mudança influencia em suas propriedades que estamos estudando.

Os estudos de espectroscopia Raman forneceram informações sobre as possíveis modificações estruturais causadas pela presença destes, o que nos informa o grau de interação entre os aditivos e o eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Estes dados se confirmaram quando comparados com as micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

5. Referências Bibliográficas

- ¹ D. Pletcher; "Industrial Electrochemistry", Chapman and Hall Ltd., Chapter 10, **1982**.
- ² C.F.Holmes; *Proc. Electrochem. Soc.*, **89**, **1989**, 42.
- ³ J. W. Klein; *J. of Power Sources*, **29**, **1990**, 287.
- ⁴ V. S. Bagotzky and A. M. Skundin; "Chemical Power Sources", Academic Press Ltd. ,**1962**,165.
- ⁵ M. S. Wu, C. M. Huang, Y. Y. Wang and C. C. Wan; *Electrochimica Acta*, **1999**, 4007.
- ⁶ Z. Q. Zhou, G. W. Lin, J. L. Zhang, J. S. Ge, J. R. Shen; *J. of Alloys and compound*, **1999**, 795.
- ⁷ T. A. Edison; *Brit. Pat.*, **20**, **1900**, 960.
- ⁸ T. A. Edison; *Ger. Pat.*, **157**, **1901**, 290; *U. S. Pat.*, **1901**, 722.
- ⁹ Jungner; *Swed. Pat.*, **10**, **1899**, 177.
- ¹⁰ S. U. Falk and A J. Salkind; "Alkaline Storage Batteries", Jhon Wiley & Sons Inc. N.Y., **1969**, 277.
- ¹¹ W.H. De Luca, A. F. Tummillio, J. E. Kulaga, C. E. Webster, K. R. Gillie and R. L. Hogref; *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, **3**, **1990**, 31.
- ¹² G. Halper; *J. of Power Sources*, **15** , **1985**, 119.
- ¹³ J. C. Brewer; *J. of Power Sources*, **29**, **1990**, 341.
- ¹⁴ L. Miller; *J. of Power Sources*, **21**, **1987**, 339.
- ¹⁵ H. S. Lim and S. J. Stadnick; *J. of Power*, **27**, **1989**, 69.
- ¹⁶ G. Bentley, M. Hall; *J. of Power Sources*, **21**, **1987**, 267.
- ¹⁷ Kaulen and H. Schäfer; *Tetrahedron*, **38**, **1982**, 3299.
- ¹⁸ U. Feldhues, H.J. Schäfer; *Synthesis*, **2**, **1982**, 145.
- ¹⁹ H. Ruholl, H. J. Schäfer; *Synthesis*, **4**, **1987**, 408.
- ²⁰ H. Ruholl, H. J. Schäfer; *Synthesis*, **1988**, 54.
- ²¹ K. Manandhar and D. Pletcher; *J. Appl. Electrochem.*, **9**, **1979**, 707.
- ²² M. Fantini, A. Gorenstein; *Solar Energy Material*, **16**, **1987**, 487.
- ²³ K. Kuwabara, S. Ichikawua, K. Sugiyama; *J. Mat. Science*, **22**, **1987**, 4499.
- ²⁴ M. K. Carpenter, R. S. Conell and D. A Corrigan; *Solar Energy Materials*, **16**, **1987**, 333.
- ²⁵ R. M. Bendert and D. A Corrigan; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, **1989**, 1369.

- ²⁶ J. Nagai; *Solid State Ionics* 40/41, **1990**, 383.
- ²⁷ A. Nemetz, A. Temmink, K. Bange, S. Córdoba de Torresi, C. Gabrielli, R. Torresi and A. Hugot-Le Goff; *Solar Energy Material and Solar Cells*, 25, **1992**, 93.
- ²⁸ S. I. Córdoba; Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias Químicas, Univ. Nac. de Córdoba – Argentina, **1988**.
- ²⁹ R. E. Carbonio; Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias Químicas, Univ. Nac. de Córdoba – Argentina, **1982**.
- ²⁹ M. E. Folquer, J. R. Vilche and A. J. Arvía; *J. Electrochem. Soc.*, 127, **1980**, 2634.
- ³⁰ S. C., Oliveira, R. M. Torres, S. Córdoba de Torresi; *Química Nova* 1, **2000**, 23.
- ³¹ L. Bing, Yuan Huatang, Zhang Yunshi, Zhou Zuoxiang, Song Deying, *J. Power Sources*, 79, **1999**, 275.
- ³² C. C. Streinz, A. P. Hartman, S. Motupally, J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.* 142, **1995**, 1084.
- ³³ I. C. Faria, M. Kleinke, A. Gorenstein, M. C. A. Fantini and M. H. Tabacniks, *J. Electrochem. Soc.* 145, **1998**, 235.
- ³⁴ H. Bode, K. Dehmelt and A. J. Witte; *Eletrochim. Acta.*, 11, **1966**, 107.
- ³⁵ R. W. G. Wyckoff; "Crystal Structures" Vol.1, Interscience, New York, N.Y. **1960**.
- ³⁶ R. S. Mc Ewen; *J. Phys. Chem.*, 75, **1971**, 1782.
- ³⁷ G. W. D. Briggs; "Electrochemistry" Vol.4, p.33, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, **1974**.
- ³⁸ R. Barnard, C. F. Randell; *J. Appl. Electrochem. Chem.*, 13, **1983**, 97.
- ³⁹ W. Visscher and E. Barendrecht; *J. Electroanal. Chem.*, 154, **1983**, 69.
- ⁴⁰ A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin and M. Figlarz; *Reactivity of Solids*, 2, **1986**, 223.
- ⁴¹ R. Barnard and C. F. Randell; *J. of Power Sources*, 2, **1983**, 185.
- ⁴² H. Bode; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 73, **1961**, 553.

- ⁴³ P. Genin, Delahaye-Vidal, E. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen and M. Figlarz; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **128**, **1991**, 505.
- ⁴⁴ P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconier, M. Figlarz, F. Fievet and A. Guibert; *J. of Power Sources*, **8**, **9**, **1982**, 29.
- ⁴⁵ J. Biscoe and B. E. Warren; *J. Appl. Phys.*, **13**, **1942**, 364.
- ⁴⁶ A. Delahaye-Vidal and M. Figlarz; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, **1987**, 589.
- ⁴⁷ R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche and A. J. Arvia; *J. Appl. Electrochem.*, **9**, **1979**, 183.
- ⁴⁸ R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche and A. J. Arvia; *J. Appl. Electrochem.*, **9**, **1979**, 321.
- ⁴⁹ D. Tuomi; *J. Electrochem. Soc.*, **1**, **1965**, 112.
- ⁵⁰ S. U. Falk; *J. Electrochem. Soc.*, **107**, **1960**, 661.
- ⁵¹ R. Bernard, G. T. Crickmore, J. A. Lee and F. K. Tye; *J. Appl. Electrochem.*, **10**, **1980**, 61.
- ⁵² N. Yu. Uflyand, A. M. Novakovskii and S. A. Rozentsveig; *Elektrokhimiya*, **3**, **1967**, 537.
- ⁵³ G. W. D. Briggs and W. F. K. Dehmelt und J. Witte; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1**, **1969**, 366.
- ⁵⁴ C. Delmas, C. Tessier; *J. Mater Chem.*, **7**, **1997**, 1439.
- ⁵⁵ M. C. Bernard, R. Cortez, M. Keddami, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyarrick; *J. Power Sources*, **63**, **1996**, 247.
- ⁵⁶ F. P. Kober; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, **1965**, 1064.
- ⁵⁷ F. P. Kober; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, **1967**, 215.
- ⁵⁸ I. S. Shamina, O. G. Maladin, S. M. Rakhovskaya and L. N. Sagoyan; *Elektrokhimiya*, **4**, **1968**, 590.
- ⁵⁹ O. G. Maladin, S. M. Rakhovskaya, A. V. Yasev, L. A. Yereshchagina and G. V. Suchkova; *Elektrokhimiya*, **16**, **1980**, 1041.
- ⁶⁰ M. A. Aia; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, **1967**, 418.

-
- ⁶¹ V. A. Volynskii and Yu. N. Chernykh; *Elektrokhimiya*, 12, **1976**, 979.
- ⁶² V.A. Volynskii and Yu. N. Chernykh; *Elektrokhimiya*, 12, **1976**, 1117.
- ⁶³ V. A. Volynskii and Yu. N. Chernykh; *Elektrokhimiya*, 13, **1977**, 1070.
- ⁶⁴ B. Mani and J. P. de Neufville; *Mat. Res. Bull.*, 19, **1984**, 377.
- ⁶⁵ J. T. Richardson; *J. Phys. Chem.*, 67, **1993**, 1377.
- ⁶⁶ J. Labat; *Ann. Chim.*, 9, **1964**, 399.
- ⁶⁷ A. Pacault et J. Labat; *Compt. Rend.*, 258, **1964**, 5421.
- ⁶⁸ Yu. N. Chernykh and A. A. Yakovleva; *Electrokhimiya*, 7, **1971**, 530.
- ⁶⁹ Yu. N. Chernykh and A. A. Yakovleva; *Electrokhimiya*, 7, **1971**, 533.
- ⁷⁰ M. A. Hoper and S. L. Ord; *J. Electrochem. Soc.*, 120, **1973**, 183.
- ⁷¹ W. Paik and Z. Szklarska-Smialowska; *Surf. Sci.*, 96, **1980**, 401.
- ⁷² B. C. Cornilsen, P. J. Karjala and P. L. Loyselle; *J. of Power Sources*, 22, **1988**, 351.
- ⁷³ J. Desilvestro, D. A. Corrigan and M. J. Weaver; *J. Electrochem. Soc.*, 135, **1988**, 885.
- ⁷⁴ M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddan, S. Senyarick and H. Takeuti; *Electrochimica Acta*, 41,1, **1996**, 91.
- ⁷⁵ K. V. Rybalka and L. A. Beketaeva; *Elektrokhimiya*, 23, **1987**, 419.
- ⁷⁶ R. T. Barton, M. Hughes, S. A. G. R. Karunathilaka and N. A. Hampson; *J. Appl. Electrochem.*, 15, **1985**, 399.
- ⁷⁷ B. Lafage, M. Comtat and R. Routie; *J. Appl. Electrochem.*, 18, **1988**, 859.
- ⁷⁸ A. E. Lun'kov, S. E. Milovanov and D. ^a Oleinikova; *Elektrokhimiya*, 24, **1988**, 1483.
- ⁷⁹ K. A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan, A. J. Appleby; *J. Appl. Electrochem.*, 21, **1991**, 95.
- ⁸⁰ S. D. Bhakta, D. D. Macdonald, B. G. Pound and M. Urquidi-Macdonal; *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1353.

-
- ⁸¹ D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonal, S. D. Bhakta and B. G. Pound; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, **1991**, 1359.
- ⁸² D. D. Macdonald, B. G. Pound and S. J. Lenhart; *J. of Power Sources*, **29**, **1990**, 477.
- ⁸³ K. I. Pandaya, W. E. O'Grady, D. A. Corrigan, J. McBreen and R. W. Hoffman; *J. Phys. Chem.*, **94**, **1990**, 21.
- ⁸⁴ J. McBreen, W. E. O'Grady, K. I. Pandya, R. W. Hoffman and D. E. Sayers; *Langmuir*, **3**, **1987**, 428.
- ⁸⁵ G. Nazri, D. A. Corrigan and S. P. Maheswari; *Langmuir*, **5**, **1989**, 17.
- ⁸⁶ K. Süveg, T. S. Horányi and A. Vértess; *Condens. Matter* **1**, **1989**, SA85-SA90.
- ⁸⁷ J. MacBreen, W. E. O'Grady, G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine and K. I. Pandya; *J. Phys. Chem.*, **93**, **1989**, 6308.
- ⁸⁸ G. Larramona and C. Gutierrez; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, **1990**, 428.
- ⁸⁹ O. Lev, Fu-Ren Fan, A. J. Bard; *J. Electrochem. Soc.* **135**, **1988**, 783.
- ⁹⁰ M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddad, S. Senyari and H. Takenout, *Electrochimica Acta*, **4**, **1**, **1996**, 91.
- ⁹¹ S.U.Falk and A. J. Salkind; "Alkaline Storage Batteries". John Wiley & Sons Inc N. Y., **1969**.
- ⁹² D. Yunchang, Y. Jiongliang, C. Zhoorong; *J. Power Sources*, **69**, **1997**, 47.
- ⁹³ C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nagami; *J. Electrochem. Soc.*, **1**, **1997**, 144.
- ⁹⁴ M. E. Unates, M. E. Folquer, J. R. Vilche, A. J. Arvia; *J. Electrochem. Soc.*, **10**, **1992**, 139.
- ⁹⁵ M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji; *J. of Appl. Electrochem.*, **16**, **1986**, 403.
- ⁹⁶ A. K. Sood; *J. Applied Electrochem.*, **16**, **1986**, 274.
- ⁹⁷ J. Kuklinski, P. G. Russel; *J. Power Sources*, **76**, **1998**, 11.
- ⁹⁸ Jiabin Qiu, Gilles Villemure; *J. Electroanal. Chem.*, **428**, **1997**, 165.
- ⁹⁹ R. D. Armstrong, G. W. Briggs, E. A. Charles; *J. of Applied Electrochem.*, **18**, **1988**, 215.
- ¹⁰⁰ M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji; *J. of Appl. Electrochem.*, **16**, **1986**, 403.

- ¹⁰¹ P.P.Mc. Dermott, roc. Of the Symposium on "The Nickel Electrode". Edited by R. G. Gunther and S. Gross. The Electrochem. Soc., Pennington, N. J., **1982**, 224.
- ¹⁰² I. S. Shamina, O G. Maladin, S. M. Rakovskaya L. N. As'lkova, A V. Vasev and L. A Vereshchagina; *Elektrokhimiya*, **12**, **1976**, 573.
- ¹⁰³ O G Maladin, I.K.Kuchkaeva, A V. Vasev., P.N.Bitvutskii, L. A Vereshchagina and G. V. Suchkova; *Elektrokhimiya*, **14**, **1978**, 1380.
- ¹⁰⁴ O G. Maladin, S. M. Rakhovskaya, A V. Vasev, L. A Vereshchagina and G. V. Suchkova; *Elektrokhimiya*, **16**, **1980**, 1041.
- ¹⁰⁵ N. Nishiyama, K. Nakamitsu, H. Yasuda and M. Hori; *G. S. News Technical Report*, **1**, **1989**, 48.
- ¹⁰⁶ H. H. Law and J. Sapjeta; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, **10**, **1988**, 2418.
- ¹⁰⁷ H. H. Law and J. Sapjeta; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, **6**, **1989**, 1603.
- ¹⁰⁸ M. E. Folquer, J. R. Vilche and A J. Arvia; *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **70**, **1982**, 873.
- ¹⁰⁹ M. Oshitani, K. Takashima and Y. Matsumara; "The Nickel Electrode" (PV90-4), D. A Corrigan and A H. Zimmerman, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 197.
- ¹¹⁰ B.B. Ezhov and O. G. Maladin; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, **4**, **1991**, 885.
- ¹¹¹ T. A Edison; *U.S.Pat.*, **445**, **1907**, 876.
- ¹¹² E. J. Casey, A R. Dubois, P. E. Lake and W. J. Moroz; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, **4**, **1965**, 371.
- ¹¹³ N. Yu. Uflyand, S. V. Mendeleva and S. A Rozentsveis; *Elektrokhimiya*, **6**, **9**, **1970**, 1312.
- ¹¹⁴ R. D. Armstrong, G. W. Briggs and M. A Moore; *Electrochim. Acta*, **31**, **1**, **1986**, 25.
- ¹¹⁵ E. J. Rubin and R. Baboian; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, **1971**, 428.
- ¹¹⁶ Yu. M. Gulyamov and M. D. Dolgushin; *Elektrokhimiya*, **8**, **11**, **1972**, 1631.
- ¹¹⁷ R. Barnard, C. F. Randell and F. L. Tye; *J. Applied Electrochem.*, **11**, **1981**, 517.
- ¹¹⁸ O. G. Maladin, S. M. Rakhovskaya, L. N. Sal'kova, A V. Vasev, B. B. Ezhov, T. B. Suchkova and V. S. Borinskaya; "Investigations in the fiels of Chemical Current Surces, 7, Izd SOU, Savatov, **10**, **1980**.
- ¹¹⁹ M. Gonsalves, A. R. Hillman; *J. Electroanalitical Chem.*, **454**, **1998**, 183.
- ¹²⁰ D. Tuomi; *J. Electrochem. Soc.*, **1**, **1965**, 112.

- ¹¹² Mahest Murthy, Gowri S. Nagarajan, John Weidner, and J. W. Van Zee; *J. Electrochem. Soc.*, **7**, **1996**, 143.
- ¹²¹ S. Oswaldo: "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Ed. Unesp, São Paulo, **1996**, Vol. 1, pg.13.
- ¹²² Smekal, A. , *Naturwiss*, **11**, **1923**, 873.
- ¹²³ Raman, C. V. *Indian J. Ohys.*, **2**, **1934**, 209.
- ¹²⁴ Placzek, G., *Handbuch der Radiologie VI*, **2**, **1934**, 209.
- ¹²⁵ Porto, S. P. S., Wood, D. L. *J. Opt Soc. Am.*, **52**, **1962**, 251.
- ¹²⁶ Kogelnik, H. Porto, S. P. S. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, **1963**, 1446.
- ¹²⁷ Andrews, D. L.: "Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy", Springer-Verlag, Norwich, **1**, **1990**, 211.
- ¹²⁸ Kostecki, R., McLarnon, F., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, **1997**, 485.
- ¹²⁹ M. C. Bernard., M. Keddarn, H. Takenouti, P. Bernard, S.Senyarich; *J. Electrochem. Soc.*, **8**, **1996**, 143.
- ¹³⁰ S. I. Córdoba-Torresi, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret; *J. Eletrochem. Soc.*, **138**, **6**, **1991**, 1554.
- ¹³¹ L. J. Oblonsky and T. M. Devine; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, **11**, **1995**, 3677.
- ¹³² Y. L. Lo, B. J. Hwang; *Langmuir*, **14**, **1998**, 944.
- ¹³³ J. M. Rosolen, F. Decker, M. Fracastoro Decker, A. Gorenstein, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi; *J. Electroanak. Chem.*, **354**, **1993**, 273.
- ¹³⁴ Jones, J. L., Meiore, J. P. *Anal. Chem.* **41**, **1969**, 484.
- ¹³⁵ Meiore, J. P., Jones, J. L. *Talanta*, **16**, **1969**, 149.
- ¹³⁶ Nomura, T. Iijima, M. *Anal. Chim. Acta*, **131**, **1981**, 97.
- ¹³⁷ Bruckenstein, S., Shay, M. *Electrochim. Acta*, **30**, **1985**, 1295.
- ¹³⁸ Melroy, O. , Kanazawa, K. K., Gordon, J. G., Buttry, D. A. *Langmuir*, **2**, **1986**, 697.
- ¹³⁹ Benje, M., Eiermann, M., Pitterman, U., Weil, K. G. *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, **90**, **1986**, 435.
- ¹⁴⁰ Bourkane, S. Gabrielli, C., Keddarn, M. *Electrochim. Acta*, **34**, **1989**, 1081.
- ¹⁴¹ Córdoba-Torresi, S.I., Gabrielli, C., Hugot-Le Goff, A., Torresi, R. J. *Electrochem. Soc.*, **138**, **1991**, 1548.
- ¹⁴² Bernard, P., Gabrielli, C., Keddarn, M., Takenouti, H., Leonardi, J., Blanchard, P., *Electrochim. Acta*, **36**, **1991**, 743.

-
- ¹⁴³ Nemetz, A., Temmink, A., Bange, K., Córdoba de Torresi, S., Gabrielli, C., Torresi, R., Hugot-Le Goff, A. *Sol. Energy Mat. and Solar Cells*, 25, **1992**, 93.
- ¹⁴⁴ Faria, I. C., Torresi, R., Gorenstein, A. *Electrochim. Acta*, 38, **1993**, 2765.
- ¹⁴⁵ Streinz, C.C., Hartman, A. P., Matupally, S., Weidner, J.W. *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 1084.
- ¹⁴⁶ Streinz, C.C., Matupally, S., Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 4051.
- ¹⁴⁷ Mo, Y., Hwang, T.S., Kim, K.B. *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 37.
- ¹⁴⁸ Kim, M.S., Hwang, T.S., Kim, K.B. *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 1537.
- ¹⁴⁹ Cheek, G. T., P., O'Grady, W.E. *J. Electroanal. Chem.*, 421, **1997**, 173.
- ¹⁵⁰ A Merlin, S. J. Teichner, C. R., *Acad Sci.*, 236, **1953**, 1892.