UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

MICHELE APARECIDA ROCHA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NANOMATERIAIS BASEADOS EM
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

São Paulo

Data de depósito na SPG

19/01/2009

MICHELE APARECIDA ROCHA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NANOMATERIAIS BASEADOS EM
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química.*

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2009

Michele Aparecida Rocha

**Síntese e Propriedades de Nanomateriais Baseados em Hidróxido de Níquel
Obtidos pelo Método Sol-Gel.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Mestre em Química Inorgânica.

Aprovada em:

.....

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

.....

Assinatura:

.....

.....

Prof. Dr.

Instituição:

.....

Assinatura:

.....

.....

Prof. Dr.

Instituição:

.....

Assinatura:

.....

.....

*D*edico este trabalho àqueles que, sabem da melhor forma possível, levar em frente a missão de proporcionar amor desmedido, apoio, compreensão e carinho sempre e nas mais diversas situações e acima de tudo, são exemplos de vida, perseverança, caráter, dignidade e humanidade, **meus Pais:** Gilson C. S. Rocha e Rosângela F. V. Rocha. Obrigado por acreditarem em meus sonhos. Ao **meu irmão,** Isaac Rocha, que me surpreende a cada dia, me faz tão feliz por sua existência e me mostra que esforço, dedicação e autenticidade podem nos levar para onde quisermos. Sou sua Fã!

A minha grande amiga Evelize Vasco, cuja força me inspira.

A Akiyo Sato Matsumoto, por todo apoio, preocupação e carinho.

*A*o Marcio, por compartilhar todos estes anos difíceis e com grande amor ter me dado suporte, a cada dia, a cada momento. Com certeza, você faz a grande diferença não só neste trabalho, mas em minha vida toda!

*A*o Prof. Dr. Koiti Araki pelo incentivo, confiança e amizade!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir estar aqui e sempre guiar meus passos.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki pela acolhida no grupo LQSN, pela orientação, amizade, paciência e acima de tudo, pela compreensão durante todo este tempo.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma pelas discussões e pelo apoio sempre encorajador.

Ao Prof. Dr. Fauze J. Anaissi por ter acreditado que eu poderia ir mais longe.

À Profa. Dra. Anamaria Alexiou pela ajuda com os equipamentos, pelos conselhos e acima de tudo pela amizade. Aninha, obrigada.

À Profa. Dra. Vera Regina L. Constantino (IQ-USP) por fornecer as amostras de argilas utilizadas neste trabalho, pela utilização do equipamento de DRX e TGA. Agradeço imensamente pela colaboração, pelas discussões, pela amizade e pela participação no exame de qualificação.

À Profa. Dra. Silvia Agostinho (IQ-USP) pela participação na banca do exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano (IQ-USP) pela ajuda com as medidas de TGA.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara (IF-USP) pelas imagens de MEV.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano (IQ-USP) pela atenção e pelas medidas de ICP-OES.

Ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer (UFPR) pela ajuda com as imagens de TEM e contribuição no desenvolvimento do artigo.

Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes (IQ-USP) pela ajuda na preparação dos eletrodos dos pós de Ni(OH)_2 .

Aos técnicos dos laboratórios de ensino do IQ-USP, especialmente á Cristina, pela utilização de equipamentos. Aos funcionários da SPG, Milton, Marcelo, Cibele e Emiliano. Aos demais funcionários do IQ-USP, em especial à Sônia e à Cida, pela grande amizade e ajuda em diversos momentos.

Já diziam que quem encontrou um amigo, encontrou um tesouro. Talvez seja sim, possível viver de forma solitária e conseguir sozinho, realizar grandes feitos. Mas, prefiro acreditar que bem melhor é ter o prazer de contar com a presença e ajuda dos anjos, que costumamos chamar de amigos. É pensando desta forma que, com grande carinho, dedico este trabalho a todos os amigos que deram, direta ou indiretamente, uma valiosa contribuição neste processo:

Aos colegas de laboratório: Aline, Amanda, André Formiga, André Zuin, André Luís, Caterina, Bernardo, Daiana, Fábio, Fernanda, Genebaldo, Gustavo, Ildemar, Izilda, Jéferson, Jonnatan, Juliano, Kaique, Léia, Leonardo, Luis Fernando, Manuel, Mayara, Marcelo, Nikolas, Paulo, Régis, Rebeca, Ronaldo, Sérgio, Sílvia Veleirinho, Sílvia M. de Paula, Vitor Hugo e Vitor Zamarion.

Em especial, agradeço ao Luis pela ajuda no “desenvolvimento e design” de arranjos experimentais, pela grande amizade e apoio constante. Ao Sérgio, por ser sempre solícito, pelos valiosos conselhos e ajuda nas medidas eletroquímicas, principalmente as de SPR e MEQC. Ao Marcelo pelas imagens de STM.

Merecem lembrança muito especial aquelas que “alegram meu jardim”: Aline, Daiana e Rebeca. Obrigada pela grande amizade, por tantas palavras de conforto, apoio e também de descontração (Aff!). Espero que nossos caminhos sejam sempre assim, floridos!

Às amigas sempre presentes, mesmo distantes: Evelize e Cristiane. Dois exemplos de vida. Àqueles que além de grandes amigos, souberam me suportar sob o mesmo teto e me ajudaram em diversas situações: Gisele, Cerize e André.

Aos amigos de outros laboratórios: Ana Lúcia, pelas palavras certas em momentos difíceis. Ao Prof. Dr. Jairo Tronto e ao Gustavo pela amizade e ajuda na caracterização dos compósitos por DRX.

Aos colegas de trabalho do IPT e do Departamento de Engenharia Química- Poli-USP, em especial à Érica, Elisete, Graça, Maísa, Christian, Prof. Dr. Antônio Carlos Teixeira e ao pessoal do LSCP e QTG, pela amizade e ótimo convívio. Aos demais amigos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desta dissertação, Obrigada!!

Ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 133168/2006-9).

“O alquimista deve jejuar durante cem dias e se purificar utilizando perfumes... Apenas duas ou três pessoas podem estar presentes durante a transmutação. Ela deve ser realizada em uma grande e famosa montanha (uma montanha pequena é inadequada). É impossível realizar uma transmutação num palácio. O adepto deve, além disso, aprender o método diretamente de alguém versado na arte. Livros não são adequados. O que está escrito nos livros é bom apenas para os iniciantes. O mais é mantido em segredo e transmitido apenas oralmente. A adoração do deus adequado é necessária. Além disso, a arte só pode ser aprendida por aqueles especialmente abençoados. As pessoas nascem sob uma boa ou má estrela. Acima de tudo, crer é necessário. A descrença traz o insucesso.”

Go(Ko)-Hung (234-334) em História da Alquimia,

por Robson Fernandes de Farias.

RESUMO

Rocha, M. A. **Síntese e Propriedades de Nanomateriais Baseados em Hidróxido de Níquel Obtidos pelo Método Sol-Gel**. 2009. 231 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Química (Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Hidróxido de níquel é um material amplamente estudado principalmente devido às suas aplicações como cátodo de baterias secundárias de níquel, entretanto tal sistema ainda apresenta problemas devido à progressiva diminuição da capacidade de carga em função do número de ciclos de oxidação/redução. No presente trabalho são descritas a preparação, caracterização e propriedades de nanomateriais de hidróxido de níquel, obtidos pelo processo sol-gel; e também dos nanocompósitos obtidos por meio da interação do sol de Ni(OH)_2 com argilas catiônica (hectorita) e aniônica (HDL similar a hidrotalcita).

Os materiais foram caracterizados por análise térmogravimétrica, espectroscopia UV-Vis e infravermelho, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e microbalança eletroquímica a cristal de quartzo. Os resultados obtidos são claramente consistentes com a forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, e apresentam uma maior reversibilidade eletroquímica que os nanomateriais análogos preparados por outros métodos. Além disso, essa característica foi melhorada por meio de tratamento térmico a 240 °C, ou por meio da incorporação nas matrizes lamelares hospedeiras, gerando nanomateriais com grande potencialidade para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos, em particular baterias, dispositivos eletrocromicos, catalisadores e sensores amperométricos.

Palavras-chave: Hidróxido de Níquel, Nanopartículas, Sol-gel, Nanocompósitos, Eletroquímica.

ABSTRACT

Rocha, M. A. **Synthesis and Properties of Sol-Gel Nickel Hydroxide Nanomaterials**. 2009. 231 p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nickel hydroxide has been extensively studied because of its use as active material in the cathode of alkaline secondary batteries, but the main problem related to the progressive decrease of charge capacity as a function of the number of oxidation/reduction cycles still remains unsolved. In this work, the preparation, characterization and electrochemical properties of nickel hydroxide nanomaterials obtained by sol-gel method, and of nanocomposites materials prepared by the combination of nickel hydroxide sol and a cationic clay (hectorita) and an anionic clay (LDH like hydrotalcite) are described.

The materials were characterized by thermogravimetric analyses, UV-Vis and IR spectroscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical quartz microbalance. The results were consistent with the α -Ni(OH)₂ phase, but showing better electrochemical reversibility than that of similar materials obtained by others methods. Furthermore, this property was enhanced by thermal treatment at 240 °C or by Ni(OH)₂ incorporation into the layered hosts. In conclusion nickel hydroxide nanomaterials with possible applications for the development of electrochemical devices such as batteries, electrochromic devices, catalysts and amperometric sensors were prepared and their exceptional electrochemical reversibility demonstrated.

Keywords: Nickel hydroxide, Nanoparticles, Sol-gel, Nanocomposites, Electrochemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ΔE_{pico}	$E_{pa} - E_{pc}$
MECQ	Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo
d	Espaçamento basal
DRX	Difratometria de raios-X
dTGA	Primeira derivada da curva TGA
Hectorita/Ni(OH) ₂	Nanocompósito obtido pela interação do Ni(OH) ₂ com a argila de fórmula $Na^{+0.7}[(Si_{18}Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$
HDL	Hidróxido duplo lamelar
IV	Espectroscopia vibracional no infravermelho
IV-próximo	Infravermelho próximo (do inglês, Near Infrared- NIR)
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
Ni(OH) ₂	Hidróxido de níquel
Mg ₄ Al-CO ₃	Hidróxido duplo lamelar de fórmula $[Mg_{4.2}Al_2(OH)_{10.4}](CO_3)_{0.5} \cdot 3,7H_2O$
Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂	Nanocompósito obtido pela interação do Ni(OH) ₂ com o HDL Mg ₄ Al-CO ₃
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível
v	Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)
VC	Voltametria cíclica
VCs	Volatmogramas cíclicos
VMCs	Voltamassogramas cíclicos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrando a relação entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação de materiais. Extraído da referência 1.....	18
Figura 2. Esquema ilustrando a dependência da razão <i>átomos superficiais/volume</i> em função do tamanho de um cubo de ferro.	23
Figura 3. Relação entre diâmetro e área superficial aproximados de nanopartículas esféricas de ouro em função do número de átomos. Extraído da referência 18.	24
Figura 4. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis de nanopartículas de CdS. Extraído da referência 21.	26
Figura 5. (a) Foto de suspensões de nanopartículas de ouro coloidal com diversas distribuições de tamanhos. (b) Espectros eletrônicos na região do UV-Vis de nanopartículas de ouro antes (---) e após floculação (—) na presença de 4-mercaptopiridina como estabilizante. Extraído das referências 26 e 27.	28
Figura 6. Foto de alguns produtos com nanotecnologia já disponíveis no mercado. Extraído da referência 40.	31
Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de: (a) um eletrômetro nanomecânico obtido por litografia, (b) filmes padronizados de nanotubos de carbono obtidos por litografia de microcontato e crescimento catalítico, (c) nanotubo de carbono conectando dois eletrodos, (d) rede nanoporosa metal-orgânica integrando átomos de ferro e moléculas funcionais e (e) sete moléculas de monóxido de carbono posicionadas, de modo a formar a letra 'C', utilizando uma ponteira de microscópio eletrônico de tunelamento. Extraído da referência 28.	33
Figura 8. Esquemas ilustrando: (a) a variação de energia livre associada ao volume, $\Delta\mu_v$, da energia livre superficial $\Delta\mu_s$, e da energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo; (b) o processo de nucleação e crescimento de nanopartículas. Extraído da referência 48.	37
Figura 9. Esquema ilustrando o mecanismo de crescimento de nanopartículas proposto pelo modelo de "Ostwald ripening". Extraído da referência 49.	38
Figura 10. Estágios do processo de <i>spin-coating</i> . Extraído da referência 54.	50
Figura 11. Estrutura cristalina do Ni(OH) ₂ : (a) com ênfase na célula unitária hexagonal, onde as esferas pequenas representam os cátions de Ni(II) e as esferas grandes os átomos de oxigênio, tendo sido omitidos os átomos de hidrogênio ⁷¹ , (b) em forma de poliedros, ilustrando os octaedros de NiO ₆ formando as lamelas com os átomos de hidrogênio localizados nos sítios tetraédricos 'HO ₄ ' ⁷² , (c) em perspectiva 3-D mostrando as lamelas compostas pelo arranjo hexagonal planar de cátions de Ni(II) coordenados octaetricamente aos grupos OH ⁻ ⁷³	52
Figura 12. (a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia típica da fase β -Ni(OH) ₂ ⁷⁴ . (b) Difratoograma de raios-X ⁷⁵ e (c) espectro vibracional na região do IV, característicos de β -Ni(OH) ₂ ⁷⁶	55
Figura 13. Relação entre a distância basal em materiais do tipo α -Ni(OH) ₂ e o número de átomos de carbono presentes nos íons carboxilato intercalados. Extraído da referência 77.	56

Figura 14. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia típica da fase α -Ni(OH) ₂ ⁷⁹ (a barra de escala corresponde a 50 nm). (b) Difratoograma de raios-X ⁷⁹ e (c) espectro vibracional na região do IV, característicos de α -Ni(OH) ₂ ⁷⁶	58
Figura 15. Esquema de uma célula eletroquímica com eletrodo positivo de Ni(OH) ₂ . Nos detalhes são mostradas simplificadaamente as reações que ocorrem no eletrodo de Ni(OH) ₂ durante a carga.....	66
Figura 16. Representação esquemática das estruturas dos hidróxidos e oxi-hidróxidos de níquel e sua interconversão durante os processos de carga e descarga como proposto por Bode <i>et al.</i> ¹¹³ : (a) α -Ni(OH) ₂ turbostático, (b) β -Ni(OH) ₂ , (c) β -NiOOH e (d) γ -NiOOH. Adaptado da referência 114.....	67
Figura 17. Exemplos de matrizes hospedeiras: (a) unidimensionais (filamentosos e tubulares), (b) bidimensionais (lamelares) e (c) tridimensionais (matriciais).	78
Figura 18. Esquema ilustrando as possíveis interações entre uma matriz lamelar e um polímero levando à formação de um: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. Adaptado das referências 177 e 160....	81
Figura 19. Representação esquemática da estrutura de uma argila do tipo 2:1 do grupo das esmectitas ^{177,185}	84
Figura 20. Esquema representativo (a) do empacotamento de octaedros formados por íons hidróxido e cátions metálicos numa estrutura do tipo brucita, (b) da estrutura de um HDL formada de lamelas de hidróxidos duplos intercaladas com ânions e água. Extraído das referências 186 e 162.	86
Figura 21. Fragmentos das publicações de (a) Tower ¹⁹³ e (b) Livage <i>et al.</i> ¹⁶³	89
Figura 22. Fotografias mostrando (a) o sol e (b) o gel de Ni(OH) ₂ após um período de duas semanas de seu preparo.	91
Figura 23. Fotografias comparando o: gel após centrifugação (1), gel após lavagem (2) e o sol de Ni(OH) ₂ (3), contidos em recipientes em posição normal (a) e em posição invertida (b).	92
Figura 24. Fotografias mostrando os compósitos: (a) hectorita/Ni(OH) ₂ e (b) Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂	94
Figura 25. Fotografias do eletrodo de cristal de quartzo com depósito de ouro: (a) lado inferior, (b) lado superior mostrando a área de trabalho; e (c) eletrodo com depósito de platina.	97
Figura 26. Esquema ilustrando a montagem do eletrodo de cristal de quartzo no suporte que estabelece o contato elétrico entre o eletrodo e o equipamento.....	102
Figura 27. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do gel de hidróxido de níquel diluído em glicerina e dispersado num banho ultrassônico.....	105
Figura 28. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do sol de hidróxido de níquel diluído em glicerina.....	107
Figura 29. Fotografias das amostras de Ni(OH) ₂ nanoparticulado: (a) gel, (b) sol, (c) gel lavado, (d) gel lavado e seco a temperatura ambiente, (e) pó obtido após trituração, (f) pó obtido após tratamento térmico a 240 °C por 1 hora; (g) ilustração esquemática da preparação de filmes a partir do sol/gel de Ni(OH) ₂ ...	108
Figura 30. Imagem de MET do sol de Ni(OH) ₂ diluído 100 vezes em um mistura de glicerina/álcool <i>n</i> -bútilico na proporção 1,3:1 (v/v).	109

Figura 31. Imagens de MET (a) e (b) e de HRTEM (c) e (d) do gel de Ni(OH) ₂ lavado e diluído 100 vezes em água.....	111
Figura 32. Representação esquemática (fora de escala) do início da nucleação e crescimento das nanopartículas de Ni(OH) ₂ e formação do sol e do gel. Baseado na referência 198.....	114
Figura 33. (a) Espectro eletrônico na região do UV-Vis do sol de Ni(OH) ₂ , obtido utilizando-se como referência uma mistura de glicerina e butanol na proporção de 1,34:1 (v/v). (b) Diagrama de Tanabe-Sugano para íons d ⁸ em campo octaédrico ²⁰¹	117
Figura 34. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis e IV-próximo das amostras de Ni(OH) ₂	119
Figura 35. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis e IV-próximo dos solventes utilizados no preparo das amostras de Ni(OH) ₂	120
Figura 36. Curvas TGA e dTGA de amostras do (a) sol e (b) gel de Ni(OH) ₂ (curvas obtidas em atmosfera de N ₂).	121
Figura 37. Curvas TGA e dTGA de amostras, calcinadas por uma hora a 240 °C, do (a) sol e (b) gel de Ni(OH) ₂	123
Figura 38. Caracterização do pó de Ni(OH) ₂ : (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região de UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA.	127
Figura 39. Voltamogramas cíclicos do pó de Ni(OH) ₂ em pastilha de teflon/grafite: (a) 1º ao 100º ciclo na faixa de 0,05 a 0,35V, (b) 101º ao 200º ciclo na faixa de 0,05 a 0,5 V. Eletrólito: KOH 6,0 mol L ⁻¹ , v = 20 mV s ⁻¹	130
Figura 40. Caracterização do pó de Ni(OH) ₂ calcinado a 240 °C: (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região do UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA.	133
Figura 41. Caracterização do pó de Ni(OH) ₂ obtido por precipitação em solução aquosa: (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região do UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA obtidas em atmosfera de ar sintético.....	137
Figura 42. Espectros vibracionais na região do IV obtidos em diferentes regiões do filme do sol de Ni(OH) ₂ logo após sua deposição por <i>spin-coating</i>	140
Figura 43. Espectros vibracionais na região do IV de filmes, sobre substrato de platina, do: (1) sol e (2) gel de Ni(OH) ₂ , nas seguintes condições: (a) logo após sua preparação por <i>spin-coating</i> , (b) após 24 horas sob vácuo, (c) após calcinação a 240 °C por 30 minutos e (d) após 200 ciclos de varreduras sucessivas de potencial na faixa de 0,15 a 0,44 V em solução 1,0 mol L ⁻¹ de KOH, v = 20 mV s ⁻¹	142
Figura 44. Difratogramas de raios-X (a) do filme do sol de Ni(OH) ₂ sobre placa de quartzo, (b) do filme do gel de Ni(OH) ₂ sobre vidro/FTO e (c) da placa de vidro/FTO.....	145
Figura 45. Ajuste dos picos (003) dos difratogramas de raios-X do sol e do gel de Ni(OH) ₂ com uma função gaussiana para determinação do parâmetro B.....	147
Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes sobre vidro/FTO do (a) e (b) sol; (c) e (d) gel de Ni(OH) ₂	148

Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de vidro/FTO (a); dos filmes do: (b) e (c) sol; (d) e (f) gel de Ni(OH)_2 , após experimento de voltametria cíclica.	150
Figura 48. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes do sol de Ni(OH)_2 sobre substrato de vidro/FTO: (a) e (b) após calcinação a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos; (c) e (d) após calcinação a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.....	153
Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes do gel de Ni(OH)_2 sobre substrato de vidro/FTO: (a) e (b) após calcinação a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos; (c) e (d) após calcinação a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.....	154
Figura 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas do (a) e (b) sol; (c) e (d) gel de Ni(OH)_2	155
Figura 51. Voltamogramas cíclicos típicos de um filme do sol de Ni(OH)_2 . Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$	161
Figura 52. Voltamogramas cíclicos dos filmes não calcinados do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 ; 3º ao 100º ciclos consecutivos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$	164
Figura 53. Fotografias mostrando um filme do sol de Ni(OH)_2 sobre eletrodo de vidro/FTO, durante o ensaio de voltametria cíclica: (a) durante a varredura catódica e (b) durante a varredura anódica.	165
Figura 54. Voltamogramas cíclicos típicos de um filme do sol de Ni(OH)_2 tratado termicamente a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$	169
Figura 55. Voltamogramas cíclicos dos filmes, calcinados por 30 minutos a $240\text{ }^\circ\text{C}$, do: (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 , durante 200 ciclos consecutivos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$	170
Figura 56. Variação dos valores de carga de pico anódica (Q_{pa}) e catódica (Q_{pc}) em função do número de ciclos eletroquímicos, nos filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 , calculada a partir dos VCs da Figura 55.....	171
Figura 57. Voltamogramas cíclicos dos filmes do sol de Ni(OH)_2 calcinados a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 10, (b) 15, (c) 25, (d) 30, (e) 40 e (f) 60 minutos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$, 200 ciclos consecutivos.	173
Figura 58. Voltamogramas cíclicos do filme do sol de Ni(OH)_2 , calcinado por 30 minutos a $240\text{ }^\circ\text{C}$, obtidos em diferentes velocidades de varredura. Em detalhe a relação entre $(-i_{pc})$ e $(v)^{1/2}$. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$. Coeficiente linear da reta (R) = 0,999.....	175
Figura 59. Perfil das alturas visando a determinação da espessura média de um filme do sol de Ni(OH)_2 . O filme foi retirado da parte central utilizando-se a ponta do microscópio de força atômica.....	175
Figura 60. Voltamogramas cíclicos dos filmes do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 , calcinados por 30 minutos a $400\text{ }^\circ\text{C}$; 100 ciclos consecutivos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$	177
Figura 61. Voltamogramas cíclicos e voltamogramas cíclicos dos filmes do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 . Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 10\text{ mV s}^{-1}$	180

Figura 62. Voltamogramas cíclicos dos filmes do: (a) sol e (c) gel de Ni(OH)_2 . Voltamassogramas cíclicos dos filmes do: (b) sol e (d) gel de Ni(OH)_2 . Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.	182
Figura 63. Difrátogramas de raios-X do: (a) pó da argila hectorita pura, (b) filme do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 sobre vidro/FTO, (c) substrato de vidro/FTO.	187
Figura 64. Representação esquemática do processo de formação de um sol e da estrutura do tipo “castelo de cartas” por partículas de hectorita em água. Extraído das referências 230 e 231.	190
Figura 65. Difrátogramas de raios-X do: (a) pó de $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ puro, (b) filme do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ sobre vidro/FTO, (c) substrato de vidro/FTO.	193
Figura 66. Curvas TGA e dTGA das amostras de (a) hectorita pura, (b) sol de Ni(OH)_2 lavado e calcinado por uma hora a 240°C e (c) compósito hectorita/ Ni(OH)_2 calcinado por uma hora a 240°C .	197
Figura 67. Curvas TGA e dTGA do (a) $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ puro, (b) sol de Ni(OH)_2 lavado e calcinado por uma hora a 240°C e (c) compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ calcinado por uma hora a 240°C .	200
Figura 68. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus e magnificação, do filme do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ sobre substrato de vidro/FTO.	202
Figura 69. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes graus de magnificação, do filme do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 sobre substrato de vidro/FTO.	203
Figura 70. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes graus de magnificação, do pó obtido pela calcinação a 240°C do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 . Foi utilizada uma fita de cobre condutora como substrato.	204
Figura 71. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) voltamassogramas cíclicos do filme do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$. Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	205
Figura 72. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) voltamassogramas cíclicos do filme do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 . Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	207

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de ângulo 2θ , distância interplanar (d_{hkl}) e índices de Miller hkl , típicos de α -Ni(OH) ₂ e β -Ni(OH) ₂ ^{75,78,79} .	58
Tabela 2. Exemplos de matrizes lamelares hospedeiras susceptíveis a reações de intercalação.	78
Tabela 3. Nome, fórmula molecular e procedência dos reagentes utilizados.	88
Tabela 4. Termos espectroscópicos para os íons gasosos de configuração d^8 e o desdobramento dos mesmos num campo O_h ²⁰¹ .	116
Tabela 5. Faixa de temperatura, percentagem de perda de massa e número de mols de espécie química perdida conforme as curvas TGA/dTGA do sol e do gel de Ni(OH) ₂ .	124
Tabela 6. Quantidades de carga, potencial de pico anódico e catódico e ΔE_{pico} obtidos a partir dos VCs da Figura 52.	164
Tabela 7. Quantidade de carga, E_{pa} , E_{pc} e ΔE_{pico} determinados a partir dos VCs da Figura 55.	171
Tabela 8. Valores de carga de pico anódica e catódica determinados a partir dos voltamogramas da Figura 62.	182
Tabela 9. Valores de ângulo 2θ e distância interplanar (d_{hkl}) observados para hectorita sintética e para o nanocompósito hectorita/Ni(OH) ₂ .	188
Tabela 10. Valores de ângulo 2θ , distância interplanar (d_{hkl}) e índices de Miller hkl observados para o HDL Mg ₄ Al-CO ₃ e para o compósito Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂ .	194
Tabela 11. Faixa de temperatura e percentagem de perda de massa dos materiais precursores e do compósito hectorita/Ni(OH) ₂ conforme as curvas TGA/dTGA da Figura 66.	197
Tabela 12. Faixa de temperatura e percentagem de perda de massa dos materiais precursores e do compósito Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂ conforme as curvas TGA/dTGA da Figura 67.	200
Tabela 13. Quantidade de carga envolvida nos processos anódico e catódico dos voltamogramas mostrados na Figura 71.	205
Tabela 14. Quantidade de carga envolvida nos processos anódico e catódico dos voltamogramas mostrados na Figura 72.	207

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	17
1.1	A QUÍMICA DE MATERIAIS	17
1.2	NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	20
1.2.1	Definições	20
1.2.2	As Propriedades dos Nanomateriais	23
1.2.3	O Mundo “Nano” Sob Novos Olhares	28
1.2.4	Métodos de Preparação de Nanomateriais	31
1.2.4.1	Nucleação Homogênea e Crescimento de Nanopartículas	33
1.3	O MÉTODO SOL-GEL.....	39
1.3.1	Aspectos Gerais.....	39
1.3.2	Reações de Hidrólise e Condensação	42
1.3.3	Formação de Filmes Pelo Método de “ <i>Spin-coating</i> ”	48
1.4	ASPECTOS GERAIS SOBRE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL	51
1.4.1	Estrutura Cristalina	51
1.4.2	Preparação	61
1.4.3	Principais Aplicações	64
1.4.4	A Importância dos Óxidos/Hidróxidos de Níquel Nanoestruturados	70
1.5	NANOCOMPÓSITOS.....	75
1.6	BREVE INTRODUÇÃO SOBRE ARGILAS.....	82
1.6.1	Argilas Catiônicas.....	83
1.6.2	Argilas Aniônicas	85
2.0	OBJETIVOS	87
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	88
3.1	REAGENTES	88
3.2	PREPARAÇÃO DO SOL E DO GEL DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL	89
3.3	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS HECTORITA/Ni(OH) ₂ E Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂	93
3.4	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE Ni(OH) ₂ E DOS NANOCOMPÓSITOS.....	94
3.4.1	Filmes para Estudo de Difração de Raios-X (DRX)	94
3.4.2	Filmes para Ensaios de Voltametria Cíclica (VC)	95
3.4.3	Filmes para Ensaios em Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo (MECQ).	97
3.4.4	Filmes para Estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	97
3.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	98
3.5.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	98
3.5.2	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)	99

3.5.3	Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	99
3.5.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	100
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	100
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	100
3.5.7	Voltametria Cíclica (VC).....	101
3.5.8	Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo (MECQ).....	101
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO Ni(OH) ₂ COLOIDAL.....	103
4.1.1	Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível.....	115
4.1.2	Análise Termogravimétrica.....	121
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE Ni(OH) ₂	126
4.2.1	Ni(OH) ₂ Obtido a partir do Gel	126
4.2.2	Ni(OH) ₂ Obtido por Precipitação em Solução Aquosa	135
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE Ni(OH) ₂	138
4.3.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	139
4.3.2	Difração de Raios-X.....	143
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	147
4.3.4	Voltametria Cíclica	156
4.3.4.1	Estudo de VC dos Filmes Tratados Termicamente a 240 °C	167
4.3.4.2	Estudo de VC dos Filmes Tratados Termicamente a 400 °C	175
4.3.5	Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo.....	177
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS ARGILA/Ni(OH) ₂	185
4.4.1	Difração de Raios-X.....	186
4.4.1.1	Compósito Hectorita/Ni(OH) ₂	186
4.4.1.2	Compósito Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂	191
4.4.2	Análise Termogravimétrica.....	195
4.4.2.1	Compósito Hectorita/Ni(OH) ₂	195
4.4.2.2	Compósito Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂	198
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	202
4.4.4	Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo.....	204
5.0	CONCLUSÕES.....	209
6.0	PERSPECTIVAS	212
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	214
	ANEXO A- SÚMULA CURRICULAR.....	226
	ANEXO B – ARTIGOS	231

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 A QUÍMICA DE MATERIAIS

Nas últimas décadas as divisões clássicas dos vários ramos do conhecimento têm se tornado cada vez mais tênues se encaradas do ponto de vista da Química de Materiais.

As atividades humanas no final do século XX e início deste milênio têm sido fortemente marcadas pela criação e aperfeiçoamento dos materiais. Sua utilização em absolutamente todas as atividades humanas é tão disseminada e abrangente que quase passa despercebida. Atividades simples e cotidianas como acender uma lâmpada, ouvir um CD ou dirigir um automóvel envolvem a utilização de vários materiais, com as mais diversas propriedades. Portanto, esta não é a idade de um único material, como se costumava caracterizar outros períodos da história da humanidade, mas sim a idade do uso múltiplo, amplo, inteligente e diversificado de um grande número deles, clássicos ou recém-descobertos. É também a época de descoberta de novas funções de materiais cujas possibilidades de aplicações são o objeto de estudo da Química de Materiais^{1,2}.

Nas duas últimas décadas a chamada “Química de Materiais” se tornou uma área emergente, com identidade própria e um ritmo de crescimento acelerado. Pode ser definida como um ramo da química, com grande influência das demais áreas do conhecimento, que se dedica à síntese, caracterização, compreensão de propriedades

e estudo de aplicações de compostos ou sistemas, visando a melhoria ou descoberta de funcionalidades, que possam originar novas oportunidades tecnológicas ou melhorias significativas em tecnologias já existentes.

A relação entre “química” e “materiais” é direta e evidente. A integração entre a perspectiva macroscópica que caracteriza os materiais (propriedades úteis para determinada função), com o enfoque atômico/molecular característico da química (preparação, compreensão e estudo da reatividade de sólidos e moléculas), é imprescindível para a compreensão e controle das interações existentes entre estrutura, propriedades e funções de diferentes materiais. O esquema mostrado na Figura 1 ilustra as relações entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação de materiais.

Figura 1. Esquema ilustrando a relação entre aplicação, estrutura, propriedades e preparação de materiais. Extraído da referência 1.

Resumidamente, deve-se saber quais são as propriedades de um dado material para que se possa utilizá-lo numa aplicação específica. Conhecendo-se as

propriedades desejadas, pode-se tentar inferir a composição química, a estrutura e as possíveis rotas de preparação do material¹.

Dentre todos os ramos do conhecimento diretamente relacionados com a área de materiais (química, física, engenharias, geologia, biologia, entre outros), a química ocupa uma posição de destaque: é o ponto de confluência localizando-se no centro da pirâmide esquematizada na Figura 1.

Atualmente, pode-se verificar que nenhuma classe de materiais tem despertado tanto interesse quanto a dos materiais obtidos em escala nanométrica de tamanho – os nanomateriais. O estudo de materiais, cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa de nanômetros, ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área de conhecimento hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia”.

Esta nova área levou a uma grande mudança de paradigma na ciência dos materiais: um dos vértices da pirâmide representada na Figura 1 foi modificado. Para se obter as propriedades desejadas, deve-se buscar não só composição química e estrutura adequadas do material, como também tamanho e formato de partículas capazes de atribuir tais propriedades.

1.2 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

1.2.1 Definições

O ano de referência para o lançamento das idéias que viriam a pavimentar a jornada da nanociência e da nanotecnologia é 1959, com a histórica palestra do físico americano Richard Feynman “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Há muito espaço lá em baixo), durante o encontro anual da *American Physical Society*, na Califórnia^{3,4}. Porém, somente nas últimas duas décadas, com o advento dos microscópios de tunelamento, de força atômica e de campo próximo, e dos microscópios eletrônicos de alta resolução, a nanociência e a nanotecnologia começaram a evoluir rapidamente de maneira sistemática e consistente.

Atualmente existem várias abordagens e enfoques sobre a pesquisa em nanotecnologia. Por exemplo, há quem considere nanotecnologia o estudo e a manipulação de nanoestruturas por técnicas tipo FIB (Focused Ion Beam ou Feixe de Íons Focalizado). Para outros, nanotecnologia é a fabricação de nanomateriais pelas estratégias *bottom-up* e de automontagem (construção de nanomateriais ou nanodispositivos utilizando moléculas como blocos de montagem), ou ainda pela estratégia *top-down* (construção de nanomateriais por técnicas físicas de erosão/implantação, a partir de materiais macroscópicos). Assim, como o universo de nanomateriais e nanossistemas é muito amplo e muitas vezes divergente, algumas definições e metodologias são verdadeiras para certos campos de pesquisa

específicos, mas não abrangem a nanociência e a nanotecnologia como um todo^{5,6}. Todavia, tem-se como definição de consenso que nanomateriais e nanossistemas são aqueles constituídos por estruturas em que pelo menos uma de suas dimensões encontra-se numa escala de 1 a 100 nm, sendo tal característica responsável pelas propriedades dos mesmos. Dessa forma, a nanotecnologia compreende além do design, fabricação e aplicação de nanoestruturas e/ou nanomateriais, os fundamentos da relação entre as dimensões dos materiais e suas propriedades⁵.

O estudo de caráter fundamental das relações entre propriedades físicas e as dimensões de materiais em escala nanométrica é denominado nanociência. Esta trata de materiais ou estruturas em escala nanométrica, que tipicamente se estende de sub-nanômetros a várias centenas de nanômetros. Nano, do grego *nanos* (anão), é o prefixo denota um bilionésimo de metro ou 10 Å quando associado à escala de comprimento.

Tendo em vista que o desenvolvimento das tecnologias, em geral se baseia na produção e funcionalidade de novos materiais e vice-versa, a nanotecnologia implica no desenvolvimento de novos nanomateriais, isto é, materiais em que a funcionalidade depende da estrutura, agregados ou sítios de tamanho nanométrico⁷⁻¹⁰. Tais materiais apresentam propriedades interessantes e diferentes daquelas dos respectivos materiais em escala macroscópica, proporcionando um quadro amplo e praticamente ilimitado de aplicações.

O alicerce da nanociência e da nanotecnologia é o fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual são freqüentemente conhecidas, dependem fortemente do tamanho de suas partículas constituintes. Quando estas se apresentam abaixo de um certo tamanho, chamado de tamanho crítico, podem surgir propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas (e outras) diferentes daquelas do material de dimensões macroscópicas. Este tamanho crítico corresponde à região entre o universo dos átomos e das moléculas e o universo denominado macroscópico (maior que cerca de $1\mu\text{m}$).

Dessa forma, define-se nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico e capaz de alterar alguma de suas propriedades. Como bem destacado por Zarbin¹, é essencial lembrar que não basta um material ter dimensões nanométricas para ser considerado um nanomaterial, para tanto ele deve apresentar propriedades que se manifestam exclusivamente devido ao tamanho reduzido.

Na literatura científica são encontrados diversos exemplos de materiais nanoestruturados em zero, uma, duas e três dimensões, como nanopartículas (0-D); nanofios, nanofitas e nanotubos (1-D); filmes finos, nanoplacas (2-D); nanocristais, nanocompósitos (3-D), etc¹¹⁻¹⁷.

1.2.2 As Propriedades dos Nanomateriais

Os efeitos de tamanho se manifestam em materiais nanométricos, entre outros, pelos seguintes motivos: (i) alta razão área superficial/volume, (ii) elevada energia superficial, (iii) diminuição na quantidade de imperfeições e (iv) confinamento dos portadores de carga nas dimensões reduzidas das nanopartículas.

A razão entre o número de átomos na superfície e o número total de átomos numa partícula muda drasticamente quando um objeto macroscópico é sucessivamente dividido em partes menores. Por exemplo, em um cubo de ferro com 1 cm de lado, a percentagem de átomos na superfície é de apenas 10^{-5} %. Quando o cubo é subdividido em unidades menores, com 10 nm de lado, a percentagem aumenta para 10%. Em um cubo de ferro com volume de 1 nm^3 , cada átomo poderia estar na superfície⁵, uma vez que o raio atômico do ferro é de cerca de 0,126 nm, como ilustrado na Figura 2 utilizando-se cálculos geométricos simples.

Figura 2. Esquema ilustrando a dependência da razão *átomos superficiais/volume* em função do tamanho de um cubo de ferro.

A energia superficial total de um material aumenta com o aumento da área superficial total, a qual por sua vez depende das dimensões do material. Tomando o exemplo mostrado na Figura 2, pode-se verificar que o cubo de 1 cm de lado pode ser dividido em 10^{21} cubos de 1 nm de lado. Dessa forma pode-se aumentar a área superficial deste conjunto de cubos em 10^7 vezes, sem alterar seu volume. Ou seja, quando uma partícula passa da escala de centímetros para nanômetros, a área superficial, e conseqüentemente a energia superficial, aumentam em sete ordens de grandeza⁵. Outro exemplo é mostrado na Figura 3, onde pode ser verificado que a área superficial de nanopartículas de ouro aumenta gradativamente com sua diminuição de tamanho, como reportado por Cortie¹⁸.

Figura 3. Relação entre diâmetro e área superficial aproximados de nanopartículas esféricas de ouro em função do número de átomos. Extraído da referência 18.

As modificações nas propriedades eletrônicas e ópticas que ocorrem com a redução das dimensões de um material podem ocorrer devido a efeitos quânticos de tamanho ou a ressonância plasmônica de superfície. Um exemplo de modificação

que ocorre em nanoestruturas devido a efeitos quânticos de tamanho é a alteração das propriedades eletrônicas, evidente em nanomateriais semicondutores, que têm sido genericamente denominados *quantum dots* (QD)^{19,20}. Em um semicondutor em escala macroscópica, devido à união de um grande número de átomos, ocorre a sobreposição dos orbitais moleculares e conseqüente formação das bandas de condução (BC) e de valência (BV), separadas por uma faixa de energia proibida ou “gap” (E_g) da ordem de poucos elétron-volts (E_g pode ser obtida experimentalmente através de espectroscopia UV-Vis).

Quando o material é reduzido às dimensões nanométricas tem-se um número finito de átomos no cristal, o que leva um aumento gradativo de E_g em função da diminuição de tamanho. Tal mudança pode ser prontamente identificada no espectro UV-Vis da substância pela mudança dos máximos das bandas de absorção para regiões de menores comprimentos de onda. Um exemplo típico foi reportado por Priyam *et al.*²¹ (Figura 4), onde pode-se verificar o deslocamento do máximo dos espectros de absorção de nanopartículas de CdS para maiores comprimentos de onda a medida que o tamanho das nanopartículas aumenta. Além do sulfeto de cádmio outros semicondutores nanocristalinos como CuCl, CdSe, CdTe, InP, PbSe e PbS têm sido extensivamente estudados e explorados para diversas aplicações como LEDs, lasers, células solares e bio-marcadores²².

Figura 4. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis de nanopartículas de CdS. Extraído da referência 21.

Outro exemplo que ilustra de forma muito clara a influência das dimensões de um material em suas propriedades é o que ocorre com o ouro nanoparticulado¹⁸. A dependência das propriedades ópticas do ouro com o tamanho das nanopartículas está relacionada basicamente com a ocorrência de ressonância plasmônica de superfície. Tema este que não será detalhado aqui, mas são ótimas referências os trabalhos de mestrado desenvolvidos no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da USP por Bonifácio²³ e Zamarion²⁴.

O ouro em escala macroscópica foi considerado até pouco tempo atrás, um metal inerte por ser um elemento passivo frente às agressões de diversos agentes oxidantes. Porém as propriedades ópticas diferenciadas¹⁸ e as recentes descobertas das propriedades catalíticas²⁵ do ouro em escala nanométrica, mudaram profundamente os conhecimentos acumulados em milênios sobre esse metal. Assim,

o ouro nanométrico pode ser considerado um novo material, dada a alta taxa de inovação associada.

Na forma maciça e em soluções de íons complexos, o ouro apresenta a coloração amarelada característica, causada pela redução da reflectância na região azul do espectro visível da luz. À medida que se divide o ouro em partículas cada vez menores, chega-se a um ponto em que o tamanho das partículas torna-se menor que o comprimento de onda da radiação incidente. Neste ponto, novos modelos de interação da luz com o ouro, em particular interações envolvendo oscilações eletrônicas chamadas de plasmons de superfície, tornam-se importantes para explicar o comportamento observado.

Na forma nanoparticulada o ouro é capaz de assumir várias cores, como ilustrado na Figura 5 (a). Quando as dimensões se encontram entre 2 e 10 nm, as nanopartículas de ouro apresentam intensa coloração vermelha, devido a forte absorção na região de 520 nm, que corresponde à frequência na qual ocorre uma ressonância plasmônica de superfície. Como as nanopartículas apresentam alta energia superficial, tendem a coalescer e crescer, porém, se isto ocorrer de forma controlada pode-se variar sistematicamente sua coloração. Em tamanhos acima de 20 nm as nanopartículas de ouro passam a exibir uma coloração tendendo ao violeta e depois ao azul, devido ao aumento na densidade de estados eletrônicos e conseqüente diminuição da energia de transição entre as bandas que acomodam os elétrons de superfície. Com isto ocorre um deslocamento do espectro de absorção

para regiões de maior comprimento de onda. Porém, a aproximação de duas ou mais nanopartículas também levam ao aparecimento de uma banda na região de 700 nm, devido ao fenômeno de acoplamento plasmônico²⁶, como mostrado na Figura 5 (b).

Figura 5. (a) Foto de suspensões de nanopartículas de ouro coloidal com diversas distribuições de tamanhos. (b) Espectros eletrônicos na região do UV-Vis de nanopartículas de ouro antes (---) e após floculação (—) na presença de 4-mercaptopiridina como estabilizante. Extraído das referências 26 e 27.

1.2.3 O Mundo “Nano” Sob Novos Olhares

Embora um estudo mais completo contemplando preparação e propriedades do ouro coloidal tenha sido publicado apenas em meados do século XIX, sua utilização tem uma longa história, tanto quanto a do ouro maciço. Sabe-se, por exemplo, que há mais de mil anos os chineses utilizavam nanopartículas de ouro como corante inorgânico para dar coloração vermelha a cerâmicas. Na época medieval foi usado com finalidade médica no tratamento de várias doenças. Do ponto de vista científico, Michael Faraday foi o primeiro a estudar o ouro coloidal em 1857, desenvolvendo o primeiro método de síntese. A dispersão coloidal preparada por Faraday ficou

estável por quase um século até ser destruída no período da Segunda Guerra Mundial^{5,27}.

Este caso e outros de nanomateriais que vêm sendo utilizados de longa data chamam a atenção para o seguinte: a nanotecnologia é um campo novo cujo estudo se tornou possível graças ao desenvolvimento de novos e poderosos instrumentos tais como o microscópio de força atômica e avanços nas microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, etc. Os sistemas biológicos e a engenharia de vários materiais como as dispersões coloidais, pontos quânticos (quantum-dots metálicos, semicondutores e isolantes) e catalisadores tem se valido de materiais nanométricos há várias décadas, ou eventualmente séculos, mas somente no final do século 20 puderam ser estudados de maneira apropriada. Isso foi motivado pelos avanços da ciência de uma maneira geral e da instrumentação, que atualmente permite a visualização e manipulação de objetos na escala nanométrica/molecular e viabiliza o estudo, detalhamento e *entendimento* das interações da matéria na escala nanométrica.

A invenção e desenvolvimento de técnicas de microscopia de varredura por sonda, tunelamento e força atômica (STM – scanning tunneling microscopy, SPM – scanning probe microscopy e AFM – atomic force microscopy) no começo dos anos 80, possibilitou a medida, caracterização e manipulação de nanoestruturas e nanomateriais. Combinando estas técnicas com aquelas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução (SEM - scanning electron microscopy,

HRTEM – high resolution transmission electron microscopy), tem sido possível estudar e manipular nanomateriais com elevado nível de detalhes, podendo-se chegar ao nível atômico²⁸.

Com isto, a nanociência e a nanotecnologia são atualmente áreas de grande destaque, dado às enormes expectativas de desenvolvimento tecnológico decorrentes do controle dos materiais na escala nanométrica. Além disso, ficou evidente que este é um campo extremamente abrangente, multi e interdisciplinar, abrangendo não apenas a química, mas as ciências físicas e biológicas, além das engenharias²⁹⁻³².

As potenciais aplicações da nanotecnologia estendem-se de nanossistemas eletrônicos, ópticos e biológicos a novos materiais. Assim, praticamente todos os setores de atividade já sentiram o impacto e a necessidade de investir em nanotecnologia ou pelo menos assimilar a cultura nanotecnológica³²⁻³⁸.

Apesar das dificuldades encontradas, tendo em vista o alto custo envolvido em sua produção, vários nanomateriais já saíram dos laboratórios e podem ser encontrados como componentes ativos de uma série de produtos atualmente no mercado¹. São exemplos as raquetes de tênis construídos com compósitos de nanotubos de carbono, produtos de beleza e farmacêuticos com nanopartículas e materiais nano-encapsulados de modo a melhorar a estabilidade e cinética de liberação, revestimentos nano-estruturados que conferem propriedade auto-limpantes a superfícies de tecidos e pinturas pela ação do efeito lótus, etc. Filmes de TiO₂ estão sendo utilizados para conferir propriedades auto-limpantes quando

químicos. Os métodos físicos são também conhecidos como métodos *top-down*, nos quais o material é manipulado em escala macro e através de processos físicos é quebrado de modo a se obter partículas na escala nanométrica. Sonólise e nanolitografia são exemplos deste método de preparação⁴².

Os métodos químicos, conhecidos como métodos *bottom-up*⁴³, são baseados em reações químicas e utilizam precursores atômicos ou moleculares para a obtenção das nanoestruturas desejadas. A obtenção de uma dispersão coloidal é um exemplo da preparação de nanopartículas pelo método *bottom-up*. Outro exemplo da abordagem *bottom-up* para a obtenção de nanomateriais é a Química Supramolecular^{44,45}, que se baseia na organização atômica/molecular e na interação sinérgica entre os constituintes de sistemas multi-componentes, estruturalmente mais ou menos bem definidos, visando a obtenção de novas funcionalidades e propriedades. O resultado são *supermoléculas* com propriedades específicas (que podem ser projetadas) tais como auto-montagem, reconhecimento molecular, transformação, transporte e sinalização dentre outras³⁹.

Os métodos *bottom-up*, quando comparados aos *top-down*, são mais simples e eficazes, sendo portanto amplamente utilizados na preparação de nanomateriais. Na Figura 7 é mostrado um esquema que ilustra e compara as duas abordagens de controle da matéria na escala nanométrica.

Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de: (a) um eletrometro nanomecânico obtido por litografia, (b) filmes padronizados de nanotubos de carbono obtidos por litografia de microcontato e crescimento catalítico, (c) nanotubo de carbono conectando dois eletrodos, (d) rede nanoporosa metal-orgânica integrando átomos de ferro e moléculas funcionais e (e) sete moléculas de monóxido de carbono posicionadas, de modo a formar a letra 'C', utilizando uma ponteira de microscópio eletrônico de tunelamento. Extraído da referência 28.

1.2.4.1 Nucleação Homogênea e Crescimento de Nanopartículas

Nanomateriais 0-D do tipo nanopartículas têm sido estudados e desenvolvidos por vários métodos físico-químicos e encontram aplicações em diversos segmentos científicos e tecnológicos, como em nanoeletrônica baseada em pontos quânticos (transportadores de elétrons, sistemas de chaveamento, etc), na ciência de materiais (nanopartículas magnéticas, nanomateriais híbridos, nanocompósitos, etc), na química (catalisadores, em análise química, etc), na medicina (transportadores e liberadores controlados de medicamentos), nas áreas de sensores, fluoroimunoensaios, biologia molecular, remediação ambiental, etc.^{46,47}

Assim, é de grande importância o desenvolvimento de processos de síntese em que fatores como tamanho, morfologia e composição das nanopartículas possam ser controladas e reproduzidas para que as propriedades do material final possam também ser controladas.

Neste sentido, a abordagem *bottom-up* tem sido bastante empregada na preparação de nanopartículas por apresentar algumas vantagens tais como melhor distribuição de tamanho, uniformidade de forma e geometria e um menor índice de contaminação e de defeitos. São encontrados na literatura diversos métodos químicos de preparação de nanopartículas que se enquadram na abordagem *bottom-up*. De um modo geral estes métodos podem ser agrupados em duas categorias distintas: métodos cinéticos e métodos de equilíbrio termodinâmico.

Nos métodos cinéticos a estratégia para a formação das nanopartículas é o controle do crescimento de núcleos pela limitação da quantidade de precursores⁴⁸. No caso dos métodos de equilíbrio termodinâmico o processo de síntese consiste das seguintes etapas: (i) formação de uma solução supersaturada; (ii) nucleação e (iii) crescimento. Quando a quantidade de soluto excede o valor de seu equilíbrio de solubilidade com o meio em questão, a solução torna-se supersaturada. Neste ponto, a energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema torna-se positiva, e para que o sistema retorne à condição de equilíbrio ($\Delta G = 0$), ocorre a formação de uma fase sólida em equilíbrio com a solução. Portanto, a força que governa os processos de nucleação e crescimento é a energia livre de Gibbs.

Na fase sólida, a variação de energia livre por unidade de volume (ΔG_v), é dependente da concentração do soluto de acordo com a equação (1):

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (1)$$

Onde C = concentração do soluto; C_0 = concentração do soluto na condição de equilíbrio de solubilidade; k = constante de Boltzmann; T = temperatura; Ω = volume atômico e σ é o parâmetro de supersaturação definido por $(C - C_0)/C_0$. Quando $\sigma = 0$, não há supersaturação e não ocorre processo de nucleação. Quando $C > C_0$, ΔG_v é negativo, assim a nucleação ocorre espontaneamente.

Assumindo que os núcleos formados possuem formato esférico, com raio r , a variação de energia livre associada ao volume total da fase sólida ($\Delta \mu_v$), pode ser descrita por⁴⁸:

$$\Delta \mu_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2)$$

Contudo, a redução de energia livre associada à formação da fase sólida é contrabalanceada pela introdução da energia superficial que acompanha a formação desta fase. Isto resulta em um aumento na energia superficial do sistema ($\Delta \mu_s$):

$$\Delta \mu_s = 4 \pi r^2 \gamma \quad (3)$$

Onde γ = energia superficial por unidade de área. A variação total de energia livre para a formação dos núcleos (ΔG) é, portanto dada por:

$$\Delta G = \Delta \mu_v + \Delta \mu_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (4)$$

Na Figura 8 (a) é mostrada de forma esquemática a variação de energia livre total, ΔG , e as contribuições da variação de energia livre associada ao volume da fase sólida $\Delta\mu_v$, e à área superficial, $\Delta\mu_s$, em função do raio do núcleo.

A partir deste esquema pode-se verificar que os novos núcleos formados são estáveis somente se possuírem um raio acima de um tamanho crítico, r^* . Núcleos de raios menores que r^* dissolvem-se voltando a fazer parte da solução, enquanto os núcleos que atingem raios maiores que r^* , são estáveis e tendem a continuar crescendo até eventualmente formarem nanopartículas. Na situação em que os núcleos atingem um tamanho tal que $r = r^*$, a taxa de variação de energia livre em função do raio é nula ($d\Delta G/dr = 0$), sendo que r^* e ΔG^* são definidos por:

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (5), \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (6)$$

Portanto, ΔG^* corresponde à barreira de energia que precisa ser superada para que um processo de nucleação ocorra; e r^* representa o tamanho mínimo que um núcleo esférico deve atingir para que seja estável. Em outras palavras, r^* corresponde ao raio da menor nanopartícula que pode ser sintetizada nas condições em questão.

A nucleação é uma etapa rápida, portanto ocorre por um período curto, e é seguida pela etapa de crescimento das partículas a partir dos núcleos formados. A Figura 8 (b) ilustra esquematicamente o processo de nucleação e subsequente crescimento. Inicialmente, quando a concentração do soluto aumenta, mesmo acima do equilíbrio de solubilidade, não ocorre processo de nucleação (etapa I). Quando a solução torna-se supersaturada e a concentração atinge um valor limite, que

corresponde à barreira de energia definida pela equação (6), inicia-se o processo de nucleação (etapa II), o que causa uma rápida diminuição da concentração de soluto em solução e o conseqüente abaixamento da energia livre do sistema. Quando a concentração atinge valores abaixo da barreira de energia, inicia-se a etapa III, na qual a formação de novos núcleos cessa, mas o processo de crescimento prossegue até que a concentração do soluto atinja o valor do equilíbrio de solubilidade.

Figura 8. Esquemas ilustrando: (a) a variação de energia livre associada ao volume, $\Delta\mu_v$, da energia livre superficial $\Delta\mu_s$, e da energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo; (b) o processo de nucleação e crescimento de nanopartículas. Extraído da referência 48.

A distribuição de tamanho das nanopartículas é dependente do processo de crescimento. De um modo geral duas situações podem ocorrer: (i) quando a concentração da solução na superfície das partículas é menor que a concentração no seio da solução, diz-se que o crescimento é controlado por difusão; (ii) quando o transporte de massa até a superfície das partículas for suficientemente rápida para que a fase em solução esteja em equilíbrio com a fase sólida, o crescimento é controlado por processos de superfície.

O modelo de crescimento geralmente proposto é o denominado “*Ostwald ripening*”, que pode ser descrito como um crescimento controlado por difusão onde partículas de menor tamanho são dissolvidas e o soluto liga-se às partículas maiores promovendo seu crescimento (Figura 9)⁴⁹.

Figura 9. Esquema ilustrando o mecanismo de crescimento de nanopartículas proposto pelo modelo de “*Ostwald ripening*”. Extraído da referência 49.

Porém, vários modelos têm sido propostos para descrever adequadamente a coalescência de nanopartículas em suspensões e superfícies. Banfield *et al.*⁵⁰ propuseram em um artigo recente, que nanopartículas dispersas podem ser tratadas como moléculas ou clusters em solução. Tal tratamento tem sido empregado por Huang *et al.*⁵¹ no desenvolvimento de um modelo cinético usado para explicar o crescimento de nanopartículas de ZnS sob tratamento hidrotérmico. Penn⁵² tem proposto ainda um modelo cinético para um crescimento por deposição orientada (oriented-attachment growth), considerando interações eletrostáticas entre as partículas em suspensão. Ribeiro *et al.*⁵³ utilizaram um modelo semelhante para explicar o comportamento de suspensões coloidais de SnO₂, considerando porém que a coalescência ocorre pela colisão de partículas com orientações cristalográficas similares.

No caso da preparação de óxidos/hidróxidos nanoparticulados, as estratégias utilizadas, quando comparadas à síntese de nanopartículas metálicas, são menos elaboradas e existe um menor número de procedimentos definidos para a obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos. Nesta área merece destaque a preparação de óxidos/hidróxidos na forma de dispersões coloidais pelo método sol-gel. Tal método é também utilizado amplamente na produção de filmes nanoestruturados e de nanoestruturas, como será brevemente discutido na sequência.

1.3 O MÉTODO SOL-GEL

1.3.1 Aspectos Gerais

O termo “*sol-gel*” é usado para descrever uma ampla classe de processos em que uma fase sólida é formada a partir da gelificação de uma suspensão coloidal ou *sol*⁵⁴.

Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é suficientemente pequena (~1 a 1000 nm) para que as forças gravitacionais sejam minimizadas e as interações sejam dominadas por forças de curta distância, como atrações de van der Waals e de cargas superficiais. A inércia da fase dispersa é pequena o suficiente para que esta apresente movimento Browniano, de modo que cada partícula da fase dispersa se movimenta segundo um caminho aleatório, dirigido pela transferência de momento devido as colisões ao acaso das moléculas do solvente ^{54,55}.

Dependendo da natureza das fases constituintes, os colóides podem ser divididos em três várias classes, como por exemplo: (i) um *aerossol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas ou líquidas em um gás, (ii) uma *emulsão* é uma suspensão de gotículas de um líquido em outro líquido e (iii) um *sol* é uma suspensão coloidal estável de partículas ou de precursores de partículas sólidas em um líquido.

No processo sol-gel os compostos de partida usualmente empregados para a preparação de um colóide, também chamados de precursores, consistem de sais inorgânicos em soluções aquosas⁵⁶ ou alcóxidos do tipo $M(OR)_z$ (onde, $M = Al, Si, Ti, Zr, V, Cr$, etc., $R =$ grupo orgânico e $Z =$ valência ou número de oxidação do metal) dissolvidos em solventes orgânicos^{57,58}.

Se o monômero do precursor puder fazer mais de duas ligações, então a princípio, não existe limite para o tamanho da molécula que pode ser formada a partir de sua polimerização. Quando esta molécula alcança dimensões macroscópicas e se estende por toda a solução, a substância obtida é chamada de *gel*. Um gel pode ser definido então, como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal), ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) com uma fase líquida imobilizada em seus interstícios. A gelificação de um sistema pode ser alternativamente provocada pela rápida evaporação do solvente, como ocorre durante a preparação de filmes⁵⁴.

É importante lembrar que um gel é um sistema dinâmico, pois apesar de apresentar uma estrutura rígida, a formação de ligações não para após a gelificação do sistema. Inicialmente a rede formada pela estrutura do gel pode continuar se fechando pela formação de novas ligações. Além disso, as pequenas partículas do sol, que constitui a fase líquida aprisionada dentro do gel, podem se juntar à rede contribuindo para o processo de gelificação.

Este processo de mudança na estrutura e nas propriedades do gel após a gelificação é chamado de envelhecimento, e pode envolver condensação, dissolução e reprecipitação adicional dos monômeros, ou ainda transformações de fase nas fases sólida ou líquida do sistema. Alguns géis apresentam um processo espontâneo de encolhimento denominado sinerese, que consiste na contração da estrutura devido a formação de ligações, ou de atração entre as partículas, e conseqüente expulsão da fase líquida contida nos poros.

Quando seco em condições normais, o volume de um gel é reduzido de 5 a 10 vezes e o produto obtido é um xerogel (*xeros* = seco). Ao invés disso, se o gel for seco em uma autoclave em condições supercríticas o produto obtido será um aerogel. Nesse caso, não existe a formação de uma interface entre o líquido e o vapor, e a fração de sólido no produto é muito baixa (cerca de 1%). Xerogéis e aerogéis são materiais com porosidade elevada, sendo assim interessantes para diversas aplicações. Porém, se o objetivo for a preparação de um material livre de poros é necessário realizar uma etapa de tratamento térmico, na qual o gel é aquecido a uma

temperatura elevada o suficiente para que ocorra o processo chamado de sinterização/densificação, que consiste no colapso dos poros e aumento da densidade do material.

De acordo com os parágrafos anteriores, o processo sol-gel pode ser genericamente dividido nas seguintes etapas: formação de um sol, gelificação (transição sol-gel), envelhecimento, secagem e sinterização/densificação, sendo que o aspecto chave desta seqüência são as reações de polimerização que ocorrem, pelo menos nas três primeiras etapas.

1.3.2 Reações de Hidrólise e Condensação

A química do processo sol-gel é baseada em reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies precursoras, que levam à formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares de óxidos/hidróxidos metálicos. Pelo estabelecimento de ligações entre estas partículas ou por reações de condensação/polimerização, ocorre a formação da rede sólida tridimensional impregnada pela fase líquida, que caracteriza a fase gel⁵⁹.

A etapa de hidrólise leva à formação de hidróxidos M-OH. No caso de precursores inorgânicos, quando um sal é dissolvido em água o cátion metálico M^{z+} é solvatado por moléculas de água de acordo com a equação (7)⁶⁰:

Dependendo da carga, do número de coordenação e da eletronegatividade do metal, bem como do pH da solução aquosa, a hidrólise (olação/oxolação) do cátion metálico pode ser representado pelo seguinte equilíbrio:

A equação (8) define, portanto os três tipos de ligantes que podem estar presentes em meio aquoso, que são:

A fórmula geral de um precursor inorgânico pode então ser escrita como:

Onde N é o número de moléculas de água coordenadas ao metal, Z é a carga do metal e h é a razão molar de hidrólise ($h = H_2O/M^{z+}$)⁵⁴.

Quando:

$h = 0$, o precursor é um aquo-íon, $[MO_N H_{2N}]^{z+}$;

$h = 2N$, o precursor é um oxo-íon, $[MO_N]^{(2N-Z)-}$;

$0 < h < 2N$, o precursor pode ser um complexo:

oxo-hidroxo, $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ (se $h > N$);

aquo-hidroxo, $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ (se $h < N$);

hidroxo, $[M(OH)_N]^{(N-Z)-}$ (se $h = N$).

Como a reação de hidrólise tem por objetivo a hidroxilação do precursor, nos dois casos limite em que se tem um oxo-íon ou um aquo-íon, a hidroxilação de

precursores inorgânicos pode ser obtida pela modificação do pH da solução aquosa resultando em⁵⁹:

(i) Protonação de oxo-íons aniônicos:

(ii) Desprotonação de aquo-íons catiônicos:

No caso de alcóxidos metálicos, o grupo alcóxido (RO^-) que é bastante eletronegativo, torna o metal susceptível a um ataque nucleofílico. Desta forma, pela adição de água ou uma solução água/álcool os alcóxidos sofrem hidrólise, formando grupos hidroxilados M-OH reativos, de acordo com a equação (11):

É geralmente proposto na literatura que esta reação ocorre por um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$) envolvendo três etapas, de acordo com a equação (12):

1. Ataque nucleofílico de um grupo $\text{HO}^{\delta-}$ ao átomo de metal positivamente carregado $\text{M}^{\text{Z+}}$. Esta primeira etapa leva a um estado de transição onde ocorre aumento no número de coordenação do metal.
2. Transferência de um próton a um grupo $\text{RO}^{\delta-}$, durante o estado de transição.
3. Saída da espécie protonada na forma de álcool⁵⁷.

Em ambas as rotas, orgânica ou inorgânica, os grupos M-OH, assim que são formados reagem, entre si ou com as demais espécies em solução, por reações de condensação, formando oligômeros ou polímeros ramificados. Assim, desde que existam condições experimentais adequadas, estas reações prosseguem até a completa gelificação do sistema. Dependendo das condições da reação a condensação pode se processar por dois tipos de mecanismos: oxolação ou olação^{54,60}:

(i) Oxolação: é uma reação de condensação em que uma ponte oxo (-O-) é formada entre dois centros metálicos. É observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal, ocorrendo freqüentemente com íons do tipo oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)-}$, com $x < N$.

Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada a reação de oxolação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos M-OH e/ou M=O atuam como nucleófilos e os ligantes não precisam ser removidos, assim as espécie condensadas, na forma de cadeias ou ciclos, são rapidamente formadas com uma constante cinética $k > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Equação (13)):

Quando a esfera de coordenação do metal está saturada, a oxolação pode ocorrer por uma reação de substituição nucleofílica em duas etapas, entre unidades de precursores oxo-hidróxido. Numa primeira etapa ocorre a adição do grupo

M-OH, que age como nucleófilo, formando pontes OH instáveis, em seguida ocorre a eliminação do grupo de saída e formação das ligações M-O-M, como mostrado na equação (14):

A primeira etapa pode ser catalisada por base, o que favorece o ataque nucleofílico, e a segunda por ácido, que favorece a eliminação do grupo de saída. Assim a oxolação pode ocorrer em uma ampla faixa de pH.

(ii) Olação: é uma reação de condensação que leva à formação de uma ponte hidroxu ou “ol” (-OH-) entre dois centros metálicos. Ocorre quando estão presentes ligantes do tipo aquo ou hidroxu $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$, com $(x < N)$, e a esfera de coordenação do íon metálico não está completa $((N-z) > 0)$. A olação ocorre por substituição nucleofílica, na qual o grupo M-OH é o nucleófilo e um ligante aquo ou álcool é o grupo de saída:

Apesar de não ocorrer a etapa de transferência de próton para formação do grupo de saída, como ocorre nas reações de oxolação, a cinética das reações de olação é geralmente mais lenta ($k < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) porque depende da labilidade da ligação M-OHX.

As propriedades físicas do produto final, como área superficial específica, tamanho médio e distribuição de partículas ou de poros, dependem fortemente da contribuição relativa de cada uma das reações de hidrólise e condensação, que por sua vez são extremamente dependentes dos parâmetros utilizados no processo sol-gel.

Neste ponto, cabe destacar as vantagens do processo sol-gel na preparação de materiais. O grande sucesso deste procedimento está relacionado à possibilidade de interferir no sistema e gerar um material pelo controle/seleção das estruturas dos oxo-polímeros. Este controle pode se dar por variações nos parâmetros mencionados acima, que compreendem: razão de hidrólise ($h = \text{H}_2\text{O}/\text{M}^{z+}$); catalisadores; agentes complexantes ou reagentes nucleofílicos; natureza do cátion metálico, do solvente e dos grupos alcóxido; temperatura; agitação; velocidade e ordem de adição dos reagentes, dentre outros. A alteração de qualquer um destes fatores, ou de uma combinação deles, acarreta mudanças na reatividade química e/ou nas condições de reação que irão se refletir nas propriedades dos produtos.

Em contraste com os métodos sintéticos clássicos, o método sol-gel, se destaca ainda por permitir a síntese de materiais à baixas temperaturas (geralmente ambiente) com homogeneidade ao nível molecular e, por isso, se popularizou através da expressão francesa “Chimie Douce”⁶¹. Originalmente este método foi empregado na síntese de cerâmicas, vidros e corpos monolíticos de óxidos de metais e semi-metais, mas foi gradualmente se ampliando e incluindo a preparação dos mais

diversos tipos de materiais como pós, fibras, filmes, compósitos, materiais híbridos orgânico-inorgânicos⁶², e recentemente, compósitos biológicos⁶³ com variadas formas, tamanhos e composições.

No que diz respeito à híbridos orgânico-inorgânicos, existe uma certa dificuldade de se combinar estes dois tipos de compostos pelos métodos tradicionais de síntese, devido ao fato dos componentes orgânicos poderem sofrer degradação nas temperaturas em que normalmente se trabalha com os componentes inorgânicos. Por permitir o processamento a baixas temperaturas, o processo sol-gel surge como uma alternativa para solucionar este tipo de problema^{63,64}.

Além disso, o método sol-gel é uma estratégia interessante na preparação de nanomateriais, visto que todo colóide apresenta dimensões nanométricas⁶⁵. De fato a contribuição desta rota para a nanotecnologia tem se tornado cada vez maior. Exemplo disto é o crescente número de publicações na literatura científica relatando o emprego do método sol-gel na preparação de nanopartículas metálicas, semicondutoras e outras, além de nanocompósitos e materiais híbridos orgânico-inorgânico.

1.3.3 Formação de Filmes Pelo Método de “*Spin-coating*”

Entre as várias aplicações do método sol-gel está a obtenção de filmes finos e nanoestruturados. Tipicamente, os filmes sol-gel são preparados recobrindo-se a superfície de um substrato com o sol, que consiste de uma suspensão de

nanopartículas ou nanoclusters em um solvente, antes da transição para a fase gel. Embora existam vários métodos para gerar filmes sobre diversos substratos, a melhor escolha depende de alguns fatores incluindo a viscosidade, velocidade de recobrimento e a espessura esperada.

Os métodos mais comumente empregados na preparação de filmes sol-gel são os de “*spin-coating*”, “*dip-coating*”, “*drop-casting*” e “*spraying*”. Deposições de filmes por eletroforese e termoforese também têm sido investigadas. Comparado aos processos convencionais de preparação de filmes finos como CVD, termo-evaporação ou “*sputtering*”, a vantagem do processamento de filmes pelo método sol-gel, além do menor custo, é a possibilidade de se controlar precisamente a microestrutura do filme depositado⁵⁴.

O método de *spin-coating* é amplamente empregado para a preparação de filmes sol-gel. De acordo com Bornside *et al.*⁶⁶ o método de *spin-coating* pode ser dividido em quatro etapas: deposição, “*spin-up*”, “*spin-off*” e evaporação (Figura 10), sendo que a evaporação pode acompanhar todas as etapas. No estágio de deposição um excesso de líquido é dispensado na superfície do substrato. No estágio de *spin-up* o líquido é forçado a fluir radialmente pela superfície, impulsionado pela força centrífuga. Durante o estágio de *spin-off* o excesso de líquido deixa a superfície na forma de gotas. À medida que o filme torna-se mais fino a taxa de remoção do excesso de líquido por *spin-off* diminui, devido a maior resistência oferecida e ao aumento da viscosidade do filme, que ocorre devido ao aumento da concentração

dos componentes não voláteis. Enfim, no quarto estágio a evaporação atua como único mecanismo de diminuição da espessura do filme.

Uma vantagem do método de *spin-coating* é que os filmes tendem a ficar com espessura e viscosidade uniformes ao longo do substrato durante a etapa de *spin-off*. Isto ocorre devido a ação de duas forças: a centrífuga, que direciona o fluxo de líquido radialmente do centro para as bordas; e a força de resistência ao escoamento devido à viscosidade, que age radialmente no sentido oposto. Durante a etapa de *spin-up* a força centrífuga se sobrepõe a todas as forças inerciais e ocorre dispersão e a rápida diminuição da espessura do filme, seguida da etapa de evaporação do solvente (*spin-off*), como mostrado na Figura 10.

Figura 10. Estágios do processo de *spin-coating*. Extraído da referência 54.

1.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

1.4.1 Estrutura Cristalina

O hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) e os óxidos hidratados não estequiométricos de níquel (NiO_xH_y) têm sido amplamente utilizados em supercapacitores, eletrocatalise, sínteses orgânicas, sensores, dispositivos eletrocromicos e principalmente como material ativo do eletrodo positivo de baterias recarregáveis baseadas em níquel como Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-Fe e mais recentemente Ni-MH⁶⁷.

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pertence a uma classe de materiais inorgânicos denominados sólidos lamelares, cuja estrutura é formada pela sobreposição de camadas bidimensionais organizadas chamadas de lamelas. Entre estas camadas existe um espaço livre denominado região interlamelar. Este espaço pode estar vazio, no caso do composto ser formado por lamelas eletricamente neutras, ou estar preenchido por íons que mantêm a eletroneutralidade do sistema, no caso das lamelas apresentarem excesso de cargas elétricas⁶⁸.

O hidróxido de níquel apresenta polimorfismo sendo que, pelo menos duas fases no estado reduzido, de coloração verde, denominadas $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, e duas fases no estado oxidado, de coloração marrom escuro, $\beta\text{-NiOOH}_2$ e $\gamma\text{-NiOOH}$, são bem conhecidas e descritas detalhadamente na literatura⁶⁹.

Todas as fases apresentam uma estrutura lamelar como a do CdI_2 , comum ao mineral brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e a outros hidróxidos do tipo $\text{M}(\text{OH})_2$, onde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Co}$,

Fe, Cd e Mg. A estrutura pode ser descrita como um arranjo hexagonal de empacotamento compacto de íons OH^- , na qual os átomos de oxigênio ocupam posições ..ABAB.., sendo os sítios octaédricos, em camadas alternadas, preenchidos por íons Ni(II) ⁶⁹.

Com exceção da fase $\gamma\text{-NiOOH}$, que apresenta um célula unitária romboédrica⁷⁰, todas as outras fases apresentam célula unitária hexagonal, como mostrado na Figura 11 (a). Cada íon Ni(II) é rodeado por seis átomos de oxigênio eqüidistantes, sendo três localizados acima do plano do metal e três abaixo, o que pode ser visualizado como um conjunto de octaedros de NiO_6 , unidos pelas arestas para formar as lamelas, como ilustrado nas Figura 11 (b) e (c).

Figura 11. Estrutura cristalina do Ni(OH)_2 : (a) com ênfase na célula unitária hexagonal, onde as esferas pequenas representam os cátions de Ni(II) e as esferas grandes os átomos de oxigênio, tendo sido omitidos os átomos de hidrogênio⁷¹, (b) em forma de poliedros, ilustrando os octaedros de NiO_6 formando as lamelas com os átomos de hidrogênio localizados nos sítios tetraédricos ' HO_4 '⁷², (c) em perspectiva 3-D mostrando as lamelas compostas pelo arranjo hexagonal planar de cátions de Ni(II) coordenados octaetricamente aos grupos OH^- ⁷³.

No espaço interlamelar, entre as camadas de NiO_6 , encontram-se os átomos de hidrogênio localizados nos sítios tetraédricos " HO_4 ", exatamente acima ou abaixo

dos átomos de oxigênio (Figura 11 (b)). As ligações O-H são paralelas ao eixo cristalográfico c e não são estabelecidas ligações de hidrogênio entre os grupos OH de lamelas adjacentes. Portanto, enquanto no interior das lamelas as ligações são do tipo iônicas, com certo caráter covalente, entre as lamelas prevalecem apenas ligações do tipo van der Waals.

A diferença estrutural entre as fases β - e α -Ni(OH)₂, e β - e γ -NiOOH, está no grau de organização das lamelas de NiO₆ ao longo do eixo c e na distância interlamelar.

A fase β -Ni(OH)₂ é um material cristalino e estequiométrico que consiste de um empilhamento de lamelas neutras de composição Ni(OH)₂ perfeitamente ordenado ao longo do eixo cristalográfico c . Os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal que caracterizam esta estrutura são $a = 3,12 \text{ \AA}$ e $c = 4,6 \text{ \AA}$, sendo que a e c correspondem à distâncias Ni-Ni nas lamelas e entre as lamelas, respectivamente. O valor de c , está relacionado com um espaçamento basal d , que pode ser obtido a partir da posição do pico de difração (001) do difratograma de raios-X do sólido, sendo no caso do Ni(OH)₂ um dos principais parâmetros para se distinguir os diferentes polimorfos, lembrando que no sistema hexagonal $a = b \neq c$.

O difratograma de raios-X de compostos lamelares, como o Ni(OH)₂, apresenta picos basais (00 l), em baixos valores de ângulo 2θ , que estão relacionados com a estrutura lamelar organizada e mais especificamente, com a distância basal. Os picos não basais (0 hk), relacionados com a estrutura interna das lamelas, são encontrados

em maiores valores de 2θ . Assim, a distância basal pode ser calculada a partir dos valores de ângulo 2θ utilizando-se a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (16)$$

onde n é a ordem de difração, d_{hkl} é o espaçamento basal para o pico de índice hkl , e θ é o ângulo de Bragg determinado pela posição do pico de difração.

Com isto, entre as várias técnicas que têm sido empregadas na caracterização das fases do Ni(OH)_2 , a difratometria de raios-X (DRX), a microscopia eletrônica de transmissão, e a espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), são técnicas que, a princípio, possibilitam a investigação das principais características estruturais citadas acima. Assim, para melhor descrever a fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, na Figura 12 são mostrados alguns dados de MET, DRX e IR característicos desta fase e descritos na literatura.

Na Figura 12 (a) é mostrada a morfologia típica da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que consiste de placas hexagonais sub-micrométricas, como descrito por Casas-Cabanas *et al.*⁷⁴. Devido à estrutura bem organizada, o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta um difratograma de raios-X com picos de difração finos e bem definidos nas regiões de $2\theta = 19,11^\circ$; $32,62^\circ$; $37,85^\circ$; $50,29^\circ$ e $56,47^\circ$, originados das reflexões dos planos (001), (100), (101), (102) e (110). Uma das principais informações que pode ser obtida do DRX é a distância basal, a partir da posição do pico (001). Neste caso, o valor característico é $d = 4,6 \text{ \AA}$, como descrito por Kim *et al.*⁷⁵ (Figura 12 (b)).

Figura 12. (a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia típica da fase β -Ni(OH)₂⁷⁴. (b) Difratoograma de raios-X⁷⁵ e (c) espectro vibracional na região do IV, característicos de β -Ni(OH)₂⁷⁶.

Os estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho permitem avaliar os tipos de ligações existentes no interior das lamelas de Ni(OH)₂ e entre elas. O β -Ni(OH)₂ é caracterizado por uma banda estreita em 3650 cm⁻¹ originada pela deformação axial dos grupos OH “livres” (ν_{OH}) ou seja, que não estabelecem ligações de hidrogênio (Figura 12 (c)). As outras absorções no infravermelho características estão localizadas em 540 e 470 cm⁻¹ devido à deformação angular no plano de Ni-O-H (δ_{OH}) e à deformação axial de Ni-O (ν_{NiO}) respectivamente^{69,76,77}.

A fase α -Ni(OH)₂ também apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal, porém com parâmetros de rede $a = 3,08 \text{ \AA}$ e $c/3 \geq 7,6 \text{ \AA}$. Esta fase é deficiente em íons OH⁻, sendo formada pelo empilhamento de lamelas positivamente carregadas de composição $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$. Para balancear o excesso de carga positiva, ânions e moléculas de água, que estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos OH, geralmente estão presentes no espaço interlamelar. Assim o material pode ser formulado como:

onde $A^{n-} = Cl^-, AcO^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$, etc, $x = 0,15 - 0,20$ e $m = 0,66$ a $0,75$ ⁷⁶. Devido a presença destas espécies o valor de d observado na fase α -Ni(OH)₂ (7,6 Å, quando $A^{n-} = NO_3^-$) é maior do que aquele observado na fase β e é variável, pois depende do tamanho dos ânions intercalados. A dependência da distância basal com o tamanho do ânion presente na solução mãe durante a preparação da fase α -Ni(OH)₂ é bem ilustrada pelo trabalho de Delahaye-Vidal *et al.*⁷⁷. Neste trabalho foram preparadas amostras de α -Ni(OH)₂ na presença de ânions de vários tamanhos: CO_3^{2-} , CH_3COO^- e $(CH_2)_n(COO)^{2-}$, com $n = 2, 3, 4$. Como ilustrado na Figura 13, com a adsorção de íons carbonato a distância basal, calculada a partir do pico (001) dos difratogramas de raios-X é de 8,2 Å, e para as demais amostras esta distância aumenta linearmente com o aumento do raio iônico do ânion adsorvido na região interlamelar.

Figura 13. Relação entre a distância basal em materiais do tipo α -Ni(OH)₂ e o número de átomos de carbono presentes nos íons carboxilato intercalados. Extraído da referência 77.

Outra característica importante da fase α -Ni(OH)₂ é o fato das lamelas serem paralelas e equidistantes, mas diferentemente do que ocorre na fase β , são

organizadas aleatoriamente ao longo do eixo c , dando origem ao que se chama de estrutura do tipo “turbostática”. Esta orientação sem um padrão definido das lamelas é atribuída à labilidade das moléculas de água presentes no espaço interlamelar⁷⁷.

A morfologia típica desta fase é ilustrada na Figura 14 (a) e consiste de agregados finos e dispersos semelhantes à fibras. Seu difratograma de raios-X, mostrado na Figura 14 (b), apresenta picos nas regiões de $12,27^\circ$; $24,52^\circ$; $33,19^\circ$ e $57,32^\circ$ 2θ , atribuídos às reflexões dos planos (003), (006), (101) e (110) respectivamente.

O difratograma de raios-X da fase α -Ni(OH)₂, quando comparado ao da fase β , apresenta diferenças características: (i) o pico basal é observado em regiões de baixos valores de ângulo 2θ , o que indica um maior valor de d ; (ii) ocorre o desaparecimento das reflexões hkl típicas da estrutura do tipo brucita e (iii) as reflexões $hk0$ entre 30 e 45° 2θ , tornam-se assimétricas (o pico não apresenta a mesma simetria no lado correspondente aos ângulos 2θ maiores), sendo derivadas do caráter bi-dimensional das lamelas ordenadas de forma aleatória na direção do eixo c . Estas reflexões assimétricas são características da estrutura turbostática da fase α -Ni(OH)₂⁷⁸. Os principais parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios-X típicos das formas α - e β -Ni(OH)₂ encontrados na literatura são listados na Tabela 1 e serão utilizados ao longo deste trabalho para atribuição dos picos dos difratogramas de raios-X das amostras de Ni(OH)₂ preparadas.

Figura 14. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia típica da fase α -Ni(OH)₂⁷⁹ (a barra de escala corresponde a 50 nm). (b) Difratoograma de raios-X⁷⁹ e (c) espectro vibracional na região do IV, característicos de α -Ni(OH)₂⁷⁶.

Tabela 1. Valores de ângulo 2θ , distância interplanar (d_{hkl}) e índices de Miller hkl , típicos de α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂^{75,78,79}.

α – Ni(OH) ₂			β – Ni(OH) ₂		
2θ (graus)	d (Å)	hkl	2θ (graus)	d (Å)	hkl
11,68	7,56	(003)	19,1	4,62	(001)
23,36	3,78	(006)	33,1	2,67	(100)
33,10	2,66	(101)	38,5	2,29	(101)
37,76	2,34	(105)	52,0	1,69	(102)
43,44	2,03	(107)	59,1	1,49	(110)
57,09	1,55	(110)	62,7	1,41	(111)

O espectro de infravermelho da fase α -Ni(OH)₂ (Figura 14 (c)) apresenta como principais características: (i) os grupos O-H, devido ao estabelecimento de ligações de hidrogênio com moléculas de água, dão origem a uma banda larga de deformação axial (ν_{OH}) em 3450 cm⁻¹; (ii) as bandas de deformação angular Ni-O-H no plano (δ_{OH}) e deformação axial Ni-O (ν_{NiO}) sofrem um deslocamento para regiões de maior energia, sendo observadas em 680 e 480 cm⁻¹ respectivamente e (iii) na região de 1500 – 1300 cm⁻¹ são encontradas bandas características de ânions adsorvidos. Além disso,

são observadas bandas em 3500 e 1630 cm^{-1} relativas aos modos vibracionais de ν_{OH} e $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ de moléculas de água intercaladas^{69,77,80}.

Além dessas formas bem conhecidas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, recentemente têm sido sintetizadas outras fases modificadas, como α^* , β_{bc} e $\text{IS-Ni}(\text{OH})_2$ ^{76,78,81}. Braconnier *et al.*⁸² relataram a preparação de uma fase de hidróxido de níquel hidratada, bem ordenada e formulada como $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ cuja distância basal é condizente com aquele da fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Este material tem sido chamado $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ “bem cristalizado” e representado por $\alpha^*\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

A denominação β_{bc} (do inglês, bc = “badly crystallized”) tem sido atribuída na literatura à uma fase semelhante ao $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, mas que apresenta um difratograma de raios-X com picos largos e pouco definidos, indicando o baixo grau de cristalinidade do material. Esta fase β_{bc} foi relatada por Faure *et al.*⁸³ e pode ser obtida por precipitação com solução de NaOH a partir de soluções de NiSO_4 com pH de cerca de 13, ou ainda pelo envelhecimento de uma fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ em solução alcalina.

Rajamathi *et al.*⁷⁸ prepararam e caracterizaram uma nova fase de hidróxido de níquel, a qual denominaram $\text{IS-Ni}(\text{OH})_2$. Os dados de difração de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e termogravimetria são todos intermediários àqueles característicos das fases α - e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, sugerindo que esta fase não corresponde nem a forma α nem a β , mas à uma inter-estratificação das duas. Em outro trabalho⁷⁶, através de simulações dos difratogramas de raios-X, os

autores propuseram que a fase IS-Ni(OH)₂ é composta por 20% de fase α , 20% de fase α desidratada (α') e o restante de fase β -Ni(OH)₂.

Similar ao que ocorre no estado reduzido, no estado oxidado são encontradas duas formas de oxi-hidróxido de níquel, denominadas β -NiOOH e γ -NiOOH, sendo que a primeira corresponde a um material bem definido e a segunda a uma família de compostos que exibem maior distância basal.

β -NiOOH cristaliza no sistema hexagonal ($a = 2,82 \text{ \AA}$, $c = 4,85 \text{ \AA}$) e pode ser considerado como derivado da fase β -Ni(OH)₂ pela remoção de um próton e um elétron. Da mesma forma que o hidróxido, sua estrutura pode ser descrita como folhas de NiO₂ formadas pelo compartilhamento das arestas de octaedros de NiO₆, com os prótons intercalados e os átomos de oxigênio formando uma estrutura hexagonal de empacotamento denso do tipo ..ABAB... É interessante notar que o parâmetro a que corresponde a distância Ni-Ni nas lamelas é menor no β -NiOOH do que no β -Ni(OH)₂: $2,82 \text{ \AA}$ vs. $3,12 \text{ \AA}$. Por outro lado, o aumento no parâmetro c ($4,85 \text{ \AA}$ vs. $4,60 \text{ \AA}$) é devido a repulsão entre as lamelas adjacentes de NiO₂ uma vez que um próton foi removido. Outra característica desta fase é revelada pelo espectro vibracional na região do IR, que indica a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH⁻ de lamelas adjacentes⁶⁹.

A fase γ -NiOOH apresenta uma estrutura lamelar semelhante a β -NiOOH, porém apresenta íons alcalinos e moléculas de água intercalados entre as lamelas de NiO₂, o que leva a uma expansão da distância basal para $\sim 7 \text{ \AA}$. Esta fase apresenta

fórmula geral $A_xH_y(H_2O)NiO_2$, onde $x, y \leq 1$ e A representa íons alcalinos, K^+ e Na^+ . O γ -NiOOH cristaliza no sistema romboédrico do tipo $CdCl_2$, mas uma célula hexagonal correspondente pode ser derivada triplicando a célula hexagonal normal^{84,85}. Os parâmetros da célula pseudo-hexagonal são $a = 2,82 \text{ \AA}$ e $c = 20,95 \text{ \AA}$. A fase γ -NiOOH é obtida pela oxidação da fase α -Ni(OH)₂ em um regime normal de descarga. Porém em situações de sobrecarga, β -NiOOH gerado a partir de β -Ni(OH)₂ pode dar origem a γ -NiOOH^{69,84}. Este fenômeno ocorre porque a desintercalação de prótons ocorre além do necessário para a transformação β -Ni(OH)₂ $\rightarrow$ β -NiOOH, provocando uma forte repulsão entre os oxigênios em planos adjacentes, levando a conseqüente intercalação de cátions e moléculas de água do eletrólito para atenuar as forças repulsivas⁸⁶.

1.4.2 Preparação

O hidróxido de níquel possui um baixo valor de produto de solubilidade ($K_{ps} = 5,47 \cdot 10^{-16}$)⁸⁷ e por isso é geralmente preparado por reações de precipitação. Inúmeras técnicas têm sido relatadas para a sua preparação tais como precipitação química, precipitação eletroquímica, métodos sol-gel, reações de estado sólido, precipitação homogênea pela hidrólise de uréia, hidrólise de acetato de níquel por métodos hidrotérmicos, hidrólise em meio de poliol, etc.

Vários fatores influenciam drasticamente o resultado da reação, dos quais os mais importantes são: (i) pH do meio reacional durante a precipitação; (ii) natureza

química do cátion do álcali; (iii) temperatura de reação; (iv) natureza química dos sais de níquel utilizados, (v) grau de agitação e mistura e (vi) ordem de adição dos reagentes.

Como em qualquer reação de precipitação, o Ni(OH)_2 recém formado pode sofrer processos de solubilização/deposição durante o envelhecimento, em contato com a solução mãe, com a água de lavagem neutra ou ainda por tratamento hidrotérmico. O processo de solubilização/deposição favorece o crescimento dos cristais de Ni(OH)_2 e, em muitos casos, favorece a formação preferencial de uma das fases do material. Qualquer mudança nas condições de precipitação afetam a estrutura, composição e morfologia do hidróxido de níquel, o que leva a profundos e, muitas vezes, imprevisíveis impactos nas propriedades eletroquímicas do material resultante.

O procedimento tradicional de preparação de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ puro e bem cristalizado é o chamado método de Merlin⁶⁹ que consiste em adicionar um excesso de amônia a uma solução de um sal de níquel, para formar complexos de níquel e amônia (eq. simplificada mostrada na equação (17)), que numa etapa seguinte, sob aquecimento leva a formação de Ni(OH)_2 de acordo com as reações a seguir:

A fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser obtida também por diversas reações de precipitação com uma base a partir de uma solução de um sal de níquel, seguida de tratamento hidrotérmico prolongado (120-180 °C, 24 horas).

Os métodos tradicionais utilizados na preparação da fase α -Ni(OH)₂ são a precipitação homogênea pela decomposição de uréia⁸⁸ e a precipitação eletroquímica⁸⁹. No primeiro método, em soluções aquosas, a uréia sofre decomposição térmica formando íons amônio que provocam o aumento do pH do meio e a precipitação do Ni(OH)₂, de acordo com as equações abaixo:

No caso da precipitação eletroquímica, α -Ni(OH)₂ geralmente é preparado sobre substratos de ouro ou platina, pela redução catódica de uma solução de Ni(NO₃)₃, aplicando-se densidades de corrente na faixa de -0,1 a -5 mA cm⁻². A reação de deposição é iniciada pela redução do NO₃⁻ e o aumento de pH na superfície do eletrodo leva a formação de Ni(OH)₂ de acordo com as equações abaixo:

De acordo com o estudo realizado por Jayashere *et al.*⁸⁹ a preparação de α -Ni(OH)₂ por eletrossíntese é favorecida quando são utilizadas baixas densidades de corrente (~1,3 mA.cm⁻²) e baixos valores de pH, combinados com altas concentrações de Ni(NO₃)₂ (1 M) e temperaturas elevadas (60°).

Tem sido relatado também o emprego de outros agentes precipitantes como bases fortes, mas em pH's relativamente baixos (~ 10)⁸³ ou bases fracas como amônia a baixas temperaturas (4 °C)⁹⁰, na preparação de uma grande variedade de

compostos da família do α -Ni(OH)₂, entre os quais é difícil de se distinguir entre os hidróxidos hidratados e hidróxi-sais.

Porém, independentemente do método de síntese, o α -Ni(OH)₂ é termodinamicamente instável, de modo que quando estocado em contato com solução de KOH (envelhecimento), ou durante processos sucessivos de carga e descarga eletroquímica, o material vai se transformando em β -Ni(OH)₂ até eventualmente se converter completamente neste material.

1.4.3 Principais Aplicações

O hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) e os óxidos hidratados não estequiométricos de níquel (NiO_xH_y) têm sido objeto de um grande número de estudos devido a sua ampla variedade de aplicações, tais como precursores na preparação de óxido de níquel (NiO)^{71,91,92}, catalisadores^{93,94} em sensores e na preparação de ânodos de baterias⁹⁵⁻⁹⁷.

Além disso, filmes de óxidos/hidróxidos de níquel mudam de cor em função do estado de oxidação, passando de praticamente incolor no estado reduzido à ao marrom escuro no estado oxidado. São, portanto úteis para aplicações em dispositivos eletrocromicos, tais como “janelas inteligentes”, espelhos retrovisores e óculos de sol eletrocromicos⁹⁸⁻¹⁰¹. O mecanismo responsável pelo eletrocromismo e pelas propriedades eletroquímicas do óxido/hidróxido de níquel em um eletrólito aquoso ainda não é totalmente compreendido, mas tem sido associado ao processo

redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ acoplado à intercalação/saída de íons no filme. As reações geralmente propostas na literatura mais antiga, para explicar o que ocorre durante os processos eletroquímicos de carga e descarga nos eletrodos de hidróxido de níquel em baterias são mostradas nas equações (20) e (21):

Porém estudos utilizando microbalança de cristal de quartzo têm mostrado que a reação é mais complexa, envolvendo a incorporação simultânea não só de prótons, mas também de cátions no filme. Tais estudos possibilitaram verificar que a reação eletrocromica que acontece no eletrodo de hidróxido de níquel pode ser descrita pela equação (22) ¹⁰²:

Óxido de níquel não estequiométrico é um bom semicondutor do tipo *p* devido aos defeitos presentes na estrutura¹⁰³, o que o torna potencialmente interessante para aplicações em sensores de gás H_2 ¹⁰⁴ e como catalisador no processo de decomposição de N_2O ¹⁰⁶. Óxidos hidratados de níquel apresentam alta eficiência eletrocatalítica no processo de evolução de oxigênio em soluções alcalinas¹⁰⁵. Outros estudos têm relatado o comportamento superparamagnético de nanocristais de NiO ¹⁰⁷. Pode-se destacar ainda as possíveis aplicações das propriedades elétricas, antiferromagnéticas, eletrocromicas e capacitivas de filmes de NiO ¹⁰⁸⁻¹¹¹.

Porém é na área de baterias que predomina a utilização dos óxidos e hidróxidos de níquel. De fato, as baterias têm recebido crescente importância devido à atual

tendência em aumentar a mobilidade dos aparelhos eletro-eletrônicos como telefones celulares, video-games, laptops, etc, envolvendo uma indústria que movimenta vários bilhões de dólares anualmente. Filmes de óxido/hidróxido de níquel constituem o material ativo do eletrodo positivo das baterias alcalinas secundárias baseadas em níquel tais como baterias de Ni-Zn, Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-H₂⁹⁵⁻⁹⁷ e mais recentemente em baterias de Ni-MH¹¹². Estas podem ser consideradas as sucessoras das baterias de Ni-Cd, com a vantagem de não possuírem metais pesados em sua composição. Essas baterias têm sido utilizadas também nas aplicações onde as de íon lítio exibem comportamento insatisfatório⁹⁶. Na Figura 15 é mostrada de forma esquemática uma bateria com eletrodo positivo de Ni(OH)₂.

Figura 15. Esquema de uma célula eletroquímica com eletrodo positivo de Ni(OH)₂. Nos detalhes são mostradas simplificadaamente as reações que ocorrem no eletrodo de Ni(OH)₂ durante a carga.

As reações que ocorrem no eletrodo de Ni(OH)₂ durante os processos de carga/descarga eletroquímica descritas acima foram inicialmente propostas, por Bode

e colaboradores^{69,113}, em termos das quatro fases deste material: (i) a fase anidra β -Ni(OH)₂, (ii) a fase hidratada α -Ni(OH)₂, e (iii) as duas fases oxidadas β -NiOOH e γ -NiOOH⁹, como esquematizado na Figura 16.

Figura 16. Representação esquemática das estruturas dos hidróxidos e oxi-hidróxidos de níquel e sua interconversão durante os processos de carga e descarga como proposto por Bode *et al.*¹¹³: (a) α -Ni(OH)₂ turbostático, (b) β -Ni(OH)₂, (c) β -NiOOH e (d) γ -NiOOH. Adaptado da referência 114.

No diagrama de Bode as reações não são escritas como reações balanceadas, mas apenas ilustram a relação entre os vários ciclos redox. Mesmo assim, fica implícito que além da troca de elétrons, o material sólido está sujeito a troca de prótons e íons potássio durante os processos de carga e descarga. Além disso, imagens de microscopia de força atômica (AFM)^{115,116} sugerem que o eletrólito, presumivelmente dentro dos poros ou entre os cristalitos, pode também ser trocado durante os processos de carga/descarga.

O material classicamente utilizado em eletrodos de hidróxido de níquel de baterias é o β -Ni(OH)₂. Durante o processo de carga β -Ni(OH)₂ é oxidado a β -NiOOH, que possui uma capacidade teórica máxima de 289 mA.h g⁻¹. O α -Ni(OH)₂ por sua vez é oxidado a γ -NiOOH, onde o estado de oxidação do Ni é 3,5 ou maior. Conseqüentemente a capacidade teórica do α -Ni(OH)₂ pode chegar até 433 mA.h g⁻¹, ou seja, muito mais que o material na forma beta.

Como comentado anteriormente, a fase γ -NiOOH pode ser obtida também a partir de um processo de sobrecarga eletroquímica do β -Ni(OH)₂. Neste caso ocorre inicialmente a formação de β -NiOOH e então a fase β -NiOOH se transforma em γ -NiOOH. Durante este processo ocorre um aumento de volume de aproximadamente 44% no eletrodo devido ao fato da fase γ -NiOOH possuir uma distância basal maior que a fase β -NiOOH. Este fenômeno, conhecido como “efeito γ ”, é prejudicial ao eletrodo porque aumenta as tensões intra e inter-partículas causando a deterioração

do material ativo^{83,117}, sendo um dos principais problemas apresentados por baterias baseadas em níquel.

Assim o ciclo $\alpha \leftrightarrow \gamma$ possui melhores propriedades eletroquímicas que o $\beta \leftrightarrow \beta$, tanto pela maior capacidade de carga/descarga reversível quanto pelo fato dos materiais, inicial e final, possuírem estruturas semelhantes, com espaçamentos interlamelares suficientemente grandes para permitir a livre difusão dos íons. Contudo, o α -Ni(OH)₂ é bastante instável quando em contato com água e meio alcalino, transformando-se mais ou menos rapidamente em β -Ni(OH)₂^{71,91}. Conseqüentemente, a síntese e estabilização de α -Ni(OH)₂ é um tema de grande interesse na área de pesquisa de baterias.

Vários autores^{75,118,119} estudaram o eletrodo de hidróxido de níquel dando atenção especial a transformação da fase α -Ni(OH)₂ em β -Ni(OH)₂ utilizando a técnica de microbalança de cristal de quartzo (MECQ). Assim, verificou-se que quando a fase α está presente, durante a oxidação eletroquímica se observa um aumento de massa, que foi atribuído à intercalação de íons de metais alcalinos presentes na solução. Já quando a fase β , de estrutura mais fechada, está presente foi observada uma diminuição de massa durante a oxidação, acompanhada do correspondente aumento de massa durante a redução. Essa diminuição de massa foi atribuída à saída de íons H⁺ hidratado do material.

1.4.4 A Importância dos Óxidos/Hidróxidos de Níquel Nanoestruturados

Nos últimos anos, com o surgimento e utilização cada vez maior de aparelhos elétricos portáteis tais como notebooks, telefones celulares, MP3 players, câmeras digitais, brinquedos eletrônicos e outros, a necessidade de se desenvolver baterias de alta densidade de energia tem aumentado progressivamente. Por outro lado, a preocupação com a poluição ambiental e a redução das reservas de petróleo tem estimulado o desenvolvimento e utilização de veículos elétricos, onde alta energia específica, durabilidade e elevada densidade e capacidade para ciclos de carga/descarga sem perda de eficiência, são requisitos importantes para um bom desempenho^{96,112}.

Geralmente os eletrodos de hidróxido de níquel são produzidos compactando-se o pó do material ativo de morfologia esférica e de tamanho micrométrico. O material assim obtido tem desempenho eletroquímico insatisfatório para aplicações em que alta capacidade e densidade de corrente são requeridas, devido à dificuldade de se acessar os sítios eletroquimicamente ativos do interior das partículas¹²⁰.

Sabe-se também que o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta um processo de carga limitado, sendo um dos principais problemas a proximidade dos potenciais das reações de carga e de evolução de oxigênio. Tal quadro se torna ainda mais complicado pelo deslocamento do processo de carga para valores mais positivos de potencial em função do número de ciclos de carga/descarga, e pelo fato da reação de

evolução de oxigênio ser catalisada e seu potencial ser deslocado para regiões menos positivas em meio básico¹²¹.

Para se desenvolver baterias com alta capacidade, pesquisas têm sido realizadas focando-se no conjunto de materiais necessários para a sua construção, incluindo os materiais dos ânodos, dos cátodos e do eletrólito¹²²⁻¹²⁵. Neste contexto, considerável esforço tem sido empregado no sentido de melhorar os parâmetros do cátodo de hidróxido de níquel, que estão diretamente relacionados ao desempenho das baterias¹²⁶⁻¹²⁸.

É bem conhecido que a utilização de aditivos como Co(OH)_2 , CuO , CdO , Zn(OH)_2 , Zn^{2+} e ZnO melhoram as características do Ni(OH)_2 aumentando sua condutividade e dando rigidez à estrutura¹²⁹⁻¹³². Além disso, recentemente estudos têm sido feitos buscando entender a relação entre as características estruturais e a capacidade de armazenamento de carga do hidróxido de níquel^{77,133}.

Vários trabalhos têm mostrado que Ni(OH)_2 nanocristalino apresenta melhores características de carga/descarga e maior coeficiente de difusão de prótons¹³⁴⁻¹³⁶. Além disso, verificou-se aumento de 10 a 14% na capacidade de carga do eletrodo de hidróxido de níquel quando 8% em massa de nanopartículas de Ni(OH)_2 foram adicionados ao material micrométrico^{137,138}. A USN Nanocorp desenvolveu uma reação em fase aquosa para a produção em grande escala de hidróxido de níquel nanoestruturado na forma de uma mistura de nanofibras e nanopartículas, com

capacidade de melhorar em até 20% o desempenho energético do cátodo de hidróxido de níquel¹³⁹.

Tendo em vista que não apenas as propriedades eletroquímicas, mas propriedades catalíticas, magnéticas e eletrônicas são modificadas e melhoradas quando se passa da escala de tamanho micrométrica para a nanométrica, vários métodos para se preparar Ni(OH)_2 nanoestruturado com tamanhos e morfologias diferenciados tem sido desenvolvidos, como mostrado nos exemplos a seguir.

Matsui *et al.*¹⁴⁰ obtiveram nanofios de Ni(OH)_2 com diâmetro de aproximadamente 25 nm, utilizando filme de alumina recoberto com carbono como molde, em condições hidrotérmicas. Cai *et al.*¹⁴¹ prepararam meso/nanotubos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ por deposição química utilizando membrana de alumina anodizada mesoporosa como molde. Yang *et al.*¹⁴² sintetizaram nanofitas de Ni(OH)_2 por tratamento hidrotérmico. Liang *et al.*¹⁴³ obtiveram nanoplacas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ usando acetato de níquel e solução de amônia como precursores. Liang *et al.*¹⁴⁴ reportaram a síntese de nanofios de 40-90 nm de diâmetro por tratamento hidrotérmico de mistura de NiCl_2 e solução de amônia a 180 °C. Chen *et al.*¹⁴⁵ descreveram rotas de síntese utilizando nitrato de níquel e hidróxido de sódio ou de amônia em meio etanólico e condições hidrotérmicas para se obter nanofios de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com diâmetros de $2 \pm 0,5$ nm e $\sim 22 \pm 0,5$ nm de comprimento. Também relataram um método de preparação de nanoflocos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com espessura de aproximadamente 5 nm e

200 nm² de área, além de nanoplacas hexagonais e uniformes com distância entre os vértices opostos de 150 -180 nm e espessura de 20-25 nm.

Contudo, a maioria desses métodos requer condições especiais como utilização de moldes, atmosfera controlada ou ainda utilizam precursores tóxicos. Nesse sentido o processo sol-gel¹⁴⁶ figura como uma alternativa promissora e interessante na preparação destes nanomateriais por se tratar de uma técnica relativamente simples e que permite o controle de textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais, além de permitir o processamento em condições brandas de temperatura e pressão^{59,147}.

Na preparação de filmes em especial, o processo sol-gel tem se tornado bastante importante porque permite a formação de filmes finos com menor custo quando comparado a outras técnicas de deposição tais como CVD, evaporação por feixe de elétrons e *sputtering* por corrente contínua ou rádio frequência¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Além disso, é possível obter depósitos de composição facilmente controlada sobre uma grande área superficial usando o método sol-gel em conjunto com os processos de *dip-coating* e *spin-coating* para a preparação dos filmes. Filmes de óxidos de metais de transição têm sido preparados por essas técnicas para aplicações em dispositivos elétricos, térmicos, ópticos e eletrocromáticos¹⁵¹.

O processo sol-gel tem sido empregado na obtenção de óxido/hidróxido de níquel (NiO_xH_y) principalmente para estudo das propriedades eletrocromáticas de filmes desse material e de xerogéis. El-Baydi *et al.*¹⁵², por exemplo, produziram pós de

óxidos mistos contendo NiO com alta área superficial para uso como catalisador para geração eletroquímica de oxigênio em meio alcalino. Serebrenniková *et al.*¹⁵³ investigaram o comportamento eletroquímico de filmes de NiO e NiO/NiCo. Liu *et al.*¹¹¹ desenvolveram uma nova rota sol-gel pra fazer filmes de NiO/Ni para utilização como capacitores eletroquímicos. Lin *et al.*¹⁵⁴ prepararam pós finos de Ni(OH)₂ e NiO usando uma rota que emprega cloreto de níquel e etóxido de sódio e amônia em meio etanólico como precursores.

Sharma *et al.*¹⁵⁵ usaram o método sol-gel em conjunto com *dip-coating* para preparar filmes de NiO/Ni(OH)₂ e estudar os efeitos dos parâmetros da reação na formação dos filmes e da temperatura no seu comportamento eletroquímico. Haddad *et al.*¹⁵⁶ prepararam sóis de NiO_xH_y nanoparticulados e de compósitos de Au:NiO_xH_y e estudaram a dependência do tamanho das partículas em função da concentração de reagentes. Park *et al.*¹⁵⁷ investigaram as propriedades eletroquímicas e eletrocromicas de filmes de um sol de NiO preparado por uma rota sol-gel diferenciada onde nanopartículas de β-Ni(OH)₂ foram dispersas em etileno glicol e álcool etílico absoluto. Surca *et al.*¹⁵¹ realizaram um extenso trabalho sobre as propriedades ópticas, espectroeletroquímicas e estruturais de filmes eletrocromicos de NiO obtido pelo processo sol-gel.

Nesse contexto observa-se que é de grande interesse o desenvolvimento de métodos sol-gel alternativos para a preparação de óxidos/hidróxidos de níquel

nanoparticulados de tamanho controlado e reprodutível e o estudo do efeito do tamanho nas propriedades do material.

1.5 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos, também chamados de materiais híbridos, são materiais multifásicos que consistem de dois ou mais componentes diferentes, tendo pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve como matriz, na qual são dispersas as partículas do segundo material, também chamado de carga^{17,158,159}. As fases podem ser do tipo: inorgânica-inorgânica, inorgânica-orgânica ou orgânica-orgânica.

A arquitetura específica destes materiais proporciona um efeito sinérgico entre as fases originando compostos com propriedades físicas e químicas distintas daquelas dos componentes isolados.

As características físico-químicas dos compósitos, que já apresentam certa singularidade em razão das interações entre as fases, podem ser otimizadas pela presença de uma fase com partículas em escala nanométrica. Partículas nessa escala podem se dispersar de forma mais homogênea, maximizando as interações de curto alcance com os demais componentes devido a sua área superficial elevada, e até promover o surgimento de efeitos de confinamento^{2,160-166}.

Como consequência, os nanocompósitos podem apresentar novas propriedades catalíticas, eletrônicas, magnéticas e ópticas, ou intensificadas em relação aos das

fases individuais¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Os nanocompósitos permitem ainda, em muitos casos, encontrar um compromisso entre um elevado nível de desempenho e custo competitivo, como no caso dos catalisadores¹⁷⁰.

Na natureza encontram-se materiais híbridos admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de “automontagem” envolvendo interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals^{164,165}. Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza apresentam arquitetura molecular e sinergia perfeitas entre seus componentes. Exemplos são o nacre – revestimento das pérolas – que consiste em lamelas nanométricas de aragonita (forma cristalina do CaCO_3) dispersas numa mistura de polissacarídeos e proteínas, além dos ossos e dentes dos animais e as conchas da maioria dos moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias.

Em busca de materiais mais avançados, provavelmente seguindo esta bio-inspiração, os pesquisadores vêm tentando chegar a um nível de controle estrutural e de propriedades semelhante a aquele exercido pela natureza nos compósitos naturais¹⁵⁸.

O esforço tem apresentado resultados. Exemplo disso é o grande número de produtos comerciais, baseados em nanocompósitos, disponíveis no mercado. Um dos desenvolvimentos mais bem sucedidos foi realizado pelos pesquisadores da Toyota® para aplicações estruturais em veículos e baseia-se na combinação de nylon-6 com

argila montmorilonita¹⁷¹. Foi demonstrado que a incorporação do silicato inorgânico duplicou o módulo elástico e a resistência do material, sem comprometer sua resistência ao impacto.

Nos últimos anos outras companhias como a Ford, General Motors Corporation e Volvo têm utilizado o mesmo tipo de material. Além da indústria automotiva, os diversos tipos de nanocompósitos encontram aplicações nas mais diversas áreas tais como em materiais para embalagens de alimentos¹⁷², tintas e pigmentos¹⁷³, retardantes de chama¹⁷⁴, compostos para liberação controlada de medicamentos¹⁷⁵, sensores¹⁷⁶, dentre outras.

Existe uma grande variedade de materiais cristalinos sintéticos ou naturais, de natureza orgânica ou inorgânica, que podem atuar como matrizes hospedeiras sendo capazes, sob condições específicas de “abrigar” espécies convidadas formando nanocompósitos estáveis. As matrizes podem apresentar caráter isolante, semicondutor, metálico ou supercondutor. Além disso, podem ser classificadas quanto à dimensionalidade de sua estrutura em:

- (i) **Unidimensionais** ou *1D*, cuja estrutura se estende em uma única direção, exemplos são os nanotubos orgânicos e inorgânicos;
- (ii) **Bidimensionais** ou *2D*, com cavidades que se estendem em duas direções, como é o caso dos materiais lamelares;
- (iii) **Tridimensionais** ou *3D*, que são matrizes com cavidades que se estendem nas três direções do espaço, como as zeólitas e materiais mesoporosos.

Os espaços vazios destes hospedeiros podem variar de tamanho, distância interlamelar, grau de ordem/desordem de sua estrutura cristalina e homogeneidade. Na Figura 17 são mostrados esquemas ilustrativos dos três tipos de matrizes hospedeiras acima citadas. Os mais comumente empregados dentre eles na preparação de nanocompósitos são os materiais lamelares. A Tabela 2 apresenta uma lista de possíveis cristais hospedeiros lamelares¹⁶⁰.

Figura 17. Exemplos de matrizes hospedeiras: (a) unidimensionais (filamentosos e tubulares), (b) bidimensionais (lamelares) e (c) tridimensionais (matriciais).

Tabela 2. Exemplos de matrizes lamelares hospedeiras susceptíveis a reações de intercalação.

Natureza química		Exemplos
Elemento		Grafite
Calcogenetos metálicos		$(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$, MoS_2
Fosfatos metálicos		$\text{M}(\text{HPO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Ce, Sn}$)
Óxidos metálicos		MO_3 , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, V_2O_5
Titanatos e Niobatos		$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, KTiNbO_5 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$
Argilas	Silicatos lamelares	Montmorilonitas, hectoritas, saponitas, vermiculitas, talcos, etc.
	Hidróxidos duplos lamelares	$[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}]^{n-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \dots; \text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+} \dots; \text{A}^{n-} = \text{CO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^- \dots$)

Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das partículas da carga (hóspede ou convidado) por toda a extensão da matriz hospedeira e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Como existem

várias classes de nanocompósitos dependendo da natureza dos constituintes, existem várias estratégias de síntese empregadas no preparo destes materiais. Dentre eles se destacam o processo sol-gel e o processo químico de inclusão “hospedeiro-convidado”. No caso de nanocompósitos formados por matrizes hospedeiras lamelares a estratégia de inclusão tem sido a mais utilizada, podendo ocorrer pelos seguintes mecanismos:

(i) Mistura simples dos componentes: é o processo mais simples e consiste na intercalação espontânea das partículas do hóspede nos espaços interlamelares da matriz quando são misturados.

(ii) Esfoliação/adsorção: a matriz lamelar é parcial ou totalmente esfoliada em um solvente adequado e o hóspede é então adsorvido na superfície das folhas delaminadas. O processo é normalmente completado por agitação mecânica ou aplicação de ultrassom para que haja uma distribuição o mais uniforme possível das espécies intercalantes. Em seguida, a reorganização estrutural do sólido pode ser induzida pela troca ou evaporação do solvente formando assim nanocompósitos de estrutura multilamelar ordenada com a segunda fase inserida entre as lamelas.

(i) Reação de intercalação *in situ*: a espécie intercalante ou hóspede é formada no espaço interlamelar da matriz hospedeira por processos químicos controlados.

(ii) Intercalação da carga fundida: consiste no aquecimento de uma mistura da carga (hóspede) e da matriz, a uma temperatura superior à temperatura de fusão (ou de transição vítrea no caso de compostos amorfos) do hóspede. Nessas condições, este

adquire mobilidade suficiente para se difundir para o interior das lamelas da matriz hospedeira levando à formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados. Neste tipo de técnica, destaca-se o fato de não ser necessária a presença de solvente.

(iii) Síntese “Template”: neste caso a matriz lamelar é formada *in situ* na presença do hóspede de interesse, que ajuda na nucleação e crescimento das lamelas do hospedeiro. À medida que as lamelas são formadas o hóspede é retido entre elas, tendo-se no final do processo a formação de um nanocompósito por intercalação.

Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma rápida e econômica de preparar materiais híbridos, a distribuição do hóspede na matriz hospedeira tende a ser muito mais heterogênea e descontrolada. Todavia, atualmente há uma tendência cada vez maior no sentido de se tentar preparar nanocompósitos com composição e microestrutura controladas, sendo necessário o emprego de métodos mais elaborados. Os processos que envolvem a formação do hóspede *in situ* permitem um controle estrutural maior, que inclusive pode chegar à escala molecular, tendo por isso ganhado um papel de destaque^{158,160}.

A escolha do método de obtenção dependerá então da natureza do material e da aplicação a que ele se destina. O método da mistura simples dos componentes tem sido até agora o mais usado na preparação de compósitos a nível industrial, principalmente compósitos em que as matrizes possuem estrutura lamelar ou em camadas, os quais tendem a apresentar maior flexibilidade quando comparadas com materiais com estruturas tridimensionais. Assim podem ser obtidos três tipos de

compósitos quando uma matriz hospedeira lamelar é associada a uma outra fase¹⁶⁰, como ilustrado na Figura 18 no caso da interação com uma fase polimérica:

(i) Microcompósito: é formado quando a segunda fase é adsorvida sobre micropartículas da matriz lamelar. Nesse caso não há efetiva intercalação, mas simples dispersão (Figura 18 (a));

(ii) Nanocompósito intercalado: formado quando a fase polimérica é intercalada entre as lamelas da matriz, mas sem haver esfoliação, conseqüentemente aumentando a distância basal da mesma (Figura 18 (b));

(iii) Nanocompósito esfoliado: formado quando a interação entre o hóspede e o hospedeiro leva à esfoliação total ou parcial da matriz lamelar, provocando a “solvatação” das lamelas pelo material no qual está sendo incorporado. Conseqüentemente as lamelas da matriz ficam desordenadas ao longo do eixo c , (Figura 18 (c)).

Figura 18. Esquema ilustrando as possíveis interações entre uma matriz lamelar e um polímero levando à formação de um: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado. Adaptado das referências 177 e 160.

1.6 BREVE INTRODUÇÃO SOBRE ARGILAS

Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos relatando a preparação de nanocompósitos utilizando os diversos tipos de matrizes lamelares citados na Tabela 2. Um dos mais comumente empregados dentre eles são as argilas, pela sua disponibilidade, propriedades e preço acessível.

Argilas são constituídas essencialmente por um grupo de minerais denominados argilominerais e podem ser divididas em duas grandes classes: a das argilas catiônicas, também denominadas silicatos lamelares, que são amplamente encontradas na natureza; e a classe das argilas aniônicas, também conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), que são mais raras na natureza, porém podem ser sintetizadas em laboratório ou em escala industrial por métodos simples e de baixo custo.

As argilas catiônicas possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente e cátions hidratados no espaço interlamelar para neutralizar o excesso de carga negativa das lamelas. Em contraste, as argilas aniônicas possuem lamelas carregadas positivamente, compostas por hidróxidos metálicos num arranjo semelhante ao da brucita, com ânions hidratados no espaço interlamelar para estabelecer a eletroneutralidade¹⁷⁸.

1.6.1 Argilas Catiônicas

Quando se trata da preparação de materiais híbridos utilizando-se argilas catiônicas como matriz hospedeira, duas se destacam: as montmorilonitas (fórmula geral = $M_x(Al_{4-x}Mg_x)SiO_8O_{20}(OH)_4$) e as hectoritas (fórmula geral = $M_x(Mg_{6-x}Li_x)SiO_8O_{20}(OH)_4$), que pertencem a classe das esmectitas e são do tipo 2:1.

Geralmente, são constituídas por plaquetas com dimensões na faixa de 1 a 100 nm e suas propriedades de troca-iônica, intumescimento, intercalação e adsorção superficial são bastante interessantes na formação de nanocompósitos. Assim, conforme a natureza das moléculas ancoradas pode-se alterar as propriedades da superfície das argilas de acordo com as necessidades e finalidades¹⁷⁹⁻¹⁸¹. Por exemplo, nanocompósitos preparados a partir de montmorilonitas e polímeros retardantes de chama apresentaram menor inflamabilidade do que os polímeros puros. Em outro caso a combinação de montmorilonitas organofílicas com polímeros utilizados na fabricação de embalagens para alimentos resultou em materiais com propriedades de barreira de gás e transmissão de vapor otimizadas em relação aos polímeros puros¹⁵⁹.

As argilas 2:1 possuem estrutura lamelar na qual cada lamela consiste de uma folha central com átomos de alumínio coordenados octaetricamente a grupos hidroxila ou a átomos de oxigênio¹⁸². Esta folha octaédrica está ligada, acima e abaixo, a duas outras folhas constituídas por átomos de silício coordenados tetraetricamente a átomos de oxigênio formando unidades de silicato, SiO_4^{4-} , (Figura

19). O plano comum de junção entre as camadas tetraédricas e octaédricas consiste de átomos de oxigênio axiais e grupos OH^- não compartilhados.

Podem ocorrer naturalmente substituições isomórficas de átomos de silício, nas folhas tetraédricas por íons trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} ou de íons Al^{3+} nas folhas octaédricas por íons divalentes como Mg^{2+} e Fe^{2+} . Essas substituições geram um excesso de carga negativa nas lamelas, que é balanceada por cátions hidratados, geralmente Na^+ , K^+ , ou Ca^{2+} . Estes são livres para se mover nos espaços interlamelares e podem ser trocados por outros cátions em solução^{183,184}. Uma representação esquemática da estrutura completa de uma argila do tipo 2:1 é mostrada na Figura 19.

Figura 19. Representação esquemática da estrutura de uma argila do tipo 2:1 do grupo das esmectitas^{177,185}.

As argilas do grupo das esmectitas podem ainda ser classificadas em dois subgrupos: dioctaédrico e trioctaédrico, dependendo do tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se o cátion for divalente todos os sítios octaédricos estarão

ocupados e a argila será classificada como trioctaédrica. Se o cátion for trivalente, só 2/3 dos sítios octaédricos estarão ocupados, tendo-se assim uma argila dioctaédrica¹⁸².

As ligações entre os átomos constituintes da estrutura das folhas em uma lamela são fortes, porém as ligações das lamelas entre si são mais fracas. Essas ligações mais fracas são responsáveis pelo aparecimento da propriedade de clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria desses materiais.

1.6.2 Argilas Aniônicas

Vários trabalhos recentes descrevem a preparação de nanocompósitos utilizando como matrizes hospedeiras argilas aniônicas, mais comumente conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Os HDLs podem ser estruturalmente descritos como contendo lamelas semelhantes as da Brucita, um mineral de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nas quais alguns cátions metálicos divalentes foram substituídos isomorficamente por íons trivalentes, formando uma lamela com carga residual positiva. Os cátions metálicos ocupam o centro de octaedros em cujos vértices estão coordenados íons hidróxido. Estes octaedros são conectados uns aos outros através das arestas formando folhas infinitas. Ânions hidratados estão intercalados entre as lamelas carregadas positivamente, garantindo assim a eletroneutralidade do sistema e o empilhamento das camadas de $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})$ ao longo do eixo c ^{186,187}. Um esquema ilustrativo da estrutura da brucita e de um HDL é mostrado na Figura 20.

Esses materiais¹⁸⁶ podem ser representados pela fórmula geral $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$, onde M^{II} corresponde a um cátion divalente (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), M^{III} a um cátion trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}) e A^{n-} corresponde ao ânion intercalado (CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Uma característica interessante dos HDLs é a ampla gama de composições que se pode alcançar variando-se a natureza de M^{II} , M^{III} e A^{n-} . Esta versatilidade tem permitido a preparação de HDLs com diferentes funcionalidades, incluindo seu uso como catalisadores¹⁸⁸, trocadores-iônicos¹⁸⁹, carregadores de fármacos¹⁹⁰ e eletrodos modificados¹⁹¹.

Figura 20. Esquema representativo (a) do empacotamento de octaedros formados por íons hidróxido e cátions metálicos numa estrutura do tipo brucita, (b) da estrutura de um HDL formada de lamelas de hidróxidos duplos intercaladas com ânions e água. Extraído das referências 186 e 162.

2.0 OBJETIVOS

Preparação e caracterização de hidróxido de níquel nanoparticulado pelo método sol-gel, sua utilização no desenvolvimento de filmes nanoestruturados e estáveis visando aplicações em dispositivos eletroquímicos; além da preparação e caracterização de materiais compósitos obtidos pela interação do hidróxido de níquel nanoparticulado com argilas catiônicas e aniônicas.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico, obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, exceto quando especificado. Na Tabela 3 são apresentados os reagentes utilizados, assim como sua fórmula molecular e procedência.

Tabela 3. Nome, fórmula molecular e procedência dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Procedência
Água desionizada	H ₂ O	Sistema Millipore MilliQ®
Álcool <i>n</i> -butílico	C ₄ H ₁₀ O	Synth
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Synth
Acetato de níquel	C ₄ H ₆ O ₄ Ni·4H ₂ O	RP
Glicerina anidra	C ₃ H ₆ O ₃	Riedel-de Häen
Hidróxido de potássio	KOH	Synth

Argila Laponita RD ($\text{Na}^{+0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$) da Laporte Inorganics UK e HDL semelhante a hidrotalcita ($[\text{Mg}_{4,2}\text{Al}_2(\text{OH})_{10,4}](\text{CO}_3)_{0,5}\cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$), sintetizado e caracterizado como descrito por Barbosa *et al.*¹⁹², foram gentilmente fornecidos pela Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, do Laboratório de Sólidos Lamelares do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2 PREPARAÇÃO DO SOL E DO GEL DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

São encontrados na literatura inúmeros métodos que podem ser utilizados para a síntese de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na forma de nanopartículas. Levando em consideração a facilidade oferecida por métodos do tipo sol-gel na preparação de nanopartículas e no processamento de filmes, nesta dissertação optamos pelo emprego de uma adaptação baseada do método descrito por Tower¹⁹³ em 1924 (Figura 21 (a)) para o preparo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coloidal.

O procedimento típico consiste na adição de 10 ml de hidróxido de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em butanol e 10 ml de butanol em 24 mL de solução $0,04 \text{ g mL}^{-1}$ de acetato de níquel tetra hidratado em glicerina.

O interesse por esta rota sintética surgiu porque, além de se enquadrar no âmbito da química sol-gel, este método tem sido muito pouco explorado desde sua publicação. Entre as poucas menções do trabalho de Tower, destaca-se uma, feita na década de 80 por Livage *et al.*¹⁶³,

Figura 21. Fragmentos das publicações de (a) Tower¹⁹³ e (b) Livage *et al.*¹⁶³.

um pesquisador que dedicou boa parte de seu trabalho ao estudo da química sol-gel, em especial a de óxidos e hidróxidos de metais de transição (Figura 21 (b)).

Assim, no presente trabalho o método de Tower foi tomado como referência, sendo introduzidas algumas modificações a fim de se encontrar condições experimentais ideais para obtenção de sol e gel de Ni(OH)_2 nanoparticulados e estáveis.

O sol de hidróxido de níquel foi preparado reagindo-se acetato de níquel e KOH na proporção em mols de $\text{OH}:\text{Ni}^{2+}$ de 2:1. Tipicamente, 25 mL de glicerina foram adicionados a 2,423 g (9,64 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado, num balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, a temperatura foi elevada a cerca de 50° C, lentamente, sob agitação vigorosa e constante até total solubilização do sal de níquel e, então, a solução foi esfriada até a temperatura ambiente (~25 °C). Em seguida, foram adicionados lentamente e sob agitação 24 mL de solução 0,811 mol L⁻¹ (19,4 mmol) de KOH em álcool *n*-butilíco. Esta mistura foi deixada sob agitação por cerca de seis horas e, em repouso por duas semanas, a temperatura ambiente, antes de sua utilização. O material resultante foi um sol transparente, de coloração verde (Figura 22 (a)).

O gel de hidróxido de níquel foi preparado em condições análogas às descritas acima, porém a proporção molar de $\text{OH}:\text{Ni}^{2+}$ utilizada foi de 2,6:1. Foram empregados 2,418 g (9,72 mmol) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 25 mL de glicerina, e 24 mL de solução 1,02 mol L⁻¹ (24,48 mmol) de KOH em *n*-butanol. Em um intervalo de 24

horas ocorreu a gelificação da mistura reacional, sendo que mesmo após duas semanas sob repouso o sistema permaneceu como uma única fase de coloração verde e opaca (devido ao espalhamento de luz, Figura 22 (b)). Tanto no caso do sol como no do gel o pH do produto foi de ~ 10 .

Figura 22. Fotografias mostrando (a) o sol e (b) o gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ após um período de duas semanas de seu preparo.

Após o período de repouso de duas semanas, uma alíquota do gel foi transferida para um frasco eppendorf e centrifugada a 10.000 rpm por 15 minutos. Somente neste caso, foi possível promover a separação de fases, com a formação de um precipitado e uma fase líquida sobrenadante, a qual foi removida com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Este procedimento foi repetido cinco vezes com o intuito de remover o máximo possível da fase líquida em equilíbrio com o sólido. Em seguida, o material foi deixado sob vácuo ($\sim 0,04$ Torr = $5,26 \times 10^{-5}$ atm = 5,33 Pa) por dois dias, e após foi mantido num frasco fechado, num dessecador. O material

resultante, que será chamado ao longo deste trabalho de gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ centrifugado, apresentou consistência gelatinosa como mostrado na Figura 23 (1).

Foi preparada ainda uma terceira amostra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que será chamada ao longo deste trabalho de gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lavado. Esta amostra foi preparada como se segue: a uma alíquota do gel (Figura 22 (b)), foi adicionado água desionizada em uma proporção água:gel de 3:1 (v/v). A mistura foi agitada vigorosamente com um bastão de vidro e em seguida centrifugada a 5.000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi removido e o procedimento foi repetido cinco vezes. Este material foi deixado sob vácuo ($\sim 0,04$ Torr) por dois dias e em seguida, armazenado em frasco eppendorf tampado, num dessecador. O material resultante apresentou coloração verde transparente e consistência de um gel rígido, que não desprendeu das paredes do recipiente mesmo quando este foi invertido, como mostrado na Figura 23 (2).

Figura 23. Fotografias comparando o: gel após centrifugação (1), gel após lavagem (2) e o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (3), contidos em recipientes em posição normal (a) e em posição invertida (b).

3.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS HECTORITA/Ni(OH)₂ E Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂

Foram preparados dois tipos de nanocompósitos pela interação do sol de Ni(OH)₂ e suspensões aquosas das seguintes matrizes lamelares inorgânicas:

(i) Laponita RD, uma argila catiônica sintética, do grupo das esmectitas, de fórmula $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$ e similar a hectorita natural. O material híbrido obtido foi denominado hectorita/Ni(OH)₂.

(ii) HDL do tipo hidrotalcita, um hidróxido duplo lamelar de fórmula $[\text{Mg}_{4,2}\text{Al}_2(\text{OH})_{10,4}](\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$, que de forma abreviada será citado como Mg₄Al-CO₃ ao longo do texto. O Material híbrido obtido foi denominado Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂.

O procedimento realizado para a preparação dos compósitos foi o seguinte: 0,04g das argilas foram suspensos em 4 mL de água desionizada, e mantidas por 24 horas em frascos fechados e sob agitação. Em seguida, foram adicionados lentamente e sob agitação, 4 mL do sol de Ni(OH)₂. Na preparação dos dois nanocompósitos foi empregada uma proporção de 1:1 (v/v) de suspensão de argila:sol de Ni(OH)₂.

As misturas resultantes foram deixadas sob agitação por 24 horas e após foram mantidas em repouso por uma semana, em tubos de ensaio devidamente vedados. Após este período, foi observada a ocorrência de separação de fases, tendo sido formada uma fase sobrenadante gelatinosa, de coloração verde, e uma fase inferior

aquosa, transparente, de coloração verde clara (Figura 24). A fase sobrenadante formada, em cada um dos casos, corresponde ao material híbrido de interesse.

As amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 30 minutos e a fase aquosa foi removida. O material resultante foi lavado com água desionizada, centrifugado e separado do sobrenadante. Este procedimento foi repetido três vezes para assegurar a total remoção da fração solúvel em água das amostras. Os compósitos foram mantidos em suspensão aquosa para facilitar a preparação de filmes.

Figura 24. Fotografias mostrando os compósitos: (a) hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e (b) $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$.

3.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ E DOS NANOCOMPÓSITOS

3.4.1 Filmes para Estudo de Difração de Raios-X (DRX)

Filmes espessos do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram preparados sobre placas de vidro/FTO, ou ainda sobre suporte de quartzo, para a realização dos estudos de difração de raios-X. Alíquotas dos materiais foram transferidas para a superfície do substrato e espalhadas manualmente com o auxílio de um bastão de vidro, de forma

a se obter filmes uniformes. Em seguida, o solvente das amostras foi removido deixando-as sob vácuo por cerca de 24 horas. Este procedimento foi repetido quatro vezes a fim de se obter filmes espessos o suficiente para que a relação sinal/ruído dos picos de difração das amostras fosse adequada.

No caso dos nanocompósitos, os filmes foram preparados sobre a superfície de placas de vidro/FTO, por *spin-coating* (7000 rpm, 5 minutos) e deixados sob vácuo, este procedimento foi repetido várias vezes até se obter filmes com espessuras adequadas.

3.4.2 Filmes para Ensaios de Voltametria Cíclica (VC)

Eletrodos transparentes condutores de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com íons fluoreto, FTO, ($R = 15\Omega/\square$, Pilkington TEC-15) foram utilizados como substrato para preparação de filmes do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

As placas de vidro/FTO foram previamente cortadas ($2 \times 0,7$ cm) e limpas inicialmente com sabão neutro, e após serem abundantemente enxaguadas com água desionizada, foram imersas em álcool isopropílico e mantidas em banho ultra-sônico por 15 minutos, sempre com a face condutora voltada para cima para evitar a formação de ranhuras. Em seguida, as placas foram mantidas em banho ultra-sônico por mais 15 minutos em água desionizada, enxaguadas, secas sob vácuo e guardadas em recipiente fechado.

Os filmes de Ni(OH)_2 foram obtidos por *spin-coating*. Uma área de aproximadamente $0,7 \text{ cm}^2$ foi definida sobre as placas de vidro/FTO utilizando-se fita adesiva. Sobre esta superfície foi depositado um volume do sol, ou do gel de Ni(OH)_2 suficiente para recobri-la. O substrato foi então submetido a uma rotação de 2500 rpm por 2 minutos, no caso do sol e a 6000 rpm por 2 minutos no caso do gel. Em seguida os filmes foram transferidos para um dessecador e mantidos sob vácuo de no mínimo 0,04 Torr, por pelo menos 24 horas. No decorrer deste trabalho os filmes utilizados sem tratamento térmico prévio serão denominados filmes não calcinados (NC).

Após 24 h sob vácuo, algumas amostras de eletrodos modificados com filme de Ni(OH)_2 foram submetidos a tratamento térmico a 240°C por 10, 15, 25, 30 e 60 minutos. Outros filmes foram submetidos a tratamento térmico a 400°C , por 60 minutos.

Os filmes dos compósitos hectorita/ Ni(OH)_2 e $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ também foram preparados por *spin-coating*, a uma rotação de 6000 rpm por 2 minutos, e em seguida foram mantidos num dessecador, sob vácuo, por 24 h.

As mudanças ocorridas após cada etapa de preparação dos filmes e após o ensaio eletroquímico de voltametria cíclica foram acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia vibracional no infravermelho, lembrando que os filmes preparados para obtenção dos espectros vibracionais foram feitos da mesma forma descrita acima, porém sobre substratos recobertos com platina.

3.4.3 Filmes para Ensaios em Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo (MECQ).

Os filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e dos nanocompósitos visando sua utilização para os estudos de MECQ, foram preparados espalhando-se 1 μL de amostra sobre eletrodos de cristal de quartzo (corte AT, 5 MHz, 25,4 mm de diâmetro), recobertos com uma fina camada de ouro ou de platina em ambos os lados, com área de trabalho de 1,37 cm^2 (Figura 25). Os filmes foram mantidos num dessecador sob vácuo ($\sim 0,04$ Torr) para a remoção dos solventes por no mínimo 24 horas antes da realização dos experimentos.

Figura 25. Fotografias do eletrodo de cristal de quartzo com depósito de ouro: (a) lado inferior, (b) lado superior mostrando a área de trabalho; e (c) eletrodo com depósito de platina.

3.4.4 Filmes para Estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras para microscopia eletrônica de varredura do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bem como dos compósitos foram preparadas nas mesmas condições descritas no item 3.4.2. Além disso, foram avaliados a morfologia dos filmes não calcinados do sol e do gel lavados com água deionizada, após terem sido submetidos

a varreduras cíclicas de potencial (30 ciclos na faixa de 0,1 a 0,47 V, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, em solução aquosa de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Como a presença de solventes orgânicos dificulta a obtenção de imagens de MEV com boa resolução, com intuito de se remover o máximo possível dos solventes remanescentes (butanol e glicerina), os filmes foram deixados por uma semana num dessecador sob vácuo, antes de serem recobertos com uma fina camada de ouro. Este procedimento foi realizado para maximizar a condutividade elétrica do filme, melhorando a resolução e o grau de magnificação possível no MEV. Caso a amostra seja pouco condutora, ocorre o acúmulo de cargas e uma diminuição significativa do grau de resolução que pode ser conseguido no equipamento.

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X no pó foram obtidos em colaboração com o grupo da Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, do Laboratório de Sólidos Lamelares do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um difratômetro de raios-X para pó, Rigaku Miniflex, utilizando radiação Cu (K_{α}) ($1,541 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo de $0,02^{\circ}$, no intervalo de valores de 2θ de 2 a 70°).

3.5.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR, modelo 8300, com resolução de 4 cm^{-1} , sendo que cada espectro corresponde a média de 40 varreduras. As amostras sólidas foram dispersas em KBr e os espectros foram obtidos no modo transmitância. Os espectros dos filmes foram obtidos utilizando-se o módulo de microscopia infravermelho acoplado Shimadzu *AIM Microscope*, modelo 8800. Este módulo tem um microscópio óptico acoplado que permite a visualização do filme com uma ampliação máxima de 50 vezes, e a obtenção de espectros infravermelhos de áreas de até $10\text{ }\mu\text{m}^2$.

3.5.3 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro de matriz de diodos HP8453, usando celas de quartzo, com caminho óptico de 1,0 cm. Os espectros na região do infravermelho próximo (IV-próximo, Near Infrared-NIR) foram obtidos num espectroradiômetro portátil, modelo FieldSpec[®]3, da Analytical Spectral Devices Inc. (ASD). Os dados apresentados correspondem à média de 40 espectros obtidos na faixa de 390 a 2500 nm, no modo absorbância, utilizando-se cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 mm.

3.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em dois equipamentos, sendo o primeiro da marca Shimadzu modelo TGA-50 e o segundo da marca Universal, modelo 2950 TGA HR V5.4. Em todos os casos as análises foram realizadas empregando-se cadinho de platina, faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 600 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e fluxo de gás de 50 mL min⁻¹. A maioria das curvas termogravimétricas foram obtidas sob atmosfera de ar sintético e apenas em alguns experimentos foi empregada atmosfera de nitrogênio, sendo que neste caso será feita referência na legenda das figuras.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7401, utilizando uma voltagem de aceleração de 5 KeV.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de MET e HRTEM foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelo Prof. Dr. Herbert Winnischofer, utilizando microscópio JEOL JEM-3010 (300 kV; 1,7 Å de resolução). As amostras foram preparadas dispersando-se 10 µL do sol diluído em etanol (1:100 , v/v) sobre redes de cobre recobertos com filme de

carbono amorfo. Antes da realização das análises as amostras foram mantidas num dessecador com pentóxido de fósforo por uma noite.

3.5.7 Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos num potenciostato/galvanostato Autolab Eco Chemie, modelo PGSTAT30. Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 1,0 M), o eletrodo auxiliar um fio de platina em forma de espiral e eletrodo de trabalho placas de vidro/FTO modificadas com os filmes de Ni(OH)₂ ou dos compósitos. Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução aquosa 1,0 mol L⁻¹ de KOH.

3.5.8 Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo (MECQ)

Os estudos de variação de massa em função do potencial dos filmes foram realizados utilizando-se uma microbalança eletroquímica a cristal de quartzo Maxtek, modelo PM-710, acoplada a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. Foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo referência de Ag/AgCl (KCl 1,0 M), o eletrodo auxiliar um fio de platina em forma de espiral e o eletrodo de trabalho um eletrodo de cristal de quartzo como descrito no item 3.4.3, recoberto com um filme das amostras. O eletrodo de trabalho foi montado no suporte (Figura 26), que estabelece o contato

elétrico entre o cristal e o equipamento. Como eletrólito suporte foi utilizado solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

Figura 26. Esquema ilustrando a montagem do eletrodo de cristal de quartzo no suporte que estabelece o contato elétrico entre o eletrodo e o equipamento.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Existe um grande interesse científico e tecnológico na síntese e no estudo das propriedades do hidróxido de níquel devido a sua extensa utilização em diversas aplicações, dentre as quais destacam-se seu emprego como material ativo do eletrodo positivo de baterias alcalinas secundárias baseadas em níquel e sua utilização na preparação de dispositivos eletrocromáticos.

Na presente dissertação, visamos contribuir para àquelas áreas estudando a síntese de Ni(OH)_2 por um método simples e versátil, que permitisse sua preparação na escala nanométrica e com distribuição estreita de tamanho. Em seguida, foram realizados estudos no sentido de encontrar a estratégia mais adequada para a obtenção de filmes nanoestruturados de Ni(OH)_2 sobre um substrato condutor. Foi realizada uma investigação detalhada das propriedades eletroquímicas dos materiais preparados em várias condições. Por fim, foram iniciados os estudos voltados para a preparação de materiais híbridos obtidos pela interação das nanopartículas de Ni(OH)_2 e suspensões aquosas de HDL do tipo hidrotalcita e de argila hectorita, bem como sua caracterização.

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO Ni(OH)_2 COLOIDAL

Como descrito na parte experimental, o Ni(OH)_2 foi preparado pela reação de uma solução de acetato de níquel em glicerina com uma solução de hidróxido de potássio em *n*-butanol, na proporção molar $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ de 2:1 (no caso do sol) ou 2,6:1

(no caso do gel). As primeiras tentativas de preparação de um sol de Ni(OH)_2 , foram realizadas segundo a estequiometria de reação empregada no trabalho de Tower¹⁹³ ($\text{OH}:\text{Ni}^{2+}$ de 2,6:1). Porém, ocorreu a formação de um sistema no qual foi possível verificar visualmente a existência de partículas bem maiores que o esperado para um sol. De fato, o produto formado apresentou o aspecto semelhante a um gel, como mostrado na Figura 22 (b) e permaneceu estável nesta forma por vários meses, sem ocorrência de decantação ou separação de fases. Este material foi obtido de maneira reprodutível em várias reações utilizando as mesmas condições experimentais.

O espectro eletrônico na região do UV-Vis de uma amostra do gel diluído em glicerina apresenta uma curva que cresce exponencialmente com a diminuição do comprimento de onda (Figura 27). Isso se deve ao espalhamento da luz por partículas ou agregados relativamente grandes, quando comparadas às aquelas presentes num sol. Entretanto, uma análise mais cuidadosa revela a presença de duas bandas largas características do hidróxido de níquel, respectivamente em 670 e 1030 nm sobrepostas àquela curva.

Todavia, nossa intenção era a preparação de um sol de Ni(OH)_2 , com o menor tamanho de partículas possível, e se possível inferiores a 10 nm. Assim, foram efetuados vários testes empregando-se a mesma metodologia de síntese, porém variando-se a proporção entre os reagentes. Para isto foram realizadas sínteses em pequena escala, variando-se a concentração de KOH de tal forma a obter proporções

molares de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ iguais a 2,0:1; 2,1:1; 2,2:1; 2,3:1; 2,4:1; 2,5:1 e 2,6:1. Esta última corresponde à proporção descrita por Tower¹⁹³.

Figura 27. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do gel de hidróxido de níquel diluído em glicerina e dispersado num banho ultrassônico.

Um sol totalmente límpido e isento de agregados ou partículas visíveis foi obtido quando a proporção de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ utilizada foi mais próximo da estequiometria da reação de formação do hidróxido de níquel, ou seja, na faixa de 2,0:1 a 2,2:1. Quando a proporção molar de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ aumentou para 2,3:1, não foi observado a formação de uma fase gel homogênea como descrita acima, mas a amostra apresentou maior turbidez quando comparada com as anteriores. Finalmente, quando a proporção molar de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ utilizada foi superior a 2,4:1, ocorreu total gelificação do sistema formando uma única fase.

Além disso, com o intuito de verificar a influência da quantidade de álcool *n*-bútilco no produto formado, foram realizados vários experimentos mantendo fixa a

proporção molar de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ igual a 2,0:1, e aumentando-se progressivamente a quantidade do álcool, como segue: (a) sem adição de álcool, (b) adicionando-se uma, (c) duas, (d) três, (e) quatro e (f) cinco vezes o volume de álcool proposto na literatura.

As amostras foram deixadas em repouso por alguns dias e após este período foi verificado que, na amostra sem álcool adicional, não ocorreu gelificação, formação de agregados ou precipitados. A amostra apresentou ligeira turbidez quando a proporção de álcool na mistura reacional foi aumentada para o dobro (síntese (c)). Quando o volume de álcool foi igual ou superior a três vezes (sínteses (d a f)), ocorreu gelificação e formação de uma única fase. Portanto, pôde-se verificar que tanto a proporção de KOH como a de álcool *n*-butilico influenciam no resultado da reação, sendo possível preparar de maneira reprodutível tanto o sol como o gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Portanto, as condições mais adequadas para a obtenção de um sol foram aquelas em que a proporção molar entre OH^- e Ni^{2+} fosse estequiométrica e que o volume de álcool *n*-butilico fosse o mínimo possível. Por isso decidimos realizar a síntese do sol mantendo-se apenas o volume de *n*-butanol necessário para a preparação da solução de KOH.

Em suma, os estudos mostraram que o produto formado é fortemente influenciado por pequenas modificações na estequiometria entre os reagentes. Assim, as condições de preparação do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticulado, descritas na parte experimental desta dissertação, foram selecionadas em função dos resultados

de vários ensaios realizados, sendo que as modificações efetuadas no método descrito por Tower foram: (i) não foi acrescentado o volume adicional de *n*-butanol; (ii) a concentração e o volume da solução de KOH foram ajustados tal que a razão molar de $\text{OH}^-:\text{Ni}^{2+}$ fosse igual a 2,0:1 e 2,6:1 para a síntese do sol e do gel, respectivamente.

A título de comparação, na Figura 28 é mostrado o espectro eletrônico do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diluído em glicerina. É interessante notar que neste caso as bandas correspondentes às transições eletrônicas características do íon níquel (II), que serão devidamente discutidas e atribuídas na seção 4.1.1, podem ser observadas na faixa de 350 a 1100 nm e não é observada contribuição devido ao espalhamento.

Figura 28. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do sol de hidróxido de níquel diluído em glicerina.

Variando-se o tratamento posterior à preparação do sol e do gel, outras amostras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram preparadas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir e esquematizados na Figura 29.

Figura 29. Fotografias das amostras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticulado: (a) gel, (b) sol, (c) gel lavado, (d) gel lavado e seco a temperatura ambiente, (e) pó obtido após trituração, (f) pó obtido após tratamento térmico a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora; (g) ilustração esquemática da preparação de filmes a partir do sol/gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

A adição de água, tanto ao sol, quanto ao gel causou a precipitação das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O precipitado formado foi lavado no mínimo três vezes com água desionizada, centrifugado e mantido em recipiente fechado. É interessante notar que a lavagem do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ levou a formação de um gel rígido, viscoso e totalmente transparente (Figura 29 (c)). Uma parte da amostra do gel lavado foi então espalhada sobre o fundo de um cadinho de porcelana e deixada secar a temperatura ambiente. O sólido obtido (Figura 29 (d)) foi triturado até a formação de um pó de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 29 (e)). Finalmente, uma fração desta última amostra foi calcinada a

240 °C por 1 hora (Figura 29 (f)), para se comparar suas propriedades com aquelas dos filmes calcinados.

Uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, diluído em uma mistura de glicerina e butanol (Figura 30), confirma a natureza nanoparticulada deste material, como esperado. Porém devido à camada de material orgânico presente no filme, foi difícil a obtenção de imagens com melhor resolução, impossibilitando assim a caracterização exata do tamanho das nanopartículas nesta amostra.

Figura 30. Imagem de MET do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diluído 100 vezes em um mistura de glicerina/álcool *n*-butílico na proporção 1,3:1 (v/v).

De fato, imagens de MET de boa resolução, revelando claramente o tamanho e a estrutura das nanopartículas, foram obtidas no caso do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lavado, provavelmente devido a ausência de glicerina. Na Figura 31 (a) e (b) podem ser

observadas imagens de MET, em diferentes graus de magnificação, que evidenciam a presença de nanopartículas de Ni(OH)_2 de aproximadamente 3 a 5 nm neste material. Na Figura 31 (c) e (d) são mostradas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de algumas nanopartículas selecionadas. A análise destas imagens revela distâncias basais da ordem de 3,2 Å, o que contrasta com as distâncias basais das formas mais conhecidas de Ni(OH)_2 que são as formas α e β , para as quais $d = 4,6$ e $7,5$ Å, respectivamente ^{25,27}. Assim, para uma atribuição mais precisa da estrutura cristalina foi necessário um estudo de difração de raios-X, que será apresentado na sequência deste trabalho.

Desta forma, ficou claro que a metodologia utilizada leva a formação de Ni(OH)_2 nanoparticulado, como proposto inicialmente. Porém, o mecanismo, ou seja, as etapas que levam à formação das nanopartículas, ainda merecem estudos mais aprofundados, pois além da caracterização deste sistema não ser suficientemente descrito na literatura, não foram realizados estudos detalhados com esse objetivo nesta dissertação.

Figura 31. Imagens de MET (a) e (b) e de HRTEM (c) e (d) do gel de Ni(OH)_2 lavado e diluído 100 vezes em água.

Assim podemos apenas propor que um mecanismo provável, baseado no trabalho de Livage *et al.*¹⁶³, seria a ocorrência da hidrólise do íon Ni^{2+} com formação de um precursor do tipo aquahidroxo, $[\text{Ni(OH)}_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ onde $x < N$, seguida de um processo de condensação segundo um mecanismo de *ol*ação. Neste tipo de condensação, pontes do tipo “ol”, ou seja, pontes Ni-OH-Ni são formadas entre os centros metálicos, de modo a gerar nanopartículas de Ni(OH)_2 como produto final. A

ocorrência de reação paralela de condensação por *oxolação* levando a formação do óxido é muito pouco provável dado ao pH ser elevado.

É válido lembrar que, quando um sal é dissolvido num solvente, além do cátion do metal, existe um contra-íon presente em solução. Este contra-íon pode estar coordenado ao íon metálico e dar origem a precursores, cuja reatividade pode ser bem diferente daquela esperada para o aqua complexo, refletindo-se nas reações de hidrólise e condensação. Além disso, o contra-íon pode alterar a composição da superfície das partículas coloidais e a força iônica do meio, influenciando nos processos de agregação, na morfologia e na estabilidade das suspensões coloidais obtidas. Existe ainda a possibilidade do ânion complexante permanecer coordenado ao metal durante todas as etapas até a formação do sólido, dando origem assim a um sal básico¹⁹⁴.

De acordo com a literatura¹⁶³, o íon acetato (CH_3COO^-) pode atuar como um ligante bidentado sendo capaz, portanto, de coordenar-se ao íon metálico e substituir duas moléculas de água. Além disso, existe a possibilidade de que as moléculas de glicerol encontrem-se desprotonadas, se o meio for suficientemente alcalino, formando ânions que poderiam também se coordenar ao íon Ni^{2+} . Com isso alertamos para o fato de que, utilizando este método de síntese, existe a possibilidade de formação de espécies intermediárias diferentes de precursores hidroxilados de Ni^{2+} durante a reação de obtenção das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Porém, como

comentado anteriormente, os estudos realizados neste trabalho não foram focados nestas questões, que permanecem em aberto.

É importante ressaltar que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresenta um produto de solubilidade relativamente baixo ($K_{ps} = 5,47 \cdot 10^{-16}$)⁸⁷ e que, de acordo com Ramesh *et al.*⁸⁰, a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode começar a ocorrer na faixa de pH de 5,5 a 6, em solução aquosa.

Assim, o fato de se obter um sol e não ocorrer precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ poderia ser explicado levando-se em consideração a alta viscosidade e a capacidade de solvatação que a glicerina apresenta, sendo o butanol um solvente coadjuvante. Além disso, como reportado por Feldmann¹⁹⁵, solventes do tipo poliálcool como a glicerina, podem atuar como agente quelante, causando assim a passivação/estabilização da superfície de nanopartículas concomitantemente com os processos de nucleação. Provavelmente, é a combinação dos fatores acima que inibe o crescimento dos germens, parando o processo na etapa de formação de nanopartículas, e impedindo a aglomeração das mesmas.

De fato tais propriedades, associadas à outras propriedades típicas dos poliálcoois como elevada polaridade, alto ponto de ebulição, baixo peso molecular, capacidade de coordenação/solvatação e conseqüentemente de estabilização de nanopartículas, têm sido exploradas na preparação de nanopartículas metálicas, de óxidos e hidróxidos por meio de uma rota conhecida como “método do poliol”, inicialmente descrito por Fievet *et al.*¹⁹⁶ e depois por Poul *et al.*¹⁹⁷.

De forma esquemática e bastante sucinta, o processo de formação das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ poderia então ser ilustrado esquema proposto na Figura 32. A fase inicial deve compreender a formação de camadas de íons Ni^{2+} octaetricamente coordenados às hidroxilas (Figura 32 (a) e (b)); e a medida em que as lamelas vão sendo formadas, devem ao mesmo tempo se empilhar ao longo do eixo c , dando origem aos gérmenes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que formarão as nanopartículas (Figura 32 (c) e (d)). Estas nanopartículas, enquanto suspensas no meio reacional dão origem a um sistema do tipo sol. Porém, dependendo da composição do meio em questão, o processo de condensação pode ocorrer continuamente, sem parar em um estágio com tamanho de partículas discretas. Nesse caso, o processo de crescimento prossegue até a formação, ao longo de toda a extensão do sistema, de uma estrutura rígida com a fase móvel aprisionada em seu interior, formando o que se chama de gel (Figura 32 (e)).

Figura 32. Representação esquemática (fora de escala) do início da nucleação e crescimento das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e formação do sol e do gel. Baseado na referência 198.

4.1.1 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível

O íon Ni^{2+} possui a configuração eletrônica de valência $3s^2 3p^6 3d^8$ e, portanto, possui dois elétrons desemparelhados em complexos octaédricos. Cada elétron possui um momento angular orbital, l , que podem se acoplar segundo o formalismo de Russel-Saunders, gerando momentos angulares resultantes (L), cujas magnitudes correspondem à soma vetorial dos momentos angulares individuais. Além disso, os elétrons possuem momento de spin, s , que se acoplam vetorialmente dando origem aos momentos de spin resultante (S). Os momentos angulares orbitais e de spin resultantes determinam os estados espectroscópicos dos íons de metais de transição no estado gasoso (absorção e emissão atômicas) e de seus complexos, utilizados para a interpretação das chamadas transições $d-d$ ou de campo ligante¹⁹⁹.

Em decorrência das interações intereletrônicas, um íon de configuração eletrônica d^8 como o Ni^{2+} , em campo esférico (íon gasoso no vácuo) apresenta os seguintes estados de energia, ou termos espectroscópicos²⁰⁰: 3F , 3P , 1S , 1D e 1G . A coordenação dos ligantes formando complexos diminui a simetria promovendo o desdobramento dos termos espectroscópicos. A influência da força do campo ligante sobre os níveis de energia estão sumarizadas nos diagramas de Tanabe-Sugano, que é utilizado para fazer a atribuição das transições de campo ligante, bem como a determinação dos parâmetros de campo ligante Δ (desdobramento do campo ligante) e B (repulsão intereletrônica). Na Tabela 4, são mostrados os termos espectroscópicos

para um íon gasoso d^8 e os estados de energia resultantes do desdobramento dos mesmos num campo externo octaédrico (O_h).

Tabela 4. Termos espectroscópicos para os íons gasosos de configuração d^8 e o desdobramento dos mesmos num campo O_h ²⁰¹.

Íon gasoso	Após desdobramento num campo O_h
3F	$^3A_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g}$
3P	$^3T_{1g}$
1S	$^1A_{1g}$
1D	$^1E_g, ^1T_{2g}$
1G	$^1A_{1g}, ^1E_g, ^1T_{1g}, ^1T_{2g}$

Na Figura 33 (a) é mostrado o espectro eletrônico do sol de $Ni(OH)_2$ obtido um espectrorradiômetro FieldSpec[®]3. Pode-se observar facilmente a presença das três transições $d-d$ características do íon Ni^{2+} em complexos octaédricos com ligantes de campo fraco como o íon OH^- . O espectro do $Ni(OH)_2$ apresenta uma banda, ν_1 , em uma região de menor energia, centrada em 1140 nm, e duas bandas na região do visível, sendo a ν_2 centrada em 672 nm e responsável pela coloração verde observada para o composto, e a banda ν_3 , centrada em 400 nm.

Pode-se observar no diagrama de energia de Tanabe-Sugano para íons d^8 em campo octaédrico, Figura 33 (b), que o estado fundamental é o $^3A_{2g}$. As transições permitidas são aquelas que ocorrem entre o estado fundamental e os estados excitados de mesma multiplicidade de spin. Logo, as três bandas observadas no espectro do $Ni(OH)_2$ podem ser atribuídas às seguintes transições: ν_1 (1140 cm^{-1}) = $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$; ν_2 (672 cm^{-1}) = $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ e ν_3 (400 cm^{-1}) = $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$. É

interessante notar ainda que, existe uma banda em 750 nm, que de acordo com Poul *et al.*²⁰² pode ser atribuída à transição proibida por spin $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3E_g(G)$.

Figura 33. (a) Espectro eletrônico na região do UV-Vis do sol de Ni(OH)_2 , obtido utilizando-se como referência uma mistura de glicerina e butanol na proporção de 1,34:1 (v/v). (b) Diagrama de Tanabe-Sugano para íons d^8 em campo octaédrico²⁰¹.

A faixa de operação de muitos espectrofotômetros tradicionais se encontra entre 190 a cerca de 1000 nm, não alcançando a região da banda de menor energia, que corresponde ao valor do desdobramento de campo ligante (Δ_o). Assim, muitas vezes é necessário estimar a posição desta banda a partir da posição das outras duas de maior energia. No caso do espectro obtido para o Ni(OH)_2 , mostrado na Figura 33 (a), o valor de Δ_o pôde ser estimado diretamente a partir da posição da banda de menor energia. O valor de $\Delta_o = 8772 \text{ cm}^{-1}$ encontrado é consistente com o valor reportado por Minkova *et al.*²⁰³ para o hidróxido de níquel (8600 cm^{-1}).

Os espectros na região de UV-Vis e IV-próximo das demais amostras de Ni(OH)_2 são mostrados na Figura 34. Estes espectros foram obtidos utilizando-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 mm e como referência a cubeta vazia, com exceção do espectro do pó de Ni(OH)_2 que foi obtido no modo reflectância. Primeiramente observa-se que na região de 300 a aproximadamente 1300 nm, destacado em azul na Figura 34, as características dos espectros são essencialmente aquelas discutidas nos parágrafos acima, sendo observadas apenas pequenas variações nas posições das bandas.

Na região do infravermelho próximo, entre 1300 a 2500 nm, são observadas várias bandas de absorção, sendo interessante destacar a similaridade dos espectros do sol e do gel centrifugado de Ni(OH)_2 e a significativa diferença destes em relação aos espectros do gel lavado e do pó de Ni(OH)_2 .

A região compreendida entre 780 a 2500 nm (12821 a 4000 cm^{-1}) é geralmente definida como infravermelho próximo (IV-próximo, Near Infrared-NIR). Nesta região de energia do espectro eletromagnético aparecem as bandas harmônicas dos modos vibracionais das moléculas. Além disso, caso harmônicas dos modos vibracionais de alta energia sejam observadas, informações sobre os modos vibracionais de estiramento C-H e O-H podem ser obtidas. Por exemplo, grupamentos metila e hidroxila de alcoóis podem ser identificados pelo aparecimento de bandas nas regiões de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e 3400 a 3200 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 34. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis e IV-próximo das amostras de Ni(OH)_2 .

Para facilitar a interpretação dos espectros na região do infravermelho próximo os espectros dos solventes utilizados no preparo das amostras (glicerina, butanol, água e ainda uma mistura de glicerina e butanol na mesma proporção que estes solventes estão presentes nas amostras, ou seja, 1,34:1, (v/v)), foram registrados nas mesmas condições experimentais. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 35.

Comparando-se os espectros dos solventes, ou misturas de solventes, com os espectros das amostras de Ni(OH)_2 mostrados na Figura 34, podemos verificar que todas as bandas acima de 1300 nm observadas nos espectros do sol e do gel centrifugado, devem-se à presença de glicerina e butanol. Em contraste, no caso do

espectro do gel lavado, as bandas proeminentes em 1452 e 1930 nm são coincidentes com as bandas referentes à água. Além disso, é interessante destacar a ausência das bandas dos solventes orgânicos, o que sugere que o processo de lavagem foi efetivo na remoção dos mesmos. Este resultado corrobora com aqueles obtidos por FTIR e MEV, como será discutido nas seções 3.5.2 e 4.3.3. No caso da amostra em forma de pó, a existência de bandas em 2086 e 2308 nm indica ainda a presença de glicerina e butanol. Porém, a baixa intensidade das bandas quando comparadas com as demais amostras indica que aqueles solventes estão presentes em pequena quantidade.

Figura 35. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis e IV-próximo dos solventes utilizados no preparo das amostras de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

Na Figura 36 são apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras do sol e do gel de Ni(OH)_2 . Pode-se notar que o processo de perda de massa devido à saída de glicerina em torno de 200 °C é o evento principal, precedido pela perda de água entre 40 e 60 °C. O processo de perda de massa relacionado à decomposição do Ni(OH)_2 ocorre em torno de 310 °C, porém quase não pode ser visualizado devido a grande intensidade do processo de perda de massa pela saída de glicerina. Para solucionar este problema, antes da realização dos experimentos de TGA, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico na tentativa de se remover a glicerina e aumentar a resolução dos demais processos. Os resultados serão mostrados a seguir. Tal procedimento foi adotado também para se preparar as amostras utilizadas nos experimentos de voltametria cíclica, como será discutido no item 4.3.4.

Figura 36. Curvas TGA e dTGA de amostras do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 (curvas obtidas em atmosfera de N_2).

As curvas termogravimétricas, juntamente com suas respectivas derivadas, obtidas para amostras do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinadas a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, são mostradas na Figura 37. Três eventos podem ser claramente identificados analisando-se as curvas TGA e dTGA: uma perda de massa por volta de $40\text{ }^\circ\text{C}$, um segundo processo entre 240° e $250\text{ }^\circ\text{C}$ e um terceiro processo em torno de $330\text{ }^\circ\text{C}$. Uma pequena perda de massa ainda é observada acima de $360\text{ }^\circ\text{C}$. Um fato interessante é que mesmo após a calcinação das amostras pode-se observar ainda um processo de perda de massa considerável, com perda de 12 a 20% de massa, em temperaturas tão baixas quanto $40\text{ }^\circ\text{C}$, o que deve estar associado a eliminação de água adsorvida reversivelmente, ou seja, ao entrar em contato com a umidade do ambiente a amostra, mesmo após calcinação, deve adsorver moléculas de água que ficam fracamente ligadas á superfície do material.

Outro aspecto que chama a atenção é a elevação de cerca de $50\text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de saída da glicerina remanescente, provavelmente devido à sua maior interação com o hidróxido de níquel. E, finalmente, vale ressaltar o fato dos processos térmicos associados ao sol serem mais bem definidos que aqueles associados ao gel, demonstrando a maior homogeneidade do primeiro em relação ao segundo material, como esperado. As percentagens de perda de massa bem como as faixas de temperatura em que os eventos foram observados são mostradas na Tabela 5.

Figura 37. Curvas TGA e dTGA de amostras, calcinadas por uma hora a 240 °C, do (a) sol e (b) gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

No caso do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o primeiro processo de perda de massa (Figura 37 (a)) é observado entre 20 e 100 °C com um máximo em aproximadamente 40 °C, correspondente à perda de 21,65% da massa total da amostra. Esse resultado pode ser confirmado na curva dTGA, sendo o processo atribuído à perda de água fracamente ligada ao material.

O segundo processo de perda de massa se estende de 170 a 290 °C, sendo que a perda de massa atinge o máximo na curva dTGA em torno de 248 °C. Este processo é responsável pela perda de cerca de 11,16% da massa total da amostra e deve estar associado à eliminação de glicerina residual presente no material. Logo em seguida, na região entre 290 e 345 °C ocorre o terceiro processo de perda de massa, com máximo na curva dTGA em aproximadamente 323 °C, correspondente à perda de 14,13% da massa total. Este processo está associado à desidratação/desidroxilação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e formação de NiO^{204} e parece continuar em temperaturas mais elevadas,

até cerca de 402 °C, com a eliminação de 4,42% da massa total da amostra. Este último processo deve estar relacionado à degradação da estrutura lamelar com a saída de água remanescente do Ni(OH)_2 , completando assim sua transformação em NiO^{16} .

Tabela 5. Faixa de temperatura, percentagem de perda de massa e número de mols de espécie química perdida conforme as curvas TGA/dTGA do sol e do gel de Ni(OH)_2 .

Sol de Ni(OH)_2			Gel de Ni(OH)_2		
ΔT (°C)	Δm (%)	mmols/espécie	ΔT (°C)	Δm (%)	mmols/espécie
20 a 150°	21,65	0,0245 / água	20 a 130	12,40	0,0156 / água
170 a 290	11,16	0,0024 / glicerina	140 a 300	19,05	0,0047 / Glicerina
290 a 345	14,13	0,0160 / água	300 a 500	24,69	0,0310 / água
345 a 500	4,42	0,0050 / água	--	--	--

Analisando-se a curva TGA obtida para o gel de Ni(OH)_2 (Figura 37 (b)), pode-se observar que primeiro processo de perda de massa entre 20 e 130 °C, com pico na curva dTGA em 42 °C e responsável pela perda de 12,40% da massa total da amostra, em contraste com 21,65% no caso do primeiro processo de perda de massa para o sol.

O segundo processo, observado entre 140 e 300 °C, com máximo em 243 °C e perda de 19,05% da massa da amostra inicial, também foi atribuído a saída de glicerina residual da amostra. Todavia, a percentagem de perda de massa é maior que no sol de Ni(OH)_2 . Analisando-se os dados da Tabela 5 pode-se verificar que a quantidade de água fracamente ligada no gel é um pouco menos que a metade daquela no sol. Por outro lado, a quantidade de glicerina adsorvida é

aproximadamente o dobro, refletindo a diferença entre a estrutura tridimensional do gel com relação ao sol.

O terceiro e último processo de perda de massa, observado para o gel de Ni(OH)_2 , ocorre entre 300 e 500 °C com máximo na curva dTGA em 338 °C e perda de 24,69% da massa total da amostra. Este processo é atribuído a perda de água durante a transformação $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO}$.

Tem sido relatado na literatura que as diferenças estruturais entre α - e β - Ni(OH)_2 levam estes materiais a apresentarem diferentes comportamentos térmicos. A forma β - Ni(OH)_2 , quando bem cristalizada, apresenta um único processo de perda de 15,5% da massa total em torno de 250 °C devido a desidratação/desidroxilação do Ni(OH)_2 e formação de NiO . Já a forma α - Ni(OH)_2 , apresenta dois processos de perda de massa, sendo o primeiro entre 20 e 150 °C devido a saída de água adsorvida e também a água intercalada entre as lamelas do material. O segundo é observado em torno de 200 °C onde ocorre a transformação do hidróxido a óxido de níquel, sendo que o valor teórico de perda total de massa é de 19,4%, porém experimentalmente chega-se a 21,5%⁸⁵.

De acordo com os resultados de análise termogravimétrica obtidos neste trabalho, foi verificado que o Ni(OH)_2 sintetizado apresenta processos de perda de água em duas regiões de temperatura distintas. Porém estes resultados não são suficientes para se inferir qual o tipo de estrutura apresentada pelo material (α ou β), devido à presença de glicerina nas amostras. Mesmo após o tratamento térmico

preliminar aos experimentos de TGA, ainda foi observada a presença de glicerina no material. Dessa forma, a quantidade de água perdida na primeira etapa de perda de massa, pode não ser apenas referente àquela adsorvida no Ni(OH)_2 , uma vez que glicerina é um composto altamente higroscópico.

Por isso para confirmar a presença da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ nas amostras sintetizadas foi necessário a realização de outros experimentos como DRX e MECQ, como será descrito adiante.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE Ni(OH)_2

4.2.1 Ni(OH)_2 Obtido a partir do Gel

Uma amostra do gel de Ni(OH)_2 foi lavada com água desionizada sendo o sólido separado por centrifugação. Este procedimento foi repetido quatro vezes e o material obtido foi seco a temperatura ambiente, formando placas de um sólido verde, que triturado formou um pó verde claro como mostrado anteriormente na Figura 29 (d) e (e).

Este material foi caracterizado por espectroscopia eletrônica de UV-Vis e IV-próximo, FTIR, TGA, DRX e VC e os resultados são apresentados na Figura 38. O difratograma de raios-X do pó de Ni(OH)_2 apresenta um perfil característico de um material com desordem estrutural relativamente elevada (Figura 38 (a)), com picos em $2\theta = 7,06^\circ$ ($d = 12,52 \text{ \AA}$), $2\theta = 34,60^\circ$ ($d = 2,55 \text{ \AA}$) e $2\theta = 60,50^\circ$ ($d = 1,46 \text{ \AA}$), que de

acordo com a literatura podem ser indexados como sendo referentes aos planos (003), (101) e (110) da fase α -Ni(OH)₂^{78,194}.

Figura 38. Caracterização do pó de Ni(OH)₂: (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região de UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA.

No espectro eletrônico na região do UV-Vis do pó de Ni(OH)₂, mostrado na Figura 38 (b), foram observadas as três bandas características do íon Ni(II) em complexos octaédricos, localizadas em 396, 672 e 1131 nm, além de algumas bandas características da glicerina na região do infravermelho próximo (2088 e 23037 nm). A presença de uma pequena quantidade de glicerina pode ser confirmada pelas bandas características desse composto no espectro vibracional na região do infravermelho,

sendo uma intensa em 3383 cm^{-1} devido à deformação axial de OH, bandas em 2924 e 2858 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H e bandas em 1562 , 1420 , 1119 e 1057 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos C-C e deformação angular C-C-H e C-C-O (Figura 38 (c)). Além disso, observa-se uma banda em 408 cm^{-1} que deve estar associada à deformação axial de Ni-O.

A curva termogravimétrica do pó de Ni(OH)_2 (Figura 38 (d)) apresentou um processo de perda de massa em aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de um processo que se estende de 100 a $290\text{ }^\circ\text{C}$ e é responsável pela saída de $11,63\%$ de massa. Logo em seguida ocorre uma perda de massa abrupta, responsável pela saída de 35% de massa, com um máximo em $299,5\text{ }^\circ\text{C}$ o que deve estar associado com a decomposição do hidróxido a óxido de níquel.

É importante notar a significativa diferença entre o perfil das curvas TGA do gel e Ni(OH)_2 não lavado, mostradas na Figura 36 (b) e Figura 37 (b), com o perfil daquela do pó de Ni(OH)_2 , mostrada na Figura 38 (d). No último caso, a perda de massa de massa pouco definida e contínua que ocorre na região de 100 a $290\text{ }^\circ\text{C}$ deve estar associada à saída de glicerina ainda restante na amostra, mesmo após sua lavagem, como sugerido também pelos espectros no IV e IV-próximo. Porém o processo de decomposição do Ni(OH)_2 e formação de NiO é bem mais definido sendo o principal evento de perda de massa, ao contrário do observado nas amostras não tratadas termicamente.

Foram realizados ainda alguns estudos preliminares do comportamento eletroquímico do pó de Ni(OH)_2 . Para realização dos ensaios eletroquímicos foi preparada uma pastilha contendo 25 mg do pó de Ni(OH)_2 , 120 mg de grafite e 350 mg de politetrafluoroetileno (PTFE) em pó. Após ser homogeneizada, a mistura foi transferida para um empastilhador e submetida a uma pressão de 10 libras, por 5 minutos. Uma cola epóxi condutora foi utilizada para estabelecer o contato elétrico entre a pastilha e um fio de cobre, obtendo-se assim o eletrodo de trabalho do pó de Ni(OH)_2 , que foi transferido para um cela eletroquímica com solução de KOH 6,0 mol L^{-1} como eletrólito, e submetido a uma sequência de 200 ciclos de varredura de potencial, a uma velocidade de 20 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o pó de Ni(OH)_2 são mostrados na Figura 39. Foi observado que do primeiro ao quinto ciclo de varredura (Figura 39 (a)), durante a varredura anódica ocorre um aumento de i_{pa} , porém a onda anódica referente ao processo $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ não é bem definida, ao contrário, na varredura inversa uma onda catódica em $E_{pc} = 0,17 \text{ V}$ é observada desde o primeiro ciclo. A onda do processo de oxidação só se torna bem definida a partir do 50º ciclo, em $E_{pa} = 0,29 \text{ V}$. A partir deste ponto, observa-se uma intensificação de i_{pa} e i_{pc} e um deslocamento de E_{pa} para valores mais positivos de potencial. Devido a este último fato, os próximos 100 ciclos de varredura foram obtidos em uma janela de potencial mais ampla, de 0,05 a 0,4 V, para garantir que o processo de oxidação fosse registrado integralmente. Como pode ser observado nos voltamogramas da Figura 39 (b), do 101º ao 200º ciclo ocorre

uma intensificação tanto de i_{pa} quanto de i_{pc} , porém o perfil dos voltamogramas é bastante diferente daquele observado nos estudos de VC dos filmes preparados a partir do sol ou do gel $Ni(OH)_2$, como será mostrado no item 4.3.4, pois os picos de oxidação e redução são alargados e pouco definidos.

Figura 39. Voltamogramas cíclicos do pó de $Ni(OH)_2$ em pastilha de teflon/grafite: (a) 1º ao 100º ciclo na faixa de 0,05 a 0,35V, (b) 101º ao 200º ciclo na faixa de 0,05 a 0,5 V. Eletrólito: KOH 6,0 mol L⁻¹, $v = 20$ mV s⁻¹.

Tal comportamento deve estar associado ao fato de que o eletrodo preparado com o pó de $Ni(OH)_2$ deve oferecer resistência à difusão de eletrólito no interior do material, dificultando a ocorrência dos processos redox. Porém, uma característica interessante mostrada pelos voltamogramas é o aumento contínuo de i_{pico} em função do número de varreduras. Isso pode ser decorrente da mesma suposição feita acima, pois se o material oferece resistência à difusão de eletrólito no interior do eletrodo, novos sítios de $Ni(OH)_2$ só se tornam eletroquimicamente ativos mediante às varreduras sucessivas de potencial. Assim este estudo indica que para a quantidade

de Ni(OH)_2 utilizada no preparo do eletrodo, 200 ciclos de varredura talvez não tenham sido suficientes para se observar um estado de equilíbrio, em que todos os sítios de Ni(OH)_2 fossem ativados.

Dessa forma, fica claro que vários aspectos ainda devem ser explorados para que o comportamento eletroquímico desta amostra seja melhor descrito e entendido. Porém mesmo com estes resultados preliminares, comparando estes resultados com os que serão discutidos na seção 4.3.4 para os filmes de Ni(OH)_2 , foi possível verificar que a preparação de eletrodos diretamente a partir do sol ou do gel de Ni(OH)_2 por *spin-coating* apresenta diversas vantagens, pois além de ser mais fácil, o perfil voltamétrico observado foi condizente com aquele descrito na literatura para a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, o que é bastante animador do ponto de vista de aplicações eletroquímicas. Devido a isso, todo o trabalho foi voltado no sentido de se estudar o comportamento do Ni(OH)_2 nas formas de sol ou gel, sendo que a caracterização dos pós obtidos foi realizada apenas para se ter parâmetros de controle e comparação.

Com o intuito de se remover a glicerina remanescente na amostra discutida acima, foi realizado um tratamento térmico a 240 °C por uma hora. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia de UV-Vis e de infravermelho, TGA e DRX e os resultados são mostrados na Figura 40.

A coloração do sólido mudou de verde claro para verde musgo após o tratamento térmico, como mostrado no detalhe da Figura 40 (b). Neste caso, o difratograma de raios-X (Figura 40 (a)) apresentou um perfil de um material com

ordem estrutural mais elevada que aquele mostrado na Figura 39 (a), com picos de difração em $2\theta = 10,8^\circ$ ($d = 8,2 \text{ \AA}$), $34,26^\circ$ ($d = 2,58 \text{ \AA}$), $42,70^\circ$ ($d = 2,07 \text{ \AA}$) e $60,40^\circ$ ($d = 1,46 \text{ \AA}$). A presença do pico de difração em $2\theta = 10,8^\circ$ indica claramente que o material ainda é constituído de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Comparando-se o valor de distância basal desta amostra ($d_{003} = 8,2 \text{ \AA}$), com aquele da amostra não tratada termicamente ($d_{003} = 12,52 \text{ \AA}$) verificamos que ocorre um decréscimo de cerca de $4,32 \text{ \AA}$, o que pode estar associado a decomposição de espécies aniônicas, como acetato, e moléculas de água presentes na região interlamelar do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Além disso, os demais picos de difração estão em concordância com aqueles descritos na literatura para a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ sendo os picos em $2\theta = 34,26^\circ$, $42,70^\circ$ e $60,40^\circ$ atribuídos aos planos (101), (107) e (110), respectivamente, com base nos valores reportados por Rajamathi *et al.*^{78,194}. Este resultado foi importante para que fosse estabelecida uma condição de tratamento térmico para as amostras, em que grande parte da glicerina fosse removida, mas em que o hidróxido não fosse completamente convertido a óxido de níquel.

Apesar da mudança significativa de cor, causada pelo tratamento térmico da amostra, as bandas de absorção características do íon Ni^{2+} no espectro eletrônico mostrado na Figura 40 (b), sofreram apenas pequenos deslocamentos, sendo observadas em 388, 669 e 1145 nm. O fato de não ter ocorrido surgimento ou desaparecimento de bandas na região do visível sugere, portanto, que a amostra ainda é constituída de Ni(OH)_2 .

Figura 40. Caracterização do pó de Ni(OH)_2 calcinado a 240°C : (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região do UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA.

Por outro lado, é fácil perceber o desaparecimento das bandas relacionadas aos solventes na região do infravermelho próximo. Porém o espectro vibracional na região do infravermelho apresenta uma banda intensa em 3423 cm^{-1} característica de deformação axial do grupamento OH de alcoóis e outra em 2858 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico de grupamentos metila, indicando a presença de glicerina na amostra (Figura 40 (c)). Além disso, as bandas em 1578 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} , que podem ser atribuídas á deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, de grupo

carboxilato, sugerem a presença do ânion acetato na amostra. Aparentemente, os picos no espectro de infravermelho, quando comparados àqueles da amostra não calcinada, parecem ter se tornado apenas mais alargados. Todavia, uma análise mais cuidadosa mostra que as bandas sofreram alguns deslocamentos significativos. Particularmente, a banda atribuída ao estiramento O-H sofreu um deslocamento para regiões de maior energia, de 3383 para 3423 cm^{-1} , provavelmente indicando a presença de grupos OH^- realizando menos ligações de hidrogênio, como esperado com a remoção da maior parte da glicerina adsorvida.

Finalmente, a curva termogravimétrica mostrada na Figura 40 (d), confirma a eliminação da maior parte da glicerina e de solventes voláteis. O perfil da curva termogravimétrica, na região antes do principal evento de perda de massa, difere daquele mostrado na Figura 38 (d) para a amostra não calcinada, no qual se observa uma perda lenta e contínua de massa entre 100 e 300 °C. No caso do termograma da Figura 40 (d), esta região é caracterizada por um patamar com massa praticamente constante em função do aumento da temperatura, indicando que a quantidade de solventes foi reduzida consideravelmente. De fato, apenas 4,7% de perda de massa foram observados até 200 °C, sendo que o processo de desidratação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiO foi responsável por 39,1% de perda de massa. Esse valor é um pouco superior ao esperado teoricamente (19 a 20%), e provavelmente cerca de 10% de perda de massa deve estar relacionado à saída de glicerina, que ainda continua presente na amostra em pequenas quantidades, como sugerem os espectros de infravermelho.

O conjunto de resultados comentado acima foi bastante relevante no desenvolvimento deste trabalho porque primeiramente, no caso das amostras em forma de pó, os processos relacionados ao Ni(OH)_2 puderam ser melhor visualizados. Em segundo lugar, estes resultados nos deram referências para o estabelecimento de condições nas quais fosse possível a preparação de filmes, diretamente a partir do sol ou do gel de Ni(OH)_2 , reduzindo-se ao máximo a quantidade dos solventes sem comprometer a composição do Ni(OH)_2 . De fato este tratamento conferiu propriedades diferenciadas aos filmes e condições favoráveis para a realização de uma série de estudos eletroquímicos, como será descrito a frente.

4.2.2 Ni(OH)_2 Obtido por Precipitação em Solução Aquosa

A fim de comparar os resultados discutidos no item 4.2.1 foi preparada ainda uma amostra de Ni(OH)_2 de acordo com um método tradicional de precipitação do hidróxido em meio aquoso. A 10 mL de uma solução aquosa $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($16,1 \text{ mmol}$ de Ni^{2+}) foram adicionados, lentamente e sob agitação, 10 mL de solução aquosa $4,45 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH ($44,5 \text{ mmol}$). Imediatamente ocorreu a formação de um precipitado de Ni(OH)_2 de coloração verde claro. O sistema reacional foi mantido em agitação por uma hora e após o precipitado foi separado por centrifugação, lavado cinco vezes com água desionizada e duas vezes com acetona. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o sólido foi seco a 80°C por uma hora, de acordo com o procedimento adotado por Gao *et al.*²⁰⁵.

Os resultados de caracterização desta amostra são mostrados na Figura 41. O difratograma de raios-X (Figura 41 (a)) apresentou o perfil típico da fase α -Ni(OH)₂, com picos em $2\theta = 11,54^\circ$ ($d = 7,65 \text{ \AA}$) e $22,2^\circ$ ($d = 3,97 \text{ \AA}$) referentes às reflexões dos planos (003) e (006) respectivamente, sendo que o valor da distância basal de $7,65 \text{ \AA}$ obtido a partir do pico basal (003) está de acordo com os resultados reportados na literatura para α -Ni(OH)₂ com íons NO₃⁻ presentes na região interlamelar⁷⁶. Além disso, os picos largos e assimétricos observados em $2\theta = 33,58^\circ$ ($d = 2,69 \text{ \AA}$) e $39,52^\circ$ ($d = 2,23 \text{ \AA}$), que podem ser atribuídos aos planos (101) e (105), são característicos da estrutura desordenada das lamelas do α -Ni(OH)₂ ao longo do eixo *c*. E finalmente observa-se um pico em $2\theta = 59,52^\circ$ ($d = 1,48 \text{ \AA}$) devido a reflexão do plano 110⁷⁶.

No espectro eletrônico mostrado, na Figura 41 (b), foram observadas as bandas características das transições eletrônicas do íon Ni²⁺, sendo possível notar a similaridade deste espectro com aquele da Figura 38 (b), exceto pela região do infravermelho próximo, que apresenta uma banda em 1960 nm, característica de água.

No espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 41 (c)) pode ser observada uma banda em 3471 cm^{-1} , que indica a presença de grupos hidroxilas em ligação de hidrogênio como esperado para α -Ni(OH)₂, e bandas na região de 1600 a 1300 cm^{-1} devido à íons nitrato adsorvidos. Além disso, as bandas em 663 e 401 cm^{-1} devem estar relacionadas à deformação angular no plano de Ni-O e deformação axial de Ni-O, respectivamente. Assim, comparando-se os espectros IV da Figura 38 e da

Figura 40 com aqueles da Figura 41, nota-se que a maior parte das bandas na região de 1000 a 1700 cm^{-1} eram devido a presença de glicerina e eventualmente de butanol.

Figura 41. Caracterização do pó de Ni(OH)_2 obtido por precipitação em solução aquosa: (a) difratograma de raios-X, (b) espectro eletrônico na região do UV-Vis e IV-próximo, (c) espectro vibracional na região do IV e (d) curvas TGA e dTGA obtidas em atmosfera de ar sintético.

Corroborando com os resultados anteriores, a curva termogravimétrica (Figura 41 (d)) obtida para esta amostra também apresenta um perfil similar àquele reportado para a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, mas significativamente diferente daquele observado para os pós de Ni(OH)_2 comentados anteriormente. Até 100 $^{\circ}\text{C}$ foi observado um processo de perda de massa associado à saída de água adsorvida no

sólido e entre 200 e 500 °C foram observados duas etapas de perda de massa, sendo a primeira com máximo na curva dTGA em 266 °C, que deve estar associada a saída de moléculas de água intercaladas na matriz de Ni(OH)_2 . A segunda, com um máximo na curva dTGA em 407 °C, deve ser referente ao processo de desidroxilação do Ni(OH)_2 e formação de NiO . A perda total de massa envolvida neste processo é de aproximadamente 20,34%, próximo do valor teórico esperado para a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ que é de 19,4%⁸⁵.

Este comportamento térmico é significativamente diferente daqueles observados para os pós de Ni(OH)_2 comentados anteriormente e mostrados na Figura 38 e na Figura 40, principalmente no que diz respeito à perda de massa total. A presença de glicerina certamente foi responsável pela grande perda de massa observada nas curvas termogravimétricas daquelas amostras.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE Ni(OH)_2

A melhor estratégia encontrada para o estudo das amostras do sol e do gel de Ni(OH)_2 , por espectroscopia vibracional no IV, DRX, MEV e principalmente pelas técnicas eletroquímicas, foi a preparação de filmes destas amostras sobre vidro/FTO ou substrato recoberto com platina. Os resultados obtidos com cada técnica de caracterização empregada na caracterização dos filmes serão discutidos separadamente na seqüência.

4.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Após cada etapa de preparação dos filmes de Ni(OH)_2 foram obtidos espectros na região do infravermelho utilizando-se um equipamento com módulo de microscopia infravermelho, que permite a visualização da amostra com um aumento de até 50 vezes, com isto foi possível realizar uma “varredura” dos filme e obter os espectros nas regiões de interesse. Foram escolhidas 4 regiões como ilustrado no detalhe da Figura 42, na qual são mostrados também os espectros de infravermelho obtidos para um filme do sol de Ni(OH)_2 logo após sua deposição. Foi notado que a intensidade das bandas aumenta da região 1 para a 4, indicando que existe um acúmulo de amostra na região próxima da borda inferior do substrato. Isso provavelmente ocorre em função de uma inclinação ou escoamento do material depositado durante a preparação do filme, tendo-se em vista que a amostra contém um alto teor de glicerina, que é um composto de viscosidade relativamente elevada para favorecer a formação de um filme de espessura uniforme pelo método de *spin-coating*.

As bandas observadas nos espectros da Figura 42 podem ser atribuídas essencialmente aos modos de vibração do butanol, da glicerina e dos íons acetato como se segue. As bandas características do grupo funcional álcool provém dos estiramentos O-H e C-O. O grupo hidroxila envolvido em ligações de hidrogênio dá origem a bandas intensas e largas de deformação axial, tipicamente na região de 3550 a 3200 cm^{-1} . Por sua vez, os modos normais de estiramento C-O se acoplam com os

modos de estiramento C-C vizinhos, resultando nos modos de deformação axial assimétrica C-C-O que é observada na faixa de 1260 a 1000 cm^{-1} .

Figura 42. Espectros vibracionais na região do IV obtidos em diferentes regiões do filme do sol de Ni(OH)_2 logo após sua deposição por *spin-coating*.

O modo vibracional de deformação angular no plano C-O-H ocorre entre 1420 e 1330 cm^{-1} . Em alcoóis primários e secundários esta vibração se acopla com a deformação angular simétrica fora do plano de C-C-H gerando duas bandas, uma em 1420 e outra em 1330 cm^{-1} . Além disso, pode aparecer uma banda larga de 769 a 650 cm^{-1} atribuída a deformação angular fora do plano do grupo hidroxila.

O íon carboxilato dá origem a uma banda intensa na faixa de 1650 a 1550 cm^{-1} e outra mais fraca em 1400 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, da ligação C=O. E ainda grupamentos metila ($-\text{CH}_3$) apresentam bandas de estiramento assimétrico em 2962 cm^{-1} e simétrico em 2872 cm^{-1} , enquanto a deformação angular C-C-H é observada na faixa de 1450 a 1375 cm^{-1} .

Sabe-se que os modos vibracionais característicos do Ni(OH)_2 ocorrem em 3650, 540 e 470 cm^{-1} para a fase β e em 3450, 680 e 480 cm^{-1} para a fase α - Ni(OH)_2 , sendo atribuídos a deformação axial de OH, deformação angular no plano de Ni-O e deformação axial de Ni-O respectivamente⁷⁸. Porém os espectros vibracionais obtidos para os filmes tanto do sol e quanto do gel de Ni(OH)_2 , apresentam basicamente as bandas devido aos modos de vibracionais dos solventes, como descrito acima.

O mesmo procedimento adotado para obtenção dos espectros mostrados na Figura 42 foi repetido para os filmes tanto do sol quanto do gel, logo após sua deposição, após 24 horas sob vácuo, após o tratamento térmico a 240° C por 30 minutos e após uma série de 200 ciclos de varreduras sucessivas de potencial em um experimento de voltametria cíclica. Os espectros da região número 4 de um filme do sol em cada uma das condições descritas acima são mostrados na Figura 43 (1) e de um filme do gel, na Figura 43 (2), sendo que no detalhe ao lado dos espectros são mostradas as imagens de microscopia óptica das regiões em que os espectros foram obtidos.

Figura 43. Espectros vibracionais na região do IV de filmes, sobre substrato de platina, do: (1) sol e (2) gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nas seguintes condições: (a) logo após sua preparação por *spin-coating*, (b) após 24 horas sob vácuo, (c) após calcinação a 240°C por 30 minutos e (d) após 200 ciclos de varreduras sucessivas de potencial na faixa de 0,15 a 0,44 V em solução $1,0\text{ mol L}^{-1}$ de KOH, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$.

A partir destes resultados pode ser inferido que inicialmente o hidróxido de níquel se encontra disperso numa matriz de solventes orgânicos, pois os espectros

obtidos logo após a deposição do filme apresentam as bandas características destes, como pode ser observado nos espectros (a) da Figura 43.

Após um período de 24 horas sob vácuo, pode-se observar que ocorreu uma diminuição da intensidade relativa das bandas de $\nu(\text{O-H})$, enquanto as bandas devido ao grupo acetato se tornaram relativamente mais intensas. Este comportamento é compatível com a eliminação da maior parte do butanol presente nas amostras. Os espectros obtidos após o tratamento térmico dos filmes a 240 °C indicam que ocorreu a eliminação quase completa dos solventes, inclusive da glicerina, sendo que as mudanças ocorridas no filme são evidenciadas pelas imagens de microscopia óptica (Figura 43, imagens (c)).

E finalmente, o espectro obtido após as varreduras sucessivas de potencial em solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH, na faixa de 0,15 a 0,44 V e com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, sugere que durante esse processo ocorre a lixiviação dos solventes restantes no filme uma vez que foi notado o desaparecimento quase completo de todas as suas bandas do espectro de infravermelho. Esse fato é confirmado pela imagem de microscopia óptica obtida nesta etapa (Figura 43 (1) e (2) (d)), onde é possível verificar a mudança morfológica do filme e visualizar parte do substrato de platina.

4.3.2 Difração de Raios-X

Como comentado anteriormente, o hidróxido de níquel pode existir em duas formas polimórficas, sendo que elas podem ser diferenciadas por difratometria de

raios-X, uma vez que a fase β -Ni(OH)₂ apresenta $d = 4,6 \text{ \AA}$ e na α -Ni(OH)₂ d corresponde a cerca de $8,0 \text{ \AA}$. Com base nestas informações procuramos investigar as características estruturais das amostras do sol e do gel de Ni(OH)₂.

O difratograma de raios-X obtido para o filme do sol de Ni(OH)₂, apresentado na Figura 44 (a), apresenta picos pouco definidos e de baixa intensidade em $2\theta = 10,53^\circ$ ($d = 8,39 \text{ \AA}$) e $22,3^\circ$ ($d = 3,96 \text{ \AA}$), similarmente o do gel (Figura 44 (b)), exibe picos com em $2\theta = 10,98^\circ$ ($d = 8,046 \text{ \AA}$) e $21,46^\circ$ ($d = 4,11 \text{ \AA}$). Estes podem ser indexados como sendo devido as reflexões aos planos (003) e (006) da forma α -Ni(OH)₂. Devido a sobreposição do pico (006) com o sinal de fundo, é difícil determinar exatamente sua posição. Mesmo assim, pode-se observar que os valores de distância basal d , correspondem às reflexões sucessivas do plano basal, levando em consideração a relação $d_{003} = 2d_{006}$.

Mesmo considerando-se a fraca intensidade do pico (003), o valor de distância basal estimado de $8,1 \text{ \AA}$ está de acordo com os valores reportados na literatura para a estrutura α -Ni(OH)₂, sendo importante lembrar que são encontradas pequenas discordâncias nos valores de distância basal, já que esta estrutura tem um grau de desordem relativamente elevado e podendo ter quantidade variável de moléculas de água e diferentes ânions intercalados (AcO⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻), dependendo do meio em que se encontram⁷⁶.

Figura 44. Difratomogramas de raios-X (a) do filme do sol de Ni(OH)_2 sobre placa de quartzo, (b) do filme do gel de Ni(OH)_2 sobre vidro/FTO e (c) da placa de vidro/FTO.

É interessante ressaltar que materiais quase amorfos apresentam picos alargados e pouco definidos, semelhantes ao perfil observado nos difratogramas da Figura 44. Porém, o alargamento e a diminuição da intensidade dos picos também podem estar relacionados ao tamanho dos nanocristais constituintes da amostra. Nanocristais podem dar origem a um padrão de difração com picos pouco definidos²⁰⁶. Acredita-se que este é o caso das amostras de Ni(OH)_2 preparadas neste trabalho.

O tamanho dos cristais pode ser correlacionado com a largura à meia altura dos picos de difração de raios-X apropriados, utilizando-se a equação de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (23)$$

onde t = tamanho da partícula, λ = comprimento de onda do raios-X utilizado (neste caso K_α do Cu = 1,5406 Å), B = largura do pico de difração à meia altura e θ_B = ângulo de Bragg ($\theta_B = 2\theta/2$)^{157,206}.

Para estimar o tamanho dos cristais das amostras do sol e do gel de Ni(OH)₂, os valores de B foram determinados a partir dos picos de difração (003) após seu ajuste a uma função gaussiana, como mostrado na Figura 45. Substituindo-se os valores de B , $\cos\theta_B$ e λ na equação (23), os valores médios de tamanho de partícula obtidos foram de 5,13 nm e 9,50 nm para o sol e o gel de Ni(OH)₂ respectivamente.

Apesar deste método de cálculo de tamanho de partícula ser bastante aproximado, considerando-se que os picos de difração são pouco definidos, observa-se que os valores obtidos estão de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostradas na Figura 14.

Figura 45. Ajuste dos picos (003) dos difratogramas de raios-X do sol e do gel de Ni(OH)_2 com uma função gaussiana para determinação do parâmetro B.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes preparados a partir do sol e do gel de Ni(OH)_2 sobre substratos de vidro/FTO foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas dispersando-se o sol e o gel sobre o substrato e mantendo-as sob vácuo por vários dias, à temperatura ambiente, com o intuito de remover os solventes (*n*-butanol e glicerina). As micrografias dos filmes preparados nessas condições, visando minimizar a influência sobre a morfologia dos materiais, são mostradas na Figura 46.

Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes sobre vidro/FTO do (a) e (b) sol; (c) e (d) gel de Ni(OH)_2 .

As imagens (a) e (b) são referentes ao filme do sol de Ni(OH)_2 obtidas com magnificação de 5.000 e 100.000 vezes, enquanto as imagens (c) e (d) são referentes ao filme do gel de Ni(OH)_2 nas mesmas condições. Placas de dimensões micrométricas podem ser observadas na Figura 46 (a) e na Figura 46(c), com menor magnificação. Pode ser notado que essas estruturas apresentam uma condutividade menor (mais eletricamente carregados), sendo provavelmente cristais de impurezas presentes nas amostras, particularmente acetato de potássio formado como subproduto durante a preparação do Ni(OH)_2 . Esta hipótese é plausível uma vez que não foi realizado

nenhum processo de purificação das amostras e aquele sal tende a segregar e cristalizar durante o processo de evaporação do solvente. As rachaduras no filme do sol são características do processo de secagem de materiais do tipo sol-gel, como ocorre na superfície de um lago seco.

Nas imagens (b) e (d), obtidas com grau de magnificação de 100.000 vezes, apesar do baixo contraste decorrente da presença de material orgânico nas amostras, pode-se notar que a superfície do FTO está recoberta homogeneamente por um material de aspecto coloidal e nanoparticulado. Isso se torna mais evidente na imagem obtida para o filme do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 46(d)) na qual pode-se notar a presença de partículas ou agregados com tamanho aproximado de 30 nm.

Também foram investigados os efeitos causados na morfologia dos filmes pela ciclagem eletroquímica na faixa de 0,1 a 0,47 V com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, em solução aquosa de KOH 1,0 mol L^{-1} . Assim, são mostradas na Figura 47 as imagens de MEV obtidas após a série de 30 varreduras cíclicas e posterior lavagem dos filmes com água deionizada para remoção do eletrólito e outros contaminantes como glicerina e acetato de potássio. A imagem (a) é referente ao substrato de vidro/FTO limpo, as imagens (b) e (c) são referentes ao filme do sol e as imagens (d) e (e) ao filme do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A diferença na série de imagens para cada filme está apenas no grau de magnificação indicadas na parte inferior das micrografias.

Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de vidro/FTO (a); dos filmes do: (b) e (c) sol; (d) e (f) gel de Ni(OH)_2 , após experimento de voltametria cíclica.

É importante notar que o substrato de FTO é constituído por nanocristais, com forma piramidal, maiores que cerca de 100 nm. Por outro lado, pode ser verificado a partir das imagens de MEV que a superfície destes eletrodos modificados, primeiramente apresenta morfologia diferente daquela do FTO limpo e segundo, não apresenta as estruturas micrométricas vistas nas imagens da Figura 46. Isso é um claro indicativo de que a ciclagem eletroquímica e posterior lavagem removeram o material orgânico presente no filme bem como os constituintes solúveis em meio aquoso. Contudo, são nitidamente visíveis as marcas resultantes do processo de segregação e cristalização do acetato de potássio sobre o filme, que aparecem como linhas mais claras na Figura 47 (b) e na Figura 47 (e). Por outro lado, com o aumento do grau de magnificação, fica evidente que os filmes são constituídos de nanopartículas de Ni(OH)_2 , com tamanho na faixa de 20 a 30 nm. A faixa observada no canto inferior esquerdo da imagem (d) é devida a uma descontinuidade no filme (fissura) gerada no processo de secagem, deixando à mostra o substrato de FTO.

De um modo geral, a morfologia dos filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 são bastante semelhantes, porém verificou-se que o comportamento eletroquímico apresenta diferenças significativas, como será descrito no item 4.3.4.

Tendo-se em vista verificar a influência da temperatura na morfologia e tamanho das partículas de hidróxido de níquel nos filmes obtidos a partir do sol e do gel, foram obtidas também micrografias de amostras tratadas termicamente a 240 °C por 30 e 60 minutos e a 400 °C por duas horas. As temperaturas foram selecionadas

de modo que a primeira (240 °C) se encontrasse acima da temperatura de ebulição da glicerina, mas ainda abaixo da temperatura de decomposição do Ni(OH)_2 e formação do NiO , e a segunda (400 °C) acima da temperatura de decomposição ao óxido.

As micrografias referentes ao filme obtido a partir do sol de Ni(OH)_2 calcinado a 240 °C por 30 minutos são mostradas na Figura 48 (a) e (b). Como esperado as imagens são bem definidas indicando a ausência de glicerina, mas pode-se perceber a presença de um material que envolve as nanopartículas, cuja quantidade vai diminuindo quando se aumenta o tempo de tratamento térmico, de 30 para 60 minutos (Figura 48 (c) e (d)), e principalmente quando as amostras foram calcinadas a 400 °C por duas horas (Figura 50 (a) e (b)). Este material é provavelmente acetato de potássio e glicerina, ou seus produtos de decomposição.

Figura 48. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre substrato de vidro/FTO: (a) e (b) após calcinação a 240 °C por 30 minutos; (c) e (d) após calcinação a 240 °C por 60 minutos.

As micrografias referentes ao filme obtido a partir do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, calcinado a 240 °C por 30 minutos, são mostrados na Figura 49 (a) e (b) e aquelas referente ao filme calcinado por 60 minutos na Figura 49 (c) e (d). Pode ser observado que este filme, quando comparado ao filme do sol, possui menor quantidade de fissuras provocadas pelo processo de dessolvatação/contração com a secagem a 240 °C, provavelmente devido a sua menor espessura, mas ambos apresentaram nanopartículas de tamanho e forma similares. Contudo, após o tratamento térmico a

400 °C por duas horas com provável conversão do hidróxido ao óxido de níquel (Figura 50), em ambas as amostras (filmes do sol e do gel) o tamanho das nanopartículas parece não ter se alterado significativamente, mas ocorreu a formação de muitas fissuras, provavelmente porque a decomposição ocorre com liberação de moléculas de água o que provoca uma contração considerável no volume do material.

Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes do gel de Ni(OH)_2 sobre substrato de vidro/FTO: (a) e (b) após calcinação a 240 °C por 30 minutos; (c) e (d) após calcinação a 240 °C por 60 minutos.

Os resultados de análise termogravimétrica haviam mostrado que somente quando a temperatura é elevada acima de 330 °C o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é convertido a NiO . Além disso, os resultados de voltametria cíclica dos filmes preparados nestas condições evidenciam mudanças no formato dos voltamogramas, na intensidade de i_p e nos valores de ΔE_p , assim durante o tratamento térmico deve ocorrer uma reestruturação do material tornando-o menos poroso, mais cristalino e diminuindo o número de sítios eletroquimicamente ativos.

Figura 50. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus de magnificação, dos filmes calcinados a 400 °C por duas horas do (a) e (b) sol; (c) e (d) gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4.3.4 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem entre o eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a sua superfície. Nesta técnica as informações sobre o analito são obtidas medindo-se a magnitude da corrente elétrica que passa pelo eletrodo de trabalho, ao se aplicar um potencial entre este e um eletrodo auxiliar. Portanto o parâmetro ajustável é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), sendo que o gráfico da corrente em função do potencial é denominado voltamograma²⁰⁷.

A corrente resultante é a soma da corrente faradaica, da corrente capacitiva e devido à resistência da cela (queda ôhmica). A corrente faradaica é resultante das reações de oxirredução das espécies eletroativas em solução, sendo proporcional à concentração e obedecendo a Lei de Faraday. As correntes capacitiva e devido à queda ôhmica também são chamadas de não-faradaicas, não são proporcionais à concentração do analito e não obedecem à Lei de Faraday. A corrente capacitiva é gerada devido ao acúmulo de carga na superfície do eletrodo que é neutralizada pela migração dos íons em solução e formação da dupla camada elétrica.

Dependendo da forma na qual o potencial é aplicado e, por conseguinte, a forma como a corrente é medida, podem ser definidos diferentes técnicas voltamétricas (varredura linear, de pulso diferencial, de onda quadrada, voltametria cíclica, etc).

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais comumente utilizadas para a obtenção de informações termodinâmicas e cinéticas sobre os processos eletroquímicos de um sistema. A importância desta técnica resulta de sua habilidade em fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox em vários meios, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons, além de informações sobre processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em eletrodos quimicamente modificados²⁰⁸.

A voltametria cíclica consiste na varredura linear de potencial, em função do tempo, de um eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução sem agitação. O potencial aplicado, monitorado contra um eletrodo de referência, apresenta a forma de uma onda triangular. Assim, a varredura se inicia em um valor de potencial no qual nenhuma reação ocorre, seguindo até um potencial de inversão e retornando ao potencial inicial. As faixas de potenciais são convenientemente escolhidas de acordo com o sistema em estudo, de modo a se ter linhas-base anódica e/ou catódica bem definidas.

A varredura inicial pode ser no sentido positivo ou negativo. Iniciando-se, por exemplo, a varredura de potencial no sentido negativo (varredura catódica), em um dado potencial (potencial de pico catódico, E_{pc}) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente (corrente de pico catódica, i_{pc}) que é proporcional à concentração da espécie redox. Quando o potencial já tiver atingido um valor em que nenhuma reação de oxidação ocorre, o sentido da varredura de

potencial é invertido até voltar ao valor inicial (varredura anódica). Durante esta etapa, no caso de uma reação reversível, em um dado potencial (potencial de pico anódico, E_{pa}), as espécies que foram reduzidas durante a varredura catódica serão reoxidadas, gerando um pico de corrente (corrente de pico anódica, i_{pa}).

O comportamento eletroquímico de filmes de hidróxido de níquel tem sido bastante estudado através da técnica de voltametria cíclica. Dentre os inúmeros trabalhos encontrados na literatura, destacam-se aqueles tradicionais de MacArthur²⁰⁹, Bode *et al.*²¹⁰ e Barnard *et al.*^{211,212}. Eles demonstraram que as propriedades eletroquímicas do par redox α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH diferem daquelas do par β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH. Além disso, demonstraram que após vários ciclos de carga/descarga, a fase α -Ni(OH)₂ transforma-se em β -Ni(OH)₂ de acordo com um processo denominado envelhecimento.

Tendo-se em vista que o perfil voltamétrico dos dois polimorfos já é bem estabelecido, a técnica de VC vem sendo sistematicamente utilizado para a caracterização eletroquímica de Ni(OH)₂ preparado por diversas rotas.

Embora o perfil voltamétrico dos dois polimorfos seja bem estabelecido, muitos aspectos relacionados aos processos redox do Ni(OH)₂ não são ainda compreendidos completamente. Simplificadamente as reações eletroquímicas envolvem a oxidação do hidróxido, Ni(OH)₂, ao óxido-hidróxido, NiOOH, de acordo com as equações (20) ou (21):

Porém, como ilustrado anteriormente na Figura 16, dois pares redox podem estar envolvidos na reação, $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ ou $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, sendo que tanto os reagentes quanto os produtos são sólidos. Assim, a reação redox ocorre através de mecanismos que não formam intermediários solúveis. Vários mecanismos têm sido propostos para a reação redox do hidróxido de níquel, sendo que a voltametria cíclica, associada às outras técnicas *in situ*, tem sido uma ferramenta importante nestes estudos.

No presente trabalho, o comportamento eletroquímico dos filmes obtidos a partir do sol e do gel de Ni(OH)_2 sobre vidro/FTO, foi investigado através de voltametria cíclica em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), no intervalo de 0 a 0,5 V *vs.* $\text{Ag|AgCl (KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1})$, utilizando-se velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A varredura inicial utilizada foi sempre a anódica.

Foi verificado que o perfil voltamétrico dos filmes de Ni(OH)_2 depende fortemente de suas condições de preparo. Fatores como quantidade de glicerina remanescente, espessura do filme, janela de potencial aplicado e concentração do eletrólito podem afetar significativamente o comportamento eletroquímico dos filmes. Assim todos os resultados que serão apresentados foram obtidos em condições análogas: os filmes foram obtidos por *spin-coating*, deixados em dessecador por 24 horas sob vácuo (0,04 Torr) e retirados apenas no momento de iniciar os experimentos. O processo de deposição do filme e eliminação dos solventes no vácuo

foi realizado apenas uma vez em todos os casos. Para cada filme foram realizadas no mínimo 100 varreduras sucessivas de potencial, com o intuito de verificar seu comportamento e durabilidade ao longo dos processos de oxidação e redução. Além disso, todos os experimentos utilizando voltametria cíclica foram realizados no mínimo em triplicata. Durante a análise dos dados obtidos, os valores de E_{pa} e E_{pc} foram obtidos diretamente dos voltamogramas e os valores de carga elétrica associada aos processos de oxidação e redução foram obtidos pela integração da área das ondas anódicas e catódicas, respectivamente.

O comportamento eletroquímico típico dos filmes de $Ni(OH)_2$ preparados neste trabalho pode ser verificado na Figura 51, onde são mostrados os primeiros quinze VCs sucessivos, de uma série de 100, obtidos para um filme do sol de $Ni(OH)_2$ não tratado termicamente. Tanto os filmes do sol quanto os do gel de $Ni(OH)_2$ apresentaram inicialmente o seguinte comportamento voltamétrico: durante a primeira varredura, que pode ser melhor visualizada no detalhe da Figura 51, foi observado apenas um aumento contínuo da corrente a partir de 0,35 V. No segundo ciclo, um comportamento similar foi observado na varredura anódica, mas a intensidade da corrente mais que dobrou e definiu-se o pico catódico, atribuído ao par Ni^{3+}/Ni^{2+} , em 0,30 V na varredura inversa. A partir do terceiro ciclo, os processos de oxidação e de redução referentes ao par $Ni(OH)_2/NiOOH$ se tornaram mais definidos, tornando-se visível a onda anódica em 0,367 V e a catódica em 0,280 V. No

quarto ciclo, o pico de oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH foi observado em $E_{\text{pa}} = 0,358 \text{ V}$ e o processo inverso em $E_{\text{pc}} = 0,274 \text{ V}$.

Figura 51. Voltamogramas cíclicos típicos de um filme do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma análise geral dos voltamogramas da Figura 51, permite-nos verificar algumas características que foram comuns aos VCs dos filmes do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ estudados neste trabalho: (i) os processos de oxidação e redução se tornam melhor definidos após alguns ciclos de varredura; (ii) as correntes de pico anódica e catódica tornam-se cada vez mais intensas em função do número de varreduras sucessivas até atingirem um valor máximo, e então começam a decair e (iii) o potencial de pico anódico desloca-se para potenciais cada vez mais positivos, enquanto que o potencial de pico catódico permanece praticamente constante, deslocando-se um pouco para o sentido de menores valores. Conseqüentemente,

$\Delta E_{\text{pico}} = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$, torna-se cada vez maior, ou seja, o processo fica mais irreversível a partir de um determinado número de ciclos de oxidação/redução. No caso do filme do sol (Figura 51), ocorre intensificação de i_{pa} e i_{pc} até o 15º ciclo de varredura. A partir deste ciclo, observa-se que as correntes de pico começam a decair e, além disso, do 3º ao 15º ciclo, E_{pa} desloca-se cerca de 25 mV para valores mais positivos de potencial e E_{pc} cerca de 12 mV para valores mais negativos.

O comportamento descrito acima, particularmente o aumento de corrente na varredura anódica durante os primeiros ciclos, poderia estar associado ao processo de evolução de oxigênio molecular (Equação (24)). Esta reação é catalisada pelo Ni(OH)_2 , sendo um dos principais problemas no desenvolvimento de baterias baseadas neste material^{130,213-215}.

Porém, as evidências experimentais acumuladas, principalmente após um número maior de ciclos de varredura, não confirmam essa hipótese. Assim, o comportamento observado pode ser atribuído a processos de difusão envolvendo o eletrólito e espécies solúveis presentes no filme, particularmente acetato de potássio e glicerina. A presença desta espécie é a principal responsável pelo aumento da resistência do filme de Ni(OH)_2 fazendo com que a onda de oxidação a NiOOH seja larga e deslocada anodicamente. Dessa forma, à medida que a glicerina vai sendo removida e íons OH^- penetram no filme, aumenta o número de sítios de Ni(OH)_2 que se tornam eletroquimicamente ativos, fazendo com que a resistência do filme

diminua, a corrente de pico aumente e os processos redox se tornem mais reversíveis, até que seja atingida uma condição de equilíbrio.

Essa hipótese é confirmada pelos voltamogramas obtidos após tratamento o térmico dos filmes a 240 °C por 30 minutos, que apresentam as ondas referentes ao par $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, bem definidas desde a primeira varredura de potencial, como será melhor discutido na seção 4.3.4.1.

Na Figura 52 são mostrados os voltamogramas cíclicos característicos, da série de 100 ciclos, dos filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 não calcinados. Os dados mostrados na Tabela 6, obtidos da análise dos voltamogramas da Figura 52, indicam que para o filme do sol de Ni(OH)_2 , após 100 ciclos de varredura de potencial, a quantidade de carga envolvida no processo de oxidação é apenas 44,9% daquela observada no 15º ciclo. Ou seja, ocorreu um decréscimo de 55,1% na capacidade de carga do filme. No caso do filme do gel, após o 13º ciclo as correntes de pico já começam a decair, e a diminuição na capacidade de carga observada após os 100 ciclos é ainda maior do que no caso do sol, correspondendo a 64,3%.

Além disso, para os dois filmes, tanto E_{pa} quanto E_{pc} deslocam-se para potenciais mais positivos, assim o 100º ciclo é cerca de 10 mV mais reversível que o 15º considerando-se o valor de ΔE_{pico} . Porém isso não é vantajoso, pois o processo redox aproxima-se do processo competitivo OH^-/O_2 , sendo que em condições extremas este processo pode-se tornar mais favorecido do que a reação de oxidação do Ni(OH)_2 , inviabilizando as aplicações dos filmes em dispositivos eletroquímicos.

Figura 52. Voltamogramas cíclicos dos filmes não calcinados do (a) sol e (b) gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 3º ao 100º ciclos consecutivos. Eletrólito: KOH 1,0 mol L^{-1} , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 6. Quantidades de carga, potencial de pico anódico e catódico e ΔE_{pico} obtidos a partir dos VCs da Figura 52.

	Sol não calcinado					Gel não calcinado				
	Q _{pa}	Q _{pc}	ΔE _{pico}	ΔE _{pa}	ΔE _{pc}	Q _{pa}	Q _{pc}	ΔE _{pico}	ΔE _{pa}	ΔE _{pc}
	(mC)		(mV)			(mC)		(mV)		
15º ciclo	4,74	-3,44	161	12	17	3,33	-2,59	153	8	17
100º ciclo	2,61	-1,43	156			1,19	-0,38	144		
Decaimento de carga (%)	55,1	58,5	--			64,3	85,3	--		

Outro aspecto observado durante a realização dos experimentos de voltametria cíclica dos filmes, foi o comportamento eletrocromico característico do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Como ilustrado na Figura 53 (a), inicialmente o filme é transparente, sendo que durante a varredura de potencial no sentido anódico o filme adquire uma coloração marrom escuro logo que a corrente de pico começa a aumentar devido a oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH (Figura 53 (b)). Na varredura catódica, o filme volta a se tornar incolor quando a corrente catódica atinge o valor máximo.

Figura 53. Fotografias mostrando um filme do sol de Ni(OH)_2 sobre eletrodo de vidro/FTO, durante o ensaio de voltametria cíclica: (a) durante a varredura catódica e (b) durante a varredura anódica.

Uma observação cuidadosa da imagem da Figura 53 (a) mostra que restam alguns pontos de coloração marrom sobre a superfície do eletrodo, mesmo após aplicação de potencial suficiente para a redução do filme a Ni(OH)_2 , o que se deve ao fato de alguns sítios terem uma cinética redox muito mais lenta. Além disso, alguns sítios podem se tornar eletroquimicamente inativos em função do aumento do número de ciclos de oxidação/redução. Isso se reflete na diminuição da capacidade de carga do material, pois parte do NiOOH formado durante o processo de oxidação não é reduzido a Ni(OH)_2 e vice-versa, ou seja, ocorre uma perda contínua da quantidade de material eletroquimicamente ativo em função do número de ciclos redox. Este processo, conhecido como “envelhecimento”, é bem conhecido e documentado na literatura. Delahaye-Vidal *et al.*⁷⁷ descrevem de forma bastante clara o que ocorre durante esse processo tanto para eletrodos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ como de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. De acordo com os autores, quando a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ permanece em solução de KOH por períodos prolongados, ou é submetida a varreduras de potencial, as

espécies aniônicas presentes na região interlamelar, que podem ser nitratos, sulfatos, carbonatos, etc, dependendo da rota sintética adotada, são trocadas por íons OH^- presentes na solução. Assim a deficiência de íons hidroxila nas lamelas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ da fase α desaparece, levando a diminuição do espaçamento basal, ordenamento das lamelas ao longo do eixo c e conseqüente transformação da estrutura cristalina para a fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, que em comparação com a fase α possui um capacidade de carga/descarga menor.

No caso da fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, os efeitos do processo de envelhecimento são notados principalmente em amostras constituídas de partículas de tamanho reduzido, pois ocorre um aumento do tamanho das partículas por um processo de *Ostwald ripening*. Devido a este fato e a pequena quantidade de água adsorvida, o que é característico da fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, a condutividade bem como a quantidade de carga envolvida nos processos de oxidação/redução diminuem consideravelmente⁷⁷.

A fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ é a mais interessante para o desenvolvimento de aplicações porque apresenta maior reversibilidade e capacidade de carga que o $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e devido a isso inúmeras tentativas vêm sendo realizadas e descritas na literatura no sentido de se estabilizá-la. Na maior parte dos casos, procura-se efetuar modificações isomórficas na sua estrutura cristalina pela inserção de cátions como Cd^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} e Co^{2+} , dentre outros, durante a síntese do material²¹⁶. Neste trabalho, procuramos obter filmes de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ com comportamento eletroquímico mais estável, porém utilizando estratégias bem diferentes. Em particular, tentamos obter o material na

forma de nanopartículas pelo método sol-gel, além de ter sido estudado sua interação/dispersão em matrizes hospedeiras de óxidos lamelares, como será melhor descrito na seção 4.4.

Os resultados de microscopia eletrônica obtidos mostraram que tanto o sol como o gel de Ni(OH)_2 são nanoestruturados. Posteriormente os resultados dos estudos eletroquímicos (VC e MEQC) evidenciaram que os materiais apresentam propriedades eletroquímicas compatíveis com a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, como já sugerido pelos estudos de difração de raios-X. Assim a evolução do comportamento eletroquímico evidenciado pelos voltamogramas da Figura 52, deve estar associado ao processo de transformação de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Por isso, diversos parâmetros, incluindo tempo e temperatura de calcinação, foram controlados durante a preparação dos filmes de modo a se tentar obter um material que apresente maior estabilidade em relação ao envelhecimento e mantenha a capacidade de carga. Os resultados de tais estudos são discutidos abaixo.

4.3.4.1 Estudo de VC dos Filmes Tratados Termicamente a 240 °C

De acordo com os resultados de análise termogravimétrica, a saída de glicerina das amostras de Ni(OH)_2 ocorre em aproximadamente 200 °C, enquanto o processo de conversão do hidróxido a óxido de níquel ocorre na faixa de 320 a 330 °C, como discutido anteriormente. Além disso, os resultados de caracterização dos filmes e dos pós de Ni(OH)_2 apresentados até então, sugerem que o tratamento térmico a 240 °C reduz ao máximo a quantidade de solventes mas preserva o material na forma de

hidróxido. Assim, foi adotada esta temperatura para a realização do tratamento térmico dos filmes e os resultados dos estudos eletroquímicos discutidos nesta seção evidenciam um dos principais aspectos positivos dos materiais obtidos de acordo com essa metodologia.

Na Figura 54 são mostrados os primeiros 10 ciclos consecutivos, de uma série de 200 ciclos, obtidos para um eletrodo modificado com um filme do sol de Ni(OH)_2 calcinado a $240\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos. Ao contrário do que ocorre no caso dos filmes não tratados termicamente, já no primeiro ciclo observa-se uma onda anódica em $E_{\text{pa}} = 0,368\text{ V}$ e uma catódica em $E_{\text{pc}} = 0,278\text{ V}$, referentes ao par $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. O filme deve tornar-se mais compacto devido a calcinação, como evidenciado pelas imagens de MEV. Assim, é esperado que, durante o início da ciclagem eletroquímica, ocorram processos de inserção de eletrólito e acomodação das espécies eletroativas em sua estrutura. Porém a partir do segundo ciclo de varredura a contribuição de processos não faradaicos é diminuída significativamente e a onda referente ao processo de oxidação $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ desloca-se para o sentido de potenciais mais negativos, sendo observada em $E_{\text{pa}} = 0,353\text{ V}$, enquanto o pico catódico ocorre praticamente no mesmo potencial observado no primeiro ciclo.

Figura 54. Voltamogramas cíclicos típicos de um filme do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tratado termicamente a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$.

A partir do terceiro ciclo, pode ser notado que a intensidade das correntes de pico começam a aumentar, as ondas tanto de oxidação como de redução deslocam-se no sentido catódico e a separação entre os potenciais de pico aumenta ligeiramente. Esta tendência fica bem ilustrada quando analisamos o 10º ciclo, que apresenta $E_{pa} = 0,344\text{ V}$, $E_{pc} = 0,263\text{ V}$ e $\Delta E_{pico} = 81\text{ mV}$, enquanto que no segundo ciclo ΔE_{pico} é de 78 mV . Todavia as intensidades de i_{pa} e i_{pc} no 10º ciclo, assim como as quantidades de carga envolvidas aumentaram significativamente em relação às aquelas observadas no segundo ciclo.

É interessante notar que, a partir deste ponto o comportamento eletroquímico dos filmes tratados termicamente difere bastante daquele dos filmes não tratados. Na Figura 55 são mostrados os demais VCs da série de 200 ciclos, obtidos para os filmes do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinados a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

Figura 55. Voltamogramas cíclicos dos filmes, calcinados por 30 minutos a 240 °C, do: (a) sol e (b) gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, durante 200 ciclos consecutivos. Eletrólito: KOH 1,0 mol L^{-1} , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Primeiramente, pode-se perceber que a reversibilidade eletroquímica dos filmes é significativamente melhorada pelo tratamento térmico, como pode ser inferido pelo fato de ΔE_{pico} ter se mantido inferior a 90 mV, mesmo após 200 varreduras sucessivas de potencial (Tabela 7), diferentemente do que foi observado para os filmes comentados anteriormente, nos quais ΔE_{pico} aumentou para cerca de 160 mV. Pode ser verificado também que o pico catódico é mais susceptível ao deslocamento para menores valores de potenciais que o pico anódico para potenciais mais positivos, em função do aumento do número de ciclos redox.

Além disso, as correntes de pico sofreram apenas uma pequena diminuição entre o 100º e o 200º ciclo e capacidade de carga, principalmente do filme do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinado, se manteve mais ou menos constante quando comparamos um voltamograma do início da ciclagem, como o 10º, com o 200º ciclo como pode ser verificado na Tabela 7. Os valores de Q_{pa} e Q_{pc} , obtidos a partir dos voltamogramas

da Figura 55, foram plotados em função do número de ciclos e são mostrados na Figura 57. Pode-se perceber facilmente que a quantidade de carga se mantém praticamente constante ao longo da série de varreduras sucessivas, no caso do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. No caso do gel, até o 25º ciclo ocorre um aumento de carga e após observa-se seu decaimento. Mas, de um modo geral, pode-se dizer que ocorre um aumento na quantidade de carga envolvida nos processos de oxidação/redução quando comparamos os valores dos primeiros ciclos com o do último da série de 200 ciclos redox, como pode ser verificado na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidade de carga, E_{pa} , E_{pc} e ΔE_{pico} determinados a partir dos VCs da Figura 55.

	Sol Calcinado				
	Q _{pa}	Q _{pc}	ΔE _p	ΔE _{pa}	ΔE _{pc}
Ciclo	(x10 ⁻⁴ C)		(mV)		
10 ^º	1,88	-1,05	77	9	4
100 ^º	1,96	-1,12	81		
200 ^º	1,91	-1,16	82		
Q _{p200^º/Q_{p10^º}}	1,02	1,10	--		
	Gel calcinado				
	Q _{pa}	Q _{pc}	ΔE _p	ΔE _{pa}	ΔE _{pc}
Ciclo	(x10 ⁻⁴ C)		(mV)		
10 ^º	5,54	-3,36	76	17	6
100 ^º	6,66	-4,47	90		
200 ^º	6,12	-4,07	99		
Q _{p200^º/Q_{p10^º}}	1,10	1,21	--

Figura 56. Variação dos valores de carga de pico anódica (Q_{pa}) e catódica (Q_{pc}) em função do número de ciclos eletroquímicos, nos filmes do sol e do gel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, calculada a partir dos VCs da Figura 55.

O comportamento voltamétrico descrito acima foi comum a todos os materiais submetidos a tratamento térmico, inclusive variando-se o tempo de tratamento térmico de 10 a 60 minutos, como pode-se verificar nos voltamogramas apresentados na Figura 57. Tais características são altamente significativas e indicativas de que os hidróxidos de níquel nano-estruturados e calcinados têm grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de carga.

Figura 57. Voltamogramas cíclicos dos filmes do sol de Ni(OH)_2 calcinados a 240°C por (a) 10, (b) 15, (c) 25, (d) 30, (e) 40 e (f) 60 minutos. Eletrólito: KOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$, 200 ciclos consecutivos.

Outro aspecto interessante foi verificado analisando-se os voltamogramas cíclicos, obtidos com diferentes de varredura na faixa de 10 a 200 mV s^{-1} , de um

eletrodo de sol de Ni(OH)_2 calcinado a $240\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (Figura 58). Pode-se observar que em função do aumento da velocidade de varredura ocorre um deslocamento das ondas anódica e catódica, para potenciais mais positivos e negativos, respectivamente. Esse é um claro indicativo de que a resistência da cela é considerável ou a transferência de carga do eletrodo para o filme é limitada cineticamente.

Todavia, também verificou-se que a corrente de pico é função linear da raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo que a transferência de elétrons é controlada por difusão. Nesse caso há duas hipóteses possíveis: (i) a velocidade de transferência eletrônica é limitada pela difusão dos íons pelos canais existentes no filme de hidróxido de níquel, ou (ii) é limitada pela condutividade do material. Separar esses dois fatores é difícil, pois os dois processos estão acoplados, de modo que estudos mais aprofundados são necessários para esclarecer esse aspecto.

A espessura dos filmes foi estimada utilizando-se microscopia de força atômica (Figura 59). Nota-se um perfil bastante irregular e com inclinação, mas com uma região bem definida de onde foi removido o filme com a ponta de prova do microscópio. A profundidade, ou seja, mais apropriadamente a espessura foi estimada como sendo igual a cerca de 13 nm.

Figura 58. Voltamogramas cíclicos do filme do sol de Ni(OH)₂, calcinado por 30 minutos a 240 °C, obtidos em diferentes velocidades de varredura. Em detalhe a relação entre $(-i_{pc})$ e $(v)^{1/2}$. Eletrólito: KOH 1,0 mol L⁻¹. Coeficiente linear da reta (R) = 0,999.

Figura 59. Perfil das alturas visando a determinação da espessura média de um filme do sol de Ni(OH)₂. O filme foi retirado da parte central utilizando-se a ponta do microscópio de força atômica.

4.3.4.2 Estudo de VC dos Filmes Tratados Termicamente a 400 °C

Para investigar o comportamento eletroquímico de filmes calcinados a uma temperatura acima daquela em que ocorre a conversão do Ni(OH)₂ a NiO, foram preparados filmes em condições análogas às mencionadas nas seções anteriores,

exceto pelo tratamento térmico que, neste caso foi realizado a 400 °C por 30 minutos. Levando-se em consideração os resultados de TGA, após a calcinação a 400 °C, provavelmente os filmes são formados de óxido de níquel.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para estes filmes são mostrados na Figura 60 e revelam perfis eletroquímicos mais reversíveis que os voltamogramas dos filmes de Ni(OH)₂. Por exemplo, o filme do sol de Ni(OH)₂ calcinado a 400 °C (Figura 60 (a)), apresentou $\Delta E_{\text{pico}} = 58$ e 74 mV no 5° e no 100° ciclo, respectivamente. Valores muito similares foram observados para o filme do gel (Figura 60 (b)), sendo $\Delta E_{\text{pico}} = 60$ e 72 mV no 5° e no 100° ciclo, respectivamente. Todavia, a intensidade de corrente e a capacidade de carga envolvida nos processos redox são muito menores que aquelas dos filmes descritos anteriormente, e diminuem rapidamente em função do número de ciclos redox, atingindo valores inferiores à metade no centésimo ciclo. Dessa forma, do ponto de vista de aplicações, estes filmes não são tão atrativos quantos aqueles tratados a 240 °C.

Figura 60. Voltamogramas cíclicos dos filmes do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 , calcinados por 30 minutos a 400°C ; 100 ciclos consecutivos. Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.5 Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

No estudo de filmes, o conhecimento dos fluxos de carga e de massa através da interface eletrodo/solução é de grande importância para que se possa entender, em nível molecular, a relação entre comportamento eletroquímico, natureza físico-química e estrutura das espécies que participam das reações redox.

Nas ultimas décadas, vários métodos *in situ* têm sido empregados no estudo de interfaces eletroquímicas, entre eles está a Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo (MECQ). Esta tem demonstrado ser uma ferramenta de grande potencialidade no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações de massa, na interface eletrodo/solução, suficientes para serem detectadas¹⁰². A MECQ tem sido utilizada em estudos de deposição e dissolução de metais, adsorção, polímeros condutores, filmes de óxidos e hidróxidos de metais de transição, entre outros sistemas.

A utilização desta técnica juntamente com a técnica de voltametria cíclica, no estudo de filmes de hidróxido de níquel permitiu verificar que as formas α - e β -Ni(OH)₂ apresentam diferentes perfis de variação de massa durante os processos redox¹¹⁴. Tem sido relatado na literatura que a forma α -Ni(OH)₂ apresenta um aumento de massa durante o processo de oxidação, enquanto o processo de redução é acompanhado por uma diminuição de massa. Já a forma β -Ni(OH)₂ apresenta um perfil de variação de massa totalmente oposto, ou seja, durante a oxidação é observada uma diminuição de massa e durante a redução um aumento. Dessa forma, fica claro que o comportamento observado para a forma α -Ni(OH)₂ não pode ser explicado pelas reações normalmente propostas para o processo de oxidação/redução do eletrodo de hidróxido de níquel mostradas nas equações (20) e (21).

De acordo com essas reações, durante a oxidação, íons H⁺ seriam expulsos do filme para se combinar com íons OH⁻ do eletrólito formando H₂O, causando assim uma diminuição de massa. Durante a redução a inserção de íons H⁺ no filme causaria um aumento de massa. Este modelo é condizente apenas com o comportamento observado para a forma β -Ni(OH)₂.

Estudos de MECQ em diversos eletrólitos como, LiOH, NaOH, KOH, RbOH e CsOH mostraram que o aumento de massa durante a oxidação de α -Ni(OH)₂ aumenta à medida que o peso molecular dos cátions hidratados aumenta. Assim o comportamento desta fase pode ser explicado levando-se em consideração a

intercalação/desintercalação de cátions hidratados durante a reação de oxidação/redução, que pode ser equacionada da seguinte forma^{217,218}:

O comportamento contrastante dos filmes de α - e β -Ni(OH)₂ em relação aos perfis de mudança de massa em função do potencial, podem ser explicados considerando-se as distâncias basais daquelas formas isomórficas. Os valores de distância basal do material na forma α -Ni(OH)₂ ($d = 8,6 \text{ \AA}$) e de seu produto de oxidação, λ -NiOOH ($d = 7 \text{ \AA}$), são muito maiores que aqueles do material na forma β -Ni(OH)₂ ($d = 4,6 \text{ \AA}$) e de sua forma oxidada, β -NiOOH. ($d = 4,8 \text{ \AA}$). Assim as distâncias basais de α -Ni(OH)₂ e λ -NiOOH permitem a intercalação e desintercalação de cátions na estrutura do filme durante a oxidação e redução, respectivamente, enquanto que no caso das formas β -Ni(OH)₂ e β -NiOOH é mais plausível apenas o transporte de prótons nos espaços interlamelares²¹⁹.

Tendo em vista que as formas α - e β -Ni(OH)₂ apresentam curvas de variação de massa em função do potencial (voltamassogramas) com perfis característicos, a técnica de MEQC foi empregada neste trabalho com o objetivo de confirmar os resultados de difração de raios-X, que indicaram que o Ni(OH)₂ sintetizado poderia ser α -Ni(OH)₂.

Na Figura 61 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VCs) e os voltamassogramas cíclicos (VMCs) obtidos para os filmes do sol e do gel de Ni(OH)₂.

Nos dois casos, o VC apresenta na varredura anódica um pico de corrente anódica em $E_{pa} = 0,330$ V, potencial no qual o voltamassograma indica a ocorrência de um grande aumento de massa no filme. Na varredura inversa é observado um pico de corrente catódica em $E_{pc} = 0,260$ V e uma diminuição de massa que acompanha o processo de redução. A diferença entre E_{pa} e E_{pc} , ΔE_{pico} , que indica a reversibilidade da reação eletroquímica, foi de aproximadamente 70 mV.

Figura 61. Voltamogramas cíclicos e voltamassogramas cíclicos dos filmes do (a) sol e (b) gel de Ni(OH)_2 . Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Logo o perfil de mudança de massa em função do potencial observado para os filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 é consistente com o perfil dos voltamassogramas relatados na literatura para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Portanto, estes resultados confirmam nossas expectativas de que o material preparado neste trabalho apresenta estrutura do tipo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Este resultado é bastante animador, uma vez que a forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta uma capacidade de carga maior que a forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, e pode ser ciclada reversivelmente à forma $\lambda\text{-NiOOH}$ sem causar deformações mecânicas no material

ativo, sendo de grande interesse para a preparação de eletrodos para baterias de níquel e outros dispositivos eletroquímicos.

Para verificar o comportamento dos filmes após um grande número de ciclos eletroquímicos sucessivos, foram realizadas 100 varreduras cíclicas de potencial na faixa de 0,10 a 0,50 V, registrando-se simultaneamente a variação de massa ocorrida. Os voltamogramas e voltamassogramas obtidos para os filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 são mostrados na Figura 62. Foi escolhido o 5º ciclo para representar o início do estudo, pois nos ciclos anteriores ocorre um processo de ativação dos sítios de Ni(OH)_2 no filme levando a variações bruscas no comportamento voltamétrico. Somente a partir disso, os processos de oxidação e de redução se tornam definidos. Os valores de carga de pico anódica (Q_{pa}) e carga de pico catódica (Q_{pc}) para cada voltamograma da Figura 62 são mostrados na Tabela 8.

Figura 62. Voltamogramas cíclicos dos filmes do: (a) sol e (c) gel de Ni(OH)_2 . Voltamassogramas cíclicos dos filmes do: (b) sol e (d) gel de Ni(OH)_2 . Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 8. Valores de carga de pico anódica e catódica determinados a partir dos voltamogramas da Figura 62.

	Sol de Ni(OH)_2		Gel de Ni(OH)_2	
	5º ciclo	100º ciclo	5º ciclo	100º ciclo
$Q_{pa} \text{ (mC)}$	0,64	0,77	6,67	2,16
$Q_{pc} \text{ (mC)}$	0,55	0,59	6,65	1,54

Pode ser observado que o comportamento voltamétrico é essencialmente aquele discutido no item 4.3.4, ou seja, com a ciclagem sucessiva, os picos de oxidação são

deslocados para valores mais positivos de potencial. No caso do sol de Ni(OH)_2 o valor de ΔE_{pico} passa de 70 mV no 5° ciclo para 100 mV no 100° ciclo; e no caso do gel de Ni(OH)_2 , ΔE_{pico} é de 100 mV no 5° ciclo e de 110 mV no 100° ciclo. Estes valores mostram que a reversibilidade do processo diminui à medida que aumenta o número de ciclos de oxidação/redução. Além disso, pode-se observar que os valores de carga correspondentes a cada pico diminuem drasticamente do 5° para o 100° ciclo no caso do gel de Ni(OH)_2 , mas mantêm-se praticamente constante no caso do sol de Ni(OH)_2 .

Já com relação ao perfil de variação de massa em função do potencial, pode-se notar que inicialmente o perfil dos voltamassogramas é semelhante àquele da forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, com um aumento de massa durante a oxidação e diminuição de massa durante a redução. Porém com o aumento do número de ciclos de oxidação/redução o perfil dos voltamassogramas vai sendo modificado. No caso do sol de Ni(OH)_2 o VMC correspondente ao 100° ciclo apresenta, durante a oxidação, uma pequena diminuição de massa, seguida de um aumento de massa, enquanto a redução é acompanhada de um aumento, seguido de uma diminuição de massa. Para o gel de Ni(OH)_2 o perfil do 100° voltamassograma é similar àquele relatado na literatura para a forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, apresentando uma diminuição de massa durante o processo de oxidação e um aumento de massa durante a redução. Estes resultados são consistentes com o processo típico de “envelhecimento” da forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ relatado na literatura²¹⁹, no qual ocorre a transformação do par $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\lambda\text{-NiOOH}$ para β -

$\text{Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$, acompanhado de uma diminuição da capacidade de carga do sistema. Porém, deve-se ressaltar que mesmo após 100 ciclos de oxidação e redução o perfil do voltamassograma do sol de Ni(OH)_2 ainda não corresponde ao VMC típico da forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Aparentemente, a transformação $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$ está longe do final, mesmo após 100 ciclos no caso deste material.

Kim *et al.*²¹⁹ realizaram um estudo utilizando MEQC e dando ênfase a este processo de transformação num filme de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ preparado pelo método convencional de deposição galvanostática, aplicando-se uma corrente catódica de 0,1 mA cm⁻² ao eletrodo de trabalho em uma solução 0,1 M de $\text{Ni(NO}_3)_2$. Os autores observaram que após 60 ciclos de oxidação/redução os voltamogramas e voltamassogramas obtidos apresentaram os perfis característicos da forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Comparando estes resultados com os resultados obtidos no presente trabalho, verifica-se que o material sintetizado pela rota sol-gel permanece na forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ por um número maior de ciclos eletroquímicos. Além disso, a preparação tanto do material quanto dos filmes é bastante simples e relativamente de baixo custo, tornando-o muito interessante para aplicações em dispositivos eletroquímicos.

As diferenças de comportamento dos filmes do sol e do gel de Ni(OH)_2 , observadas no estudo de MECQ ainda não foram totalmente esclarecidas. O principal motivo para tal discordância deve ter origem no tipo de arranjo e estrutura do material nas formas sol e gel.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS ARGILA/Ni(OH)₂

O Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP (LQSN), vem a alguns anos estudando as propriedades e aplicações de nanomateriais híbridos obtidos pela interação de compostos inorgânicos como géis de V₂O₅^{220,221} e nanopartículas de ouro²³, com matrizes lamelares inorgânicas como argila bentonita e HDL's. Em especial, no que se refere ao Ni(OH)₂, foi recentemente preparado e caracterizado um nanocompósito, denominado BNi, pela combinação do sol de Ni(OH)₂ com uma suspensão aquosa de argila bentonita²²². Os resultados foram bastante interessantes mostrando que o BNi reúne as propriedades morfológicas e de intercalação da argila com as propriedades condutoras e eletroquímicas do Ni(OH)₂, num único material. Além disso, a interação entre os materiais de partida parece favorecer a estabilização da fase α -Ni(OH)₂ (ver Anexo B).

Assim, tendo em vista o citado acima e o fato de que este tipo de estratégia tem sido pouco explorada buscando a estabilização da fase α -Ni(OH)₂, no presente trabalho foram preparados dois nanocompósitos: hectorita/Ni(OH)₂ e Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂. O primeiro foi obtido pela interação do sol de Ni(OH)₂ com uma suspensão aquosa de uma argila sintética similar à hectorita natural (Laponita RD de fórmula Na⁺_{0,7}[(Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3})O₂₀(OH)₄]^{-0,7}); e o segundo com uma suspensão de um hidróxido duplo lamelar (de fórmula [Mg_{4,2}Al₂(OH)_{10,4}](CO₃)_{0,5}·3,7H₂O), similar à hidrotalcita. A caracterização destes materiais por técnicas de difração de raios-X,

análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e microbalança eletroquímica a cristal de quartzo é descrita na sequência.

4.4.1 Difração de Raios-X

4.4.1.1 Compósito Hectorita/Ni(OH)₂

Na Figura 63 são mostrados os difratogramas de raios-X da argila hectorita pura na forma de pó, de um filme do compósito hectorita/Ni(OH)₂ sobre vidro/FTO e do substrato. O padrão observado na Figura 63 (a) concorda com aquele reportado na literatura para a hectorita sódica sintética (Laponita RD)²²³, exibindo um pico em $2\theta = 6,02^\circ$, referente à reflexão atribuída ao plano (001), a partir do qual pode-se calcular o valor do espaçamento basal, $d_{001} = 14,70 \text{ \AA}$, típico deste material²²⁴⁻²²⁶. De acordo com Carrado *et al.*²²⁶ e Yamada *et al.*²²³, o pico observado em $2\theta = 19,88^\circ$ pode ser atribuído aos planos (110) ou (020) e os demais picos em $2\theta = 35,38^\circ$ e $60,98^\circ$, aos planos (130) e (060), respectivamente (Tabela 9).

No difratograma de raios-X do filme do material híbrido hectorita/Ni(OH)₂ (Figura 63 (b)), pode-se observar além de alguns picos finos referentes ao suporte de vidro/FTO, um ombro em torno de $2\theta = 6,0^\circ$, indicando que uma pequena fração da argila não foi convertida no compósito. Porém o fato mais intrigante é a presença do pico basal (001), com um formato alargado, em $2\theta = 9,76^\circ$, sendo que o valor de distância basal calculada a partir da posição deste pico, $d_{001} = 9,09 \text{ \AA}$, é menor que aquele característico da hectorita pura. Além disso, são observados picos alargados

em $2\theta = 15,48^\circ$ ($d = 5,70 \text{ \AA}$) e $28,94^\circ$ ($d = 3,05 \text{ \AA}$), que aparentemente não coincidem com os demais picos da hectorita, mas correspondem aproximadamente a uma relação de duas e três vezes, respectivamente, o valor da distância basal. Assim uma possível atribuição para tais picos seria as reflexões dos planos basais (002) e (003).

Figura 63. Difrátogramas de raios-X do: (a) pó da argila hectorita pura, (b) filme do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 sobre vidro/FTO, (c) substrato de vidro/FTO.

Picos de difração referentes ao hidróxido de níquel não são observados, possivelmente pelo fato da intensidade ser muito menor que os da hectorita. De fato, os sinais de DRX do sol de Ni(OH)_2 são muito pouco intensos, ficando próximo do limite de detecção equipamento (Figura 44).

Tabela 9. Valores de ângulo 2θ e distância interplanar (d_{hkl}) observados para hectorita sintética e para o nanocompósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Hectorita			Hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$		
2θ	d (Å)	hkl	2θ	d (Å)	hkl
6,02	14,70	(001)	9,72	9,09	(001)
19,88	4,44	(110) ou (020)	15,48	5,70	(002)
28,12	3,14	--	28,94	3,05	(003)
35,38	2,49	(130)	--	--	--
53,34	1,65	--	--	--	--
60,98	1,45	(060)	--	--	--

De acordo com a literatura¹⁸¹ e ilustrado na introdução, três casos extremos podem ocorrer quando um argilomineral é utilizado com matriz na preparação de materiais híbridos: pode ocorrer a formação de um microcompósito, de um nanocompósito intercalado ou de um nanocompósito esfoliado. Nos dois primeiros casos, os grânulos mantêm a estrutura cristalina, mas o espaçamento basal tende a aumentar com a intercalação. Assim, podem ser facilmente caracterizados pelo formato e posição dos picos de difração de raios-X. Por outro lado, os nanocompósitos esfoliados apresentam grau de cristalinidade muito baixa e são caracterizados pelo fato dos picos de difração serem muito largos e pouco intensos. Logo, o método de difração de raios-X é bastante conveniente para verificar em qual das classes esses materiais se enquadram.

Quatro possibilidades de interação entre a hectorita e o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ podem ser considerados na formação do material híbrido hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$: (i) ocorrência de intercalação de íons Ni^{2+} nos espaços interlamelares da hectorita; (ii) ocorrência de intercalação de glicerina; (iii) a formação de um microcompósito onde os

nanopartículas de Ni(OH)_2 se encontram adsorvidos externamente às partículas da argila e (iv) formação de um nanocompósito esfoliado no qual as nanopartículas de Ni(OH)_2 estão adsorvidas à superfície das lamelas da argila hectorita.

Porém, os dados referentes ao material híbrido hectorita/ Ni(OH)_2 mostrados acima parecem, a princípio, não corresponder a nenhum destes casos, pois pelo fato da distância basal ser menor no híbrido que na argila precursora, a ocorrência de intercalação de espécies, em especial as nanopartículas de Ni(OH)_2 , pode ser desconsiderada. A formação de um microcompósito também parece não ser plausível, uma vez que o pico (001) da hectorita sofre um deslocamento. De acordo com o trabalho de Porter *et al.*²²⁷, hectorita contendo íons Cu^{2+} e Fe^{3+} intercalados apresenta valores de espaçamento basal de 12,6 e 15,5 Å respectivamente. Assim, caso íons Ni^{2+} estivessem intercalados entre as lamelas da matriz hospedeira são esperados valores de d intermediários àqueles valores, uma vez que o raio iônico do íon Ni^{2+} (0,78 Å) é intermediário entre aquele do Cu^{2+} (0,72 Å) e do Fe^{3+} (0,82 Å), o que não deve ter ocorrido uma vez que o valor de d observado foi de 9,09 Å. Por outro lado a intercalação de moléculas de glicerina também é improvável, pois de acordo com a literatura²²³, a intercalação de etileno glicol, uma molécula menor que a glicerina, expande a distância basal da hectorita para 17 Å.

Neste ponto é conveniente lembrar primeiramente que a distância basal nesses materiais depende da umidade relativa, como reportado por Guérente *et al.*²²⁸ e Blanton *et al.*²²⁹, e que quando dispersa em água, em concentrações baixas, como a

utilizada neste trabalho (1%, m/v), a hectorita forma uma suspensão coloidal totalmente transparente do tipo sol. Em condições em que a força iônica do meio é elevada (na presença de eletrólitos), a suspensão de hectorita forma uma estrutura conhecida como “castelo de cartas”^{230,231}. Nessa estrutura as partículas cristalinas, com formato de discos, interagem umas com as outras e mantêm-se unidas por forças eletrostáticas numa disposição em que as faces (com carga negativa) de uma partícula são atraídas pelas bordas (carregadas positivamente) de outras, como ilustrado na Figura 64.

Figura 64. Representação esquemática do processo de formação de um sol e da estrutura do tipo “castelo de cartas” por partículas de hectorita em água. Extraído das referências 230 e 231.

Assim sugere-se que inicialmente, quando dissolvida apenas em água, a argila apresente uma estrutura do tipo “castelo de cartas” e após a adição do sol de Ni(OH)₂ a alteração do pH e da composição do meio (pH o sol ~10 em meio de

glicerina e butanol), tenha desfavorecido tal arranjo, levando a uma reorganização das lamelas da hectorita (daí um valor de distância basal diferente do inicial observado para argila) e mantendo as nanopartículas de Ni(OH)_2 adsorvidas nas regiões externas, como se fosse um nanocompósito esfoliado seguido de uma reconstituição.

Estes resultados não são conclusivos, assim talvez estudos de DRX de um filme do gel de hectorita antes da adição do sol de Ni(OH)_2 e/ou do material híbrido hectorita/ Ni(OH)_2 na forma de pó, assim como imagens de TEM possam ajudar a esclarecer esta questão.

4.4.1.2 Compósito $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita (HTs), constituem uma classe de materiais lamelares que têm sido bastante empregados como matrizes inorgânicas na área de química de intercalação^{232,233}. Especificamente no que diz respeito à imobilização de nanopartículas de níquel metálico em matrizes de HDL, destacam-se os trabalhos de Gerardin *et al.*²³⁴ e Tsyganok *et al.*²³⁴, nos quais colóides de íons níquel parcialmente hidroxilados ou complexados com EDTA (ácido etilenodiamino tetraacetato), foram inicialmente intercalados em Mg/Al-HDLs e em seguida reduzidos, levando à formação de um HDL intercalado com nanopartículas metálicas de Ni. Também foi reportada a síntese de HDLs de Ni/Al e Ni/Fe com a incorporação de íons Ni^{2+} nas camadas octaédricas, originando assim, materiais lamelares com

propriedades condutoras¹⁶². Logo, podem ser utilizados para a preparação de eletrodos modificados apresentando propriedades eletroquímicas semelhantes à da forma α -Ni(OH)₂.

Entretanto, estudos buscando a estabilização da forma α -Ni(OH)₂ pela sustentação deste material em uma matriz do tipo HDL são mais raros na literatura. Dessa forma neste trabalho foi explorada a interação direta do sol de Ni(OH)₂ nanoparticulado com um HDL de Mg/Al contendo íons carbonato na região interlamelar, de fórmula [Mg_{4,2}Al(OH)_{10,4}](CO₃)_{0,5}·3,7H₂O¹⁹² e similar a hidrotalcita, um mineral de composição [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O²³⁵.

Os difratogramas de raios-X do pó do Mg₄Al-CO₃ e do filme do compósito Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂ são mostrados na Figura 65, os valores dos parâmetros obtidos da análise dos difratogramas são mostrados na Tabela 10.

O DRX da Figura 65 (a) é coincidente com aquele reportado por Barbosa *et al.*¹⁹² para o [Mg_{4,2}Al(OH)_{10,4}](CO₃)_{0,5}·3,7H₂O, logo os picos observados em $2\theta = 11,27^\circ$ e $22,48^\circ$ podem ser atribuídos às reflexões basais (003) e (006), respectivamente. O espaçamento basal calculado a partir do pico (003), $d_{003} = 7,90 \text{ \AA}$, também está de acordo com o reportado na literatura para o HDL intercalado com íons CO₃²⁻.

Pode ser observado que o difratograma do material híbrido Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂ (Figura 65 (b)), apresenta várias diferenças quando comparado ao da matriz inorgânica pura. Primeiramente, a presença dos picos pouco intensos e alargados em $2\theta = 7,21^\circ$; $13,68^\circ$ e $20,65^\circ$, sugere que este material possui um menor

grau de cristalinidade do que o HDL puro. Porém um dos motivos da baixa intensidade dos picos de difração pode estar relacionado também com a espessura dos filmes preparados, pois os picos do substrato FTO aparecem intensos e bem definidos, assim talvez fosse necessária a preparação de filmes mais espessos para a obtenção de difratogramas com melhor definição.

Figura 65. Difratogramas de raios-X do: (a) pó de Mg₄Al-CO₃ puro, (b) filme do compósito Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂ sobre vidro/FTO, (c) substrato de vidro/FTO.

Em segundo lugar, os picos referentes às reflexões originadas pela estrutura interna das lamelas do HDL, não são observados na região acima de 34° 2θ, sendo observados apenas picos devido ao substrato. Os três picos observados em baixos valores de ângulo 2θ podem ser atribuídos às reflexões basais (003), (006) e (009) do

Mg₄Al-CO₃ uma vez que $d_{003} \approx 2d_{006} \approx 3d_{009}$. O fato mais interessante é que estes picos apresentam-se deslocados para região de baixos valores ângulo 2θ , indicando a ocorrência de aumento do espaçamento basal pela intercalação de espécies entre as lamelas (Tabela 10).

Tabela 10. Valores de ângulo 2θ , distância interplanar (d_{hkl}) e índices de Miller hkl observados para o HDL Mg₄Al-CO₃ e para o compósito Mg₄Al-CO₃/Ni(OH)₂.

Mg ₄ Al-CO ₃			Mg ₄ Al-CO ₃ /Ni(OH) ₂		
2θ	d (Å)	hkl	2θ	d (Å)	hkl
11,17	7,91	(003)	7,21	12,26	(003)
22,48	3,93	(006)	13,68	6,45	(006)
34,38	2,57	(012)	20,65	4,27	(009)
38,68	2,28	(015)	34,77	2,54	--
45,66	1,93	(018)	--	--	--
60,12	1,47	(110)	--	--	--
64,98	1,36	(113)	--	--	--

De acordo com os resultados obtidos por Constantino *et al.*¹⁸⁶, hidróxidos duplos lamelares de Mg/Al intercalados com íons hidroxila apresentam $d_{003} = 7,6$ Å. Por outro lado, no estudo realizado por Gerardin *et al.*²³⁴ foi observado que a intercalação de clusters aniônicos de níquel (íons níquel parcialmente hidroxilados estabilizados por citrato) em um HDL semelhante, com $d_{003} = 8,80$ Å, leva à formação de um material com $d_{003} = 10,09$ Å. Hansen *et al.*²³⁶ reportaram a intercalação de glicerina em um composto do tipo hidrotalcita de fórmula [Mg_{5,70}Al_{2,27}(OH)₁₆](CO₃)_{1,11} e com $d_{003} = 7,76$ Å. Os autores verificaram que realizando um tratamento com glicerina em estado líquido e gasoso, o espaçamento basal foi aumentado para 9,7 Å e 14,4 Å, respectivamente.

Com base nestas informações e analisando-se o valor de espaçamento basal apresentado pelo material híbrido $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$, $d_{003} = 12,26 \text{ \AA}$, pode-se sugerir que uma possível explicação para o aumento do espaçamento basal do HDL após sua interação com o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, seja a ocorrência de intercalação de moléculas de glicerina, já que o valor de d_{003} observado é intermediário entre aqueles observados no estudo de Hansen *et al.*²³⁶, comentado acima. Portanto, supõe-se que o material híbrido seja formado por uma estrutura na qual moléculas de glicerina estão intercaladas na região interlamelar do HDL e as nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ encontram-se adsorvidas sobre a superfície externa dos grãos ou tectóides.

4.4.2 Análise Termogravimétrica

4.4.2.1 Compósito Hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Como já comentado na parte experimental (item 3.3), os compósitos argila/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram preparados a partir da interação de um dado volume de uma suspensão aquosa das argilas com um volume equivalente de sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Como o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ encontra-se em meio orgânico e as suspensões das argilas em meio aquoso, para efeito de comparação do comportamento térmico das fases precursoras e dos compósitos obtidos, foi preparada uma amostra do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diluído apenas em água, numa proporção idêntica àquela do sol nos compósitos (1:1, v/v). Desta forma, foi possível comparar o efeito da interação não apenas das matrizes

hospedeiras inorgânicas, mas também da água, no comportamento térmico do Ni(OH)_2 .

As curvas termogravimétricas, juntamente com suas respectivas derivadas, obtidas para o pó de hectorita e para as amostras previamente calcinadas a 240 °C por uma hora, do sol de Ni(OH)_2 diluído em água e do compósito hectorita / Ni(OH)_2 , são mostradas na Figura 66. Os valores de perda de massa bem como a faixa de temperatura em que os eventos foram observados são mostrados na Tabela 11.

A curva TGA da hectorita pura mostra a ocorrência de um único processo de perda de massa entre 20 e 200 °C, com um máximo na curva dTGA em 50,40 °C e correspondendo a $\Delta m = 11,78\%$ (Figura 66 (a)). De acordo com a literatura, este processo é decorrente da saída de água intercalada entre as lamelas do material^{226,237}.

O perfil da curva termogravimétrica do sol de Ni(OH)_2 , diluído em água e calcinado a 240 °C (Figura 66(b)), difere daquele do sol apenas em meio de glicerina e butanol comentado anteriormente (Figura 36 e Figura 37), pois verificam-se apenas três processos de perda de massa, todos possivelmente associados à eliminação de água. O primeiro ocorre entre 20 e 190 °C, com um máximo na curva dTGA em 47 °C ($\Delta m = 6,07\%$), devido à saída de água fracamente adsorvida no material. Entre 190 e 400 °C ocorrem dois processos de perda de massa, um logo em seguida do outro, com máximos na curva dTGA em 308 e 324 °C, e perda de 29,64% e 8,58 % em massa, respectivamente. Estes processos são atribuídos à saída de água em duas etapas, durante a transformação $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiO}$. É interessante salientar que com a

dispersão do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em água, os solventes orgânicos são eliminados, assim, o resultado da TGA torna-se similar àquele esperado para o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ reportado na literatura ou preparado por um método tradicional de precipitação (Figura 40).

Figura 66. Curvas TGA e dTGA das amostras de (a) hectorita pura, (b) sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lavado e calcinado por uma hora a 240 °C e (c) composto hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinado por uma hora a 240 °C.

Tabela 11. Faixa de temperatura e percentagem de perda de massa dos materiais precursores e do composto hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ conforme as curvas TGA/dTGA da Figura 66.

Hectorita		Sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$		Hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$	
ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)
20 a 200	11,78	20 a 190	6,07	20 a 200	8,05
--	--	190 a 310	29,64	200 a 500	20,42
--	--	310 a 500	8,58	--	--

Por fim, na Figura 66 (c) é mostrada a curva TGA obtida para o compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a qual apresenta dois processos de perda de massa. O primeiro entre 20 e 200 °C, e máximo na curva dTGA centrado em aproximadamente 46 °C, que foi atribuído à saída de água adsorvida no material. Esta etapa corresponde a perda de 8,03 % da massa total da amostra. O segundo evento ocorre entre 200 e 500 °C, com um máximo na curva dTGA em 304 °C e perda de 20,42% da massa total da amostra. Este evento foi atribuído a desidratação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e formação de NiO .

Comparando-se a curva TGA do compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com aquela do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 66 (b)), verifica-se uma pequena diferença entre as temperaturas de decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e no número de etapas envolvidas nesse processo. No compósito observa-se a formação de NiO em uma única etapa e numa temperatura cerca de 5 °C mais baixa que no sol. Estas diferenças sugerem que o material formado a partir da interação entre a matriz hospedeira e o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ não é apenas uma mistura física entre os componentes. Pode-se afirmar que se trata de um material no qual novos arranjos estruturais e interações químicas são estabelecidos, corroborando com as evidências obtidas por difração de raios-X.

4.4.2.2 Compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$

As curvas termogravimétricas obtidas para o pó de $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ e para as amostras, previamente calcinadas a 240 °C por uma hora, do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diluído em água e do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$, são mostradas na Figura 67. Os valores

de perda de massa bem como a faixa de temperatura em que os eventos foram observados são apresentados na Tabela 12.

O perfil da curva TGA obtida para o $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ (Figura 67 (a)), mostra que a sua decomposição térmica ocorre em duas etapas, sendo que a primeira está localizada entre 20 e 240 °C, com um máximo na curva dTGA em 155 °C e perda de 17,50% da massa total da amostra. Este processo, de acordo com a literatura, pode ser atribuído à eliminação de água adsorvida na superfície externa da matriz e de água presente na região interlamelar¹⁵¹.

O segundo processo de perda de massa ocorre entre 240 e 500 °C com um máximo na curva dTGA em 396 °C e perda de 26,10% da massa total de amostra. Nesta faixa de temperatura ocorre a decomposição da matriz devido à perda dos grupos hidroxila e carbonato na forma de água e CO_2 . Estes dois processos são chamados de desidroxilação e descarbonatação, respectivamente. Após esta etapa tem-se uma solução sólida dos óxidos de Mg e Al, que na presença de água e CO_2 regeneram a estrutura e composição original do HDL. Tal fenômeno é conhecido e reportado na literatura como “efeito memória” e pode ser utilizado para troca do ânion interlamelar²³⁸.

O comportamento térmico do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, disperso em água seguido de calcinação, é idêntico àquele comentado anteriormente.

Figura 67. Curvas TGA e dTGA do (a) $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ puro, (b) sol de Ni(OH)_2 lavado e calcinado por uma hora a $240\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ calcinado por uma hora a $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 12. Faixa de temperatura e percentagem de perda de massa dos materiais precursores e do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ conforme as curvas TGA/dTGA da Figura 67.

$\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$		Sol de Ni(OH)_2		$\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$	
$\Delta T\text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta m\text{ (}\%)$	$\Delta T\text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta m\text{ (}\%)$	$\Delta T\text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta m\text{ (}\%)$
20 a 240	17,50	20 a 190	6,07	20 a 200	12,34
240 a 500	26,10	190 a 310	29,64	200 a 314	3,43
--	--	310 a 500	8,58	314 a 500	23,39

A Figura 67 (c), correspondente a curva TGA do material híbrido $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$, mostra que sua decomposição térmica ocorre em três etapas. A

primeira etapa pode ser observada entre 20 e 200 °C, onde 12,34% da massa total da amostra é perdida. Atribuímos este processo a saída de água fracamente adsorvida no material. Entretanto, nota-se uma diferença no comportamento térmico observado para o compósito e os componentes puros. Enquanto o máximo na curva dTGA para aquele processo ocorre em torno de 155 °C para o $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3$ e em 47 °C para o sol diluído em água, no caso do material híbrido $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni(OH)}_2$ o máximo foi encontrado em 74,12 °C. Este comportamento mostra que o tipo de ligação química estabelecida entre as moléculas de água e os demais componentes desta amostra difere daquele observado nas fases separadas.

O segundo evento de perda de massa ocorre entre 200 e 314 °C, e de acordo com a curva dTGA, a velocidade máxima de perda de massa ocorre em 297 °C. Este processo corresponde à saída de 3,43% da massa total da amostra e deve estar associado à decomposição do Ni(OH)_2 e formação de NiO . Outra possibilidade é a saída de glicerina intercalada entre as lamelas do HDL, como sugerem os resultados de difração de raios-X. Este evento fica pouco definido devido ao fato de ser pouco intenso e estar sobreposto ao terceiro processo de perda de massa, que ocorre numa temperatura um pouco maior.

O terceiro processo de perda de massa inicia-se em 314 °C e estende-se até 500 °C com um máximo da curva dTGA em 397 °C, sendo responsável pela saída de 23,30% da massa total. Este processo foi atribuído à desidroxilação e descarbonatação da matriz, em analogia com o comportamento termogravimétrico do HDL puro. Se o

segundo processo de perda de massa estiver associado à saída de glicerina intercalada, a decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ deve ocorrer simultaneamente com o terceiro processo de perda de massa, que é proporcionalmente maior, não permitindo assim distinguir um quarto processo de perda de massa.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de MEV do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ na forma de um filme sobre vidro/FTO são mostradas na Figura 68. Pode-se observar inicialmente que o filme é formado por inúmeros agregados de tamanho micrométrico (Figura 68 (a)), com uma morfologia típica do HDL¹⁸⁹.

Figura 68. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes graus e magnificação, do filme do compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre substrato de vidro/FTO.

Porém, na imagem obtida com um aumento de 10.000 vezes, mostrada Figura 68 (b), pode-se verificar que toda a superfície do substrato é recoberta por um material cuja morfologia lembra uma mistura de pequenas placas com partículas de

formato esférico semelhante a aquelas observadas no filme do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 47(c)). Assim, o material híbrido apresenta uma morfologia que combina aquelas dos materiais de partida.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura de um filme do compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são mostradas na Figura 69. Devido à baixa condutividade do material, mesmo após recobrimento com uma fina camada de ouro, não foram conseguidas imagens com aumentos maiores do que os mostrados nestas imagens. Mesmo assim, pode-se verificar que o filme formado a partir deste material apresenta um aspecto extremamente homogêneo, diferentemente do observado para o compósito com HDL comentado anteriormente.

Figura 69. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes graus de magnificação, do filme do compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre substrato de vidro/FTO.

Na Figura 70 são mostradas as imagens de MEV obtidas do pó do compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Pode-se verificar que o material é bastante homogêneo e formado por blocos com tamanho de dezenas de micrômetros.

Figura 70. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes graus de magnificação, do pó obtido pela calcinação a 240 °C do composto hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Foi utilizada uma fita de cobre condutora como substrato.

4.4.4 Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

Os resultados de microbalança eletroquímica a cristal de quartzo, obtidos simultaneamente com os de voltametria cíclica, para um filme do composto $\text{Mg}_4\text{AlCO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ são mostrados na Figura 71. Nos voltamogramas cíclicos pode-se observar que ocorre um deslocamento de i_{pa} para potenciais mais positivos, além de um aumento dos valores de ΔE_{pico} em função do número de ciclos, sendo que $\Delta E_{pico} = 64 \text{ mV}$ no 5º ciclo e 89 mV no 100º ciclo. Porém, este valor é menor que aquele obtido para o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro nas mesmas condições experimentais, ou seja, o processo de oxidação/redução é mais reversível no caso do composto. Outro fato a ser notado é que, comparando-se a 5ª varredura com a 100ª, as cargas envolvidas nos processos anódico e catódico aumentaram mais de duas vezes (Tabela 13).

Figura 71. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) voltamassogramas cíclicos do filme do composto $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 13. Quantidade de carga envolvida nos processos anódico e catódico dos voltamogramas mostrados na Figura 71.

	$\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$	
	5º ciclo	100º ciclo
$Q_{pa} \text{ (mC)}$	1,26	2,73
$Q_{pc} \text{ (mC)}$	1,43	2,34

No perfil dos voltamassogramas cíclicos, mostrados na Figura 71 (b), também podem ser verificadas diferenças com relação aquele do sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro: nos primeiros ciclos observa-se uma diminuição de massa na varredura anódica, e um aumento na varredura catódica. À medida que o filme passa por vários processos de oxidação e redução esse comportamento é invertido, como pode ser notado no voltamassograma referente a 100ª varredura. Neste caso, observa-se um aumento de massa durante o processo de oxidação e logo que o potencial é invertido, inicia-se uma diminuição de massa na varredura catódica. Esse comportamento é oposto ao

que ocorre no processo de envelhecimento do Ni(OH)_2 , no qual o material é convertido da forma α para a β . Logo, estes resultados sugerem que, inicialmente o material comporta-se como a forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e depois de vários ciclos de oxidação/redução como a $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

Estes foram os primeiros resultados do estudo eletroquímico realizado para o material híbrido. Sendo assim, ainda não são suficientes para assegurar que realmente o Ni(OH)_2 suportado na matriz hospedeira é inicialmente $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ que posteriormente é transformado em $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Alguns parâmetros como a espessura dos filmes formados sobre a superfície do eletrodo, precisam ainda ser melhor investigados, pois deve-se lembrar que este é um dos fatores que podem influenciar nos resultados da técnica de MECQ, sendo que no caso dos compósitos a obtenção de filmes ultrafinos é bastante difícil. Além disso, o efeito da matriz inorgânica sobre o comportamento eletroquímico também não é muito claro, de modo que o comportamento nas varreduras iniciais pode ser devido à difusão do eletrólito para se atingir a condição de equilíbrio dinâmico. E, infelizmente não foram observados picos de difração referentes ao Ni(OH)_2 nos difratogramas de raios-X, que poderiam confirmar a presença de α - ou $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

Os resultados de voltametria cíclica e de microbalança eletroquímica a cristal de quartzo obtidos para o filme do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 são mostrados na Figura 72. Pode-se observar que também ocorre um deslocamento de i_{pa} para valores mais positivos de potencial em função do número de ciclos redox, além de um

aumento de ΔE_{pico} do 5º para o 100º ciclo ($\Delta E_{\text{pico}} = 62 \text{ mV}$ no 5º ciclo e 89 mV no 100º). Porém o valor de ΔE_{pico} neste caso também é menor que aquele observado para o sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro, sugerindo que os processos de oxidação/redução são mais reversíveis nos filmes do compósito. As quantidades de carga envolvidas nos processos anódico e catódico também aumentam sistematicamente em função do número de ciclos redox, analogamente ao que foi observado para o compósito $\text{Mg}_4\text{Al-CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Tabela 14).

Figura 72. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) voltamassogramas cíclicos do filme do compósito hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Eletrólito: $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 14. Quantidade de carga envolvida nos processos anódico e catódico dos voltamogramas mostrados na Figura 72.

	Hectorita/$\text{Ni}(\text{OH})_2$	
	5º ciclo	100º ciclo
Q_{pa} (mC)	0,59	1,14
Q_{pc} (mC)	0,62	1,13

Analisando os voltamassogramas cíclicos obtidos para o material hectorita/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 72 (b)), nota-se que ocorre um aumento de massa durante a oxidação e uma diminuição de massa durante a redução, o que corresponde ao comportamento esperado para a forma $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Assim, aparentemente a interação com a matriz hospedeira leva a uma maior estabilização da forma $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Estes resultados são bastante promissores, porém ainda são necessários novos experimentos para verificar sua reprodutibilidade e também verificar o número máximo de ciclos redox que podem ser realizados mantendo-se o comportamento observado.

5.0 CONCLUSÕES

Hidróxido de níquel nanoparticulado nas formas de pó, sol e gel foram preparados pelo método sol-gel, variando-se as condições de síntese e de processamento posterior. A caracterização dos materiais por métodos espectroscópicos, térmicos, eletroquímicos e de microscopia foi consistente com α -Ni(OH)₂ apresentando uma maior reversibilidade nos processos de oxidação/redução. Provavelmente, essa propriedade se deve a presença de glicerina que continua presente no hidróxido de níquel mesmo após várias etapas de lavagem com água, como sugerido pelos espectros de infravermelho e o comportamento termogravimétrico.

Estudos de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X confirmaram a natureza nanoestruturada dos materiais, que apresentam tamanho médio de partículas da ordem de 5 a 10 nm no sol não tratado termicamente. Todavia, o tamanho das partículas aumenta para cerca de 30-40 nm quando aquecidos a 240 °C, formando filmes homogêneos de Ni(OH)₂. De fato, tanto o sol quanto o gel de Ni(OH)₂ mostraram-se extremamente interessantes para a preparação de eletrodos modificados, tendo-se em vista a facilidade de dispersão e o comportamento eletroquímico superior ao dos materiais análogos relatado na literatura.

Os estudos de microbalança eletroquímica a cristal de quartzo foram fundamentais para a confirmação da presença de α -Ni(OH)₂. No caso de hidróxido

de níquel preparado por técnicas convencionais e/ou isentos de glicerina, ocorre transformação total da forma α - para β -Ni(OH)₂, após menos de 100 ciclos de oxidação/redução. Em contraste, os eletrodos modificados com Ni(OH)₂ preparados pelo método sol-gel tratados termicamente a 240 °C, apresentaram pequena perda da capacidade de carga mesmo após 200 ciclos redox. De fato, esses materiais não apresentaram comportamento característico de β -Ni(OH)₂ mesmo após 200 ciclos, sugerindo que a conversão da forma α - para β -Ni(OH)₂ ocorre muito mais lentamente.

Materiais híbridos foram preparados por meio da interação do sol de Ni(OH)₂ com suspensões de uma argila catiônica (hectorita) e de uma argila aniônica (HDL similar a hidrotalcita); e suas características estruturais foram investigadas por difração de raios-X, indicando a formação de fases distintas daquelas encontradas nas matrizes hospedeiras puras. Estudos de análise termogravimétrica dos compósitos mostraram claramente a presença das fases argila e Ni(OH)₂ nas amostras. Pequenas variações foram observadas nas temperaturas de decomposição, quando comparadas àquelas dos materiais de partida, indicando a existência de interações químicas entre as fases.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram verificar que os filmes preparados a partir do compósito M₄Al-CO₃/Ni(OH)₂ apresentam uma morfologia que se assemelha à combinação daquelas dos materiais de partida. Por

outro lado, filmes extremamente homogêneos do compósito hectorita/ Ni(OH)_2 foram obtidos, não tendo sido possível a identificação das fases precursoras.

O estudo eletroquímico realizado com os filmes dos materiais híbridos, utilizando-se microbalança eletroquímica a cristal de quartzo, sugere que a interação do sol de Ni(OH)_2 com as matrizes hospedeiras inorgânicas leva a uma maior estabilização da forma $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

6.0 PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado tratou sobre hidróxido de níquel, um material clássico e extensivamente estudado devido à sua aplicação em baterias. Apesar disso, aspectos fundamentais do comportamento químico e eletroquímico daquele material ainda não foram totalmente esclarecidos, particularmente quando na escala nanométrica. Assim, mostramos que o método sol-gel em glicerina é adequado para a preparação do material em tamanho nanométrico, mas principalmente que os nanomateriais gerados apresentam propriedades eletroquímicas superiores aos dos materiais gerados por outras rotas sintéticas, contribuindo significativamente no âmbito da química de materiais e da nanociência.

Os resultados obtidos são bastante promissores, pois indicaram ser possível a obtenção de filmes de α -Ni(OH)₂, com comportamento eletroquímico estável e reproduzível. Além disso, pela interação das nanopartículas de Ni(OH)₂ com matrizes lamelares inorgânicas, como a hectorita e um HDL similar a hidrotalcita, foi possível obter nanocompósitos nos quais a fase α -Ni(OH)₂ parece ser mais estabilizado do que na forma pura.

Estudos de caracterização estrutural por técnicas de raios-X de baixo ângulo e espectroscopia raman, além de técnicas “*in situ*” durante ensaios de voltametria cíclica dos eletrodos modificados com filmes de Ni(OH)₂, possivelmente trariam informações relevantes, uma vez que ainda existem aspectos fundamentais deste material que permanecem pouco conhecidos e explicados.

A incorporação de aditivos como cobalto, cádmio e alumínio, usualmente descritos na literatura, pode melhorar ainda mais as propriedades eletroquímicas do Ni(OH)_2 . A princípio, a rota sintética utilizada neste trabalho pode ser muito interessante também neste caso tendo em vista a simplicidade e baixo custo.

Várias aplicações para estes materiais podem ser visualizadas, dentre elas o desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos e dispositivos de armazenamento de carga, em especial do tipo microbaterias. Além disso, a partir do nível de conhecimento obtido até então, sem dúvida uma das aplicações imediatas consiste na utilização dos filmes de Ni(OH)_2 em eletrocatalise e sensores eletroquímicos. Com isto esperamos que este trabalho evolua no sentido do desenvolvimento de aplicações, contribuindo não apenas para a área de nanociência, mas também para a de nanotecnologia.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Zarbin, A. J. G. *Quimica Nova* **2007**, 30, 1469-1479.
- (2) Rubira, A. F.; Zarbin, A. J. G.; Galembeck, F.; Alves, O. L.; Jafelicci, M. *Quimica Nova* **2002**, 25, 75-81.
- (3) Feynman, R. *Engeneering Science* **1960** 23, 22-36.
- (4) Toma, H. E. *O mundo Nanométrico: a nova dimensão do século*; Editora Oficina do Texto: São Paulo, **2004**.
- (5) Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials - Syntesis, Properties & Applications*; Imperial College Press: London, 2004.
- (6) Haverkamp, R. G. *Chemistry in New Zealand* **2005**, 10.
- (7) Guz, A. N.; Rushchitskii, Y. Y. *International Applied Mechanics* **2003**, 39, 1271-1293.
- (8) Khomutov, G. B.; Kislov, V. V.; Antipina, M. N.; Gainutdinov, R. V.; Gubin, S. P.; Obydenov, A. Y.; Pavlov, S. A.; Rakhnyanskaya, A. A.; Sergeev-Cherenkov, A. N.; Soldatov, E. S.; Suyatin, D. B.; Tolstikhina, A. L.; Trifonov, A. S.; Yurova, T. V. *Microelectronic Engineering* **2003**, 69, 373-383.
- (9) Walt, D. R. *Nature Materials* **2002**, 1, 17-18.
- (10) Patzke, G. R.; Krumeich, F.; Nesper, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 2446-2461.
- (11) Leite, E. R.; Weber, I. T.; Longo, E.; Varela, J. A. *Advanced Materials* **2000**, 12, 965-968.
- (12) Hou, Y.; Kondoh, H.; Shimojo, M.; Sako, E. O.; Ozaki, N.; Kogure, T.; Ohta, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4845-4852.
- (13) Stepanov, A. L. *Technical Physics* **2005**, 50, 285-297.
- (14) Yau, B.-S.; Huang, J.-L.; Lu, H.-H.; Sajgalik, P. *Surface and Coatings Technology* **2005**, 194, 119-127.
- (15) Yang, Z.; Huang, Y.; Chen, S.-T.; Zhao, Y.-Q.; Li, H.-L.; Hu, Z.-A. *Journal of Materials Science* **2005**, 40, 1121-1125.
- (16) Romero, J. G. V.; Luengo, C. A.; Huber, J. G.; Rosolen, J. M. *Química Nova* **2002**, 25, 59-61.
- (17) Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. *Quimica Nova* **2003**, 26, 855-862.
- (18) Cortie, M. B. *Gold Bulletin* **2004**, 37, 12-19.

- (19) Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239.
- (20) Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525-532.
- (21) Priyam, A.; Chatterjee, A.; Dasb, S. K.; Saha, A. *ChemComm* **2005**, 4122-4124.
- (22) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854-2860.
- (23) Bonifácio, L. S., Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro: Uma Abordagem Química. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, SP, 2006.
- (24) Zamarion, V. M., Estudos e Aplicações de Ressonância Plasmônica Superficial em Nanosondas SERS. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química -Universidade de São Paulo, SP, 2008.
- (25) Hutchings, G. J.; Haruta, M. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 2-5.
- (26) Toma, H. E.; Bonifácio, L. d. S.; Anaissi, F. J. *Química Nova* **2005**, *28*, 897-900.
- (27) www.ansci.wisc.edu/.../microscopy/colloid.html, acessado em 24/06/2008.
- (28) Barth, J.; Costantini, V. G.; Kern, K. *Nature* **2005**, *437*, 671.
- (29) Chong, K. P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 1501-1506.
- (30) Colton, R. J. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2004**, *22*, 1609-1635.
- (31) Rosei, F. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2004**, *16*, S1373-S1436.
- (32) Baer, D. R.; Burrows, P. E.; El-Azab, A. A. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *47*, 342-356.
- (33) Stan, M. R.; Franzon, P. D.; Goldstein, S. C.; Lach, J. C.; Ziegler, M. M. *Proceedings of the IEEE* **2003**, *91*, 1940-1957.
- (34) Srivastava, D.; Menon, M.; Ajayan, P. M. *Journal of Nanoparticle Research* **2003**, *5*, 395-400.
- (35) Jianrong, C.; Yuqing, M.; Nongyue, H.; Xiaohua, W.; Sijiao, L. *Biotechnology Advances* **2004**, *22*, 505-518.
- (36) Wong, J. S. S.; Sue, H.-J.; Zeng, K.-Y.; Li, R. K. Y.; Mai, Y.-W. *Acta Materialia* **2004**, *52*, 431-443.
- (37) Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A.; Metzger, R. M.; Michel-Beyerle, M. E.; Miller, J. R.; Newton, M. D.; Rolison, D. R.; Sankey, O.; Schanze, K. S.; Yardley, J.; Zhu, X. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668-6697.

- (38) Moghimi, S. M.; Hunter, A. C.; Murray, J. C. *FASEB J.* **2005**, *19*, 311-330.
- (39) Araki, K. *Química Nova* **2007**, *30*, 1484-1490.
- (40) Maynard, A. D. *Nature* **2006**, *444*, 267-269.
- (41) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev* **2005**, *105*, 1025-1102.
- (42) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171-1196.
- (43) Murugavel, R.; Walawalkar, M. G.; Dan, M.; Roesky, H. W.; Rao, C. N. R. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*.
- (44) Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1961-1966.
- (45) Albrecht, M. *Naturwissenschaften* **2007**, *94*, 951-966.
- (46) Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861-1873.
- (47) Horn, D.; Rieger, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4330-4361.
- (48) Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials - Syntesis, Properties & Aplications, Chapter 3: Zero-Dimensional Nanostructure: nanoparticles*; Imperial College Press: London, 2004.
- (49) Leite, E. R.; Giralidi, T. R.; Pontes, F. M.; Longo, E.; Beltrán, A.; Andrés, J. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 1566 - 1568.
- (50) Banfield, J. F.; Welch, S. A.; Zhang, H. Z.; Ebert, T. T.; Penn, R. L. *Science* **2000**, *289*, 751 - 754.
- (51) Huang, F.; Zhang, H. Z.; Banfield, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10470 - 10475.
- (52) Penn, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12707- 12712.
- (53) Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 690 - 696.
- (54) Brinker, J.; Scherer, G. W.; Brinker, C. J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press: San Diego, 1990
- (55) Shaw, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*; Edgard Blucher Ltda.: São paulo, 1975.
- (56) Livage, J.; Beteille, F.; Roux, C.; Chatry, M.; Davidson, P. *Acta Materialia* **1998**, *46*, 743-750.
- (57) Livage, J.; Sanchez, C. *journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145*, 11-19.
- (58) Airoidi, C.; de Farias, R. F. *Química Nova* **2004**, *27*, 84-88.

- (59) Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. *Química Nova* **1995**, 18, 171-180.
- (60) Livage, J. *Solid State Ionics* **1988**, 26, 144-144.
- (61) Livage, J. *New Journal of Chemistry* **2001**, 25, 1-1.
- (62) Sanchez, C.; Ribot, F. *New Journal of Chemistry* **1994**, 18, 1007-1047.
- (63) Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T. *Química Nova* **2002**, 25, 835-841.
- (64) Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Cestari, A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1567-1572.
- (65) Sakka, s. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26, 29-33.
- (66) D. E. Bornside; C. W. Macosko; Scriven, L. E. *Journal of Imaging Technology* **13**, 122-130.
- (67) Hu, C.-C.; Chang, K.-H.; Hsu, T.-Y. *Journal of Electrochemical Society* **2008**, 155, F196-F200.
- (68) Bizeto, M. A.; Cgristino, F. P.; Tavares, M. F. M.; Constantino, V. R. L. *Química Nova* **2006**, 29, 1215-220.
- (69) Oliva, P.; Leonard, J.; Laurent, J.; Delmas, C.; Braconnier, J. J.; Figlarz, M.; Fievet, F.; Guibert, A. d. *Journal of Power Sources* **1982**, 8 229 - 255.
- (70) Dittrich, H.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Garche, J.; Albrecht, S.; Meese-Marktscheffel, J.; Olbrich, A.; Gille, G. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2005**, 220, 306-315.
- (71) Cronan, C. L.; Micale, F. J.; Topic, M.; Leidheiser, H.; Zettlemoyer, A. C.; Popovic, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 55, 546-557.
- (72) Delmas, C.; Tessier, C. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 1439-1443.
- (73) Bantignies, J. L.; Deabate, S.; Righi, A.; Rols, S.; Hermet, P.; Sauvajol, J. L.; Henn, F. J. *Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2193-2201.
- (74) Casas-Cabanas, M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Canales-Vázquez, J.; Palacín, M. R. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16 2925-2939.
- (75) Kim, M.-S.; Hwang, T.-S.; Kim, K.-B. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1537-1543.
- (76) Rajamathi, M.; Kamath, P. V.; Seshadri, R. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 503-506.
- (77) Delahaye-Vidal, A.; Beaudoin, B.; Sac-Epee, N.; Tekaia-Elhsissen, K.; Audemer, A.; Figlarz, M. *Solid State Ionics* **1996**, 84, 239-248.

- (78) Rajamathi, M.; Subbanna, G. N.; Kamath, P. V. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 2293-2296.
- (79) Jeevanandam, P.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Nano Lett.* **2001**, 1, 263-266.
- (80) Ramesh, T. N.; Kamath, P. V. *Journal of Power Sources* **2006**, 156, 655-661.
- (81) Kamath, P. V.; Therese, G. H. A.; Gopalakrishnan, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 128, 38-41.
- (82) Braconnier, J. J.; Delmas, C.; Fouassier, C.; Figlarz, M.; Beaudouin, B.; Hagenmuller, P. *Revue De Chimie Minerale* **1984**, 21, 496-508.
- (83) Faure, C.; Delmas, C.; Fouassier, M. *Journal of Power Sources* **1991**, 35, 279-290.
- (84) McEwen, R. S. J. *Phys. Chem.* **1971**, 75, 1782-1789.
- (85) Torresi, R. M.; Vazquez, M. V.; Gorenstein, A.; Detorresi, S. I. C. *Thin Solid Films* **1993**, 229, 180-186.
- (86) Tessier, C.; Haumesser, P. H.; Bernard, P.; Delmas, C. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 2059-2067.
- (87) Provazi, K.; Giz, M. J.; Dall'Antonia, L. H.; de Torresi, S. I. C. *Journal of Power Sources* **2001**, 102, 224-232.
- (88) Akinc, M.; Jongen, N.; Lemaître, J.; Hofmann, H. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, 18, 1559-1564.
- (89) Jayashree, R. S.; Kamath, P. V. *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, 29, 449-454.
- (90) Ramesh, T.; kamath, V. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, 31, 169-172.
- (91) Micale, F. J.; Topic, M.; Cronan, C. L.; Leidheiser, H.; Zettlemoyer, A. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 55, 540-545.
- (92) Fahim, R. B.; Abu-Shady, A. I. *Journal of Catalysis* **1970**, 17, 10-17.
- (93) Gardes, G. E. E.; Pajonk, G. M.; Teichner, S. J. *Journal of Catalysis* **1974**, 33, 145-148.
- (94) Manandhar, K.; Pletcher, D. *Journal of Applied Electrochemistry* **1979**, 9, 707-713.
- (95) Taniguchi, A.; Fujioka, N.; Ikoma, M.; Ohta, A. *Journal of Power Sources* **2001**, 100, 117-124.
- (96) He, X.; Li, J.; Cheng, H.; Jiang, C.; Wan, C. *Journal of Power Sources* **2005**, 152, 285-290.
- (97) Chen, J.; Bradhurst, D. H.; Dou, S. X.; Liu, H. K. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 3606-3612.

- (98) Chigane, M.; Ishikawa, M. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, 141, 3439-3443.
- (99) Natarajan, C.; Ohkubo, S.; Nogami, G. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 949-953.
- (100) Xu, Y. Z.; Qiu, M. Q.; Qiu, S. C.; Dai, J.; Cao, G. J.; He, H. H.; Wang, J. Y. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1997**, 45, 105-113.
- (101) Miller, L. *Journal of Power Sources* **1987**, 21, 339-342.
- (102) Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Quimica Nova* **2000**, 23, 664-679.
- (103) Palombari, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 546, 23-28.
- (104) Matsumiya, M.; Qiu, F.; Shin, W.; Izu, N.; Murayama, N.; Kanzaki, S. *Thin Solid Films* **2002**, 419, 213-217.
- (105) Hu, Y.; Tolmachev, Y. V.; Scherson, D. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 468, 64-69.
- (106) Gay, I. D. *Journal of Catalysis* **1970**, 17, 245-251.
- (107) Richardson, J. T.; Yiagas, D. I.; Turk, B.; Forster, K.; Twigg, M. V. *Journal of Applied Physics* **1991**, 70, 6977-6982.
- (108) Richardson, J. T.; Milligan, W. O. *Physical Review* **1956**, 102, 1289.
- (109) Xuping, Z.; Guoping, C. *Thin Solid Films* **1997**, 298, 53-56.
- (110) Wruck, D. A.; Dixon, M. A.; Rubin, M.; Bogy, S. N. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1991**, 9, 2170-2173.
- (111) Liu, K. C.; Anderson, M. A. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, 143, 124-130.
- (112) Wu, M. S.; Huang, C. M.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 4007-4016.
- (113) Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. *Electrochimica Acta* **1966**, 11, 1079-1087.
- (114) Wehrens-Dijksma, M.; Notten, P. H. L. *Electrochimica Acta* **2006** 51, 3609-3621.
- (115) Haring, P.; Kotz, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 385, 273-277.
- (116) Kowal, A.; Niewiara, R.; Peronczyk, B.; Haber, J. *Langmuir* **1996**, 12, 2332-2333.
- (117) Corrigan, D. A.; Knight, S. L. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, 136, 613-619.
- (118) Mo, Y.; Hwang, E.; Scherson, D. A. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 37-43.
- (119) Cheek, G. T.; O'Grady, W. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 421, 173-177.

- (120) Wang, Y.; Zhu, Q. S.; Zhang, H. G. *Chemical Communications* **2005**, 5231-5233.
- (121) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271-4302.
- (122) Dell, R. M. *Solid State Ionics* **2000**, 134, 139-158.
- (123) Kim, J.; Manthiram, A. *Nature* **1997**, 390, 265-267.
- (124) Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. *Science* **1997**, 276, 1395-1397.
- (125) Haile, S. M.; Boysen, D. A.; Chisholm, C. R. I.; Merle, R. B. *Nature* **2001**, 410, 910-913.
- (126) Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. *Journal of Power Sources* **2000**, 87, 125-136.
- (127) Pan, J.; Sun, Y.; Wan, P.; Wang, Z.; Liu, X. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 857-862.
- (128) Xiao, L.; Lu, J.; Liu, P.; Zhuang, L.; Yan, J.; Hu, Y.; Mao, B.; Lin, C. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3860-3867.
- (129) Souza, K. P. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2001.
- (130) Wang, X. Y.; Yan, J.; Zhang, Y. S.; Yuan, H. T.; Song, D. Y. *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, 28, 1377-1382.
- (131) Zhitomirsky, I. *Materials Letters* **2004**, 58, 420-424.
- (132) Surca, A.; Orel, B.; Pihlar, B. *Journal of Solid State Electrochemistry* **1998**, 2, 38-49.
- (133) Bernard, M. C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; Bernard, P.; Senyarrich, S. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 2447-2451.
- (134) Watanabe, K.; Kikuoka, T.; Kumagai, N. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, 25, 219-226.
- (135) Zhou, H.; Zhou, Z. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1909-1914.
- (136) Han, X. J.; Xu, P.; Xu, C. Q.; Zhao, L.; Mo, Z. B.; Liu, T. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, 2763-2769.
- (137) Han, X.; Xie, X.; Xu, C.; Zhou, D.; Ma, Y. *Optical Materials* **2003**, 23, 465-470.
- (138) Liu, X.; Yu, L. *Journal of Power Sources* **2004**, 128, 326-330.
- (139) Reisner, D. E.; Salkind, A. J.; Strutt, P. R.; Xiao, T. D. *Journal of Power Sources* **1997**, 65, 231-233.
- (140) Matsui, K.; Kyotani, T.; Tomita, A. *Advanced Materials* **2002**, 14, 1216-1219.

- (141) Cai, F. S.; Zhang, G. Y.; Chen, J.; Gou, X. L.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 4212-4216.
- (142) Yang, D.; Wang, R.; Zhang, J.; Liu, Z. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7531-7533.
- (143) Liang, Z. H.; Zhu, Y. J.; Hu, X. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3488-3491.
- (144) Liang, J.; Li, Y. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 1126-1127.
- (145) Chen, D.; Gao, L. *Chemical Physics Letters* **2005**, 405, 159-164.
- (146) Brinker, J.; Scherer, G. W.; Brinker, C. J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press: San Diego, Apr 1990
- (147) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33-72.
- (148) Estrada, W.; Andersson, A. M.; Granqvist, C. G. *Journal of Applied Physics* **1988**, 64, 3678-3683.
- (149) Streinz, C. C.; Hartman, A. P.; Motupally, S.; Weidner, J. W. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, 142, 1084-1089.
- (150) Faria, I. C.; Kleinke, M.; Gorenstein, A.; Fantini, M. C. A.; Tabacniks, M. H. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, 145, 235-240.
- (151) Surca, A.; Orel, B.; Pihlar, B.; Bukovec, P. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 408, 83-100.
- (152) El Baydi, M.; Tiwari, S. K.; Singh, R. N.; Rehspringer, J.-L.; Chartier, P.; Koenig, J. F.; Poillat, G. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 116, 157-169.
- (153) Serebrennikova, I.; Birss, V. I. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 566-571.
- (154) Lin, C.; Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 28, 133-141.
- (155) Sharma, P. K.; Fantini, M. C. A.; Gorenstein, A. *Solid State Ionics* **1998**, 113-115, 457-463.
- (156) Haddad, P. S.; Brito, G. E. S.; Fantini, M. C. A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, 30, 173-177.
- (157) Park, J.-Y.; Ahn, K.-S.; Nah, Y.-C.; Shim, H.-S.; Sung, Y.-E. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, 31, 323-328.
- (158) Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. *Quimica Nova* **2004**, 27, 798-806.
- (159) Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W. *Polymer-Clay Nanocomposites*; John Wiley & Sons Ltd: England, 2001.
- (160) Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, 1-63.

- (161) Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 4649-4654.
- (162) Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 181, 61-120.
- (163) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18, 259-341.
- (164) Bachand, G. D.; Soong, R. K.; Neves, H. P.; Olkhovets, A.; Craighead, H. G.; Montemagno, C. D. *Nano Lett.* **2001**, 1, 42-44.
- (165) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3227-3235.
- (166) Wypych, F. *Quimica Nova* **2002**, 25, 83-88.
- (167) Oriakhi, C. O. *Journal of Chemical Education* **2000**, 77, 1138-1146.
- (168) Cardin, D. J. *Advanced Materials* **2002**, 14, 553-563.
- (169) Enzel, P.; Bein, T. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6270-6272.
- (170) Castelvetro, V.; De Vita, C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 108-109, 167-185.
- (171) Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research* **1993**, 8, 1179.
- (172) Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, 2289-2294.
- (173) Han, Y.-H.; Taylor, A.; Mantle, M. D.; Knowles, K. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, 313-320.
- (174) Fischer, H. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, 23, 763-772.
- (175) Lee, W.-F.; Fi, Y.-T. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3652-3660.
- (176) Liang, L.; Liu, J.; Gong, X. *Langmuir* **2000**, 16, 9895-9899.
- (177) Pomogailo, A. D. *Inorganic Materials* **2005**, 41, Suppl. 1 S47-S74.
- (178) Vaccari, A. *Applied Clay Science* **1999**, 14, 161-198.
- (179) Fonseca, M. G. d.; Airoidi, C. *Quimica Nova* **2003**, 26, 699-707.
- (180) Coelho, A. C. V.; Santos, P. D. *Quimica Nova* **2007**, 30, 146-152.
- (181) Coelho, A. C. V.; Santos, P. D.; Santos, H. D. *Quimica Nova* **2007**, 30, 1282-1294.
- (182) Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, R. A.; Cavalheiro, C. C. S. *Quimica Nova* **2000**, 23, 818-824.

- (183) SANTOS, P. D. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*; Editora Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1992.
- (184) Aguiar, M. R. M. P. d.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. *Quimica Nova* **2002**, 25, 1145-1154.
- (185) Okada, A.; Usuki, A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1449-1476.
- (186) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 883-892.
- (187) He, J.; Wei, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D. G.; Duan, X. *Structure and Bonding* **2006**, 119, 89-119.
- (188) Tichit, D.; Coq, B. *Cattech* **2003**, 7, 206-217.
- (189) Barbosa, C. A. S.; Ferreira, A. M. D. C.; Constantino, V. R. L. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 94, 1577-1584.
- (190) Pavan, P. C.; Gomes, G. d. A.; Valim, J. B. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21, 659-665.
- (191) Qiu, J.; Villemure, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 395, 159-166.
- (192) Barbosa, C. A. S.; Dias, P. M.; Ferreira, A. M. d. C.; Constantino, V. R. L. *Applied Clay Science* **2005**, 28, 147-158.
- (193) Tower, O. F. *J. Phys. Chem.* **1924**, 28, 176-178.
- (194) Rajamathi, M.; Kamath, P. V. *Journal of Power Sources* **1998**, 70, 118-121.
- (195) Feldmann, C. *Solid State Sciences* **2005**, 7, 868-873.
- (196) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. *Solid State Ionics* **1989**, 32-33, 198-205.
- (197) Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fievet, F.; Villain, F. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26, 261-265.
- (198) Jobbágy, M.; Blesa, M. A.; Regazzoni, A. E. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 309 72-77.
- (199) D. F. Shriver; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*; 3ª ed.; Bookman: Porto Alegre, 2003.
- (200) Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*; 2nd edn ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- (201) Gushikem, Y. *Quimica Nova* **2005**, 28, 153-156.
- (202) Poul, L.; Jouini, N.; Fievet, F. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 3123-3132.
- (203) Minkova, N.; Krusteva, M.; Nikolov, G. *Journal of Molecular Structure* **1984**, 115, 23.

- (204) Faure, C.; Delmas, C.; Willmann, P. *Journal of Power Sources* **1991**, 35, 263-277.
- (205) Gao, Y.; Liu, H.; Ma, M. *Central European Journal of Chemistry* **2008**, 6, 23-25.
- (206) Guinier, A. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* Dover Publications: San Francisco, 1963.
- (207) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*; 5ª ed.; Bookman: Porto Alegre, 2002.
- (208) David K. Gosser, J. *Cyclic voltammetry - Simulation and analysis of reaction mechanisms*; VCH New York, 1993.
- (209) MacArthur, D. M. *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, 117, 422-426.
- (210) Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1969**, 366, 1-&.
- (211) Barnard, R.; Randell, C. F. *Journal of Power Sources* **1983**, 9, 185-204.
- (212) Barnard, R.; Randell, C. F. *Journal of Applied Electrochemistry* **1983**, 13, 27-38.
- (213) Srinivasan, V.; Weidner, J. W.; Newman, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, A969-A980.
- (214) Ayeb, A.; Notten, P. H. L. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 5836-5847.
- (215) Wang, X. Y.; Luo, H.; Yang, H. P.; Sebastian, P. J.; Gamboa, S. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, 29, 967-972.
- (216) Cordoba deTorresi, S. I.; Provazi, K.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, A1179-A1184.
- (217) Cordoba-Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Goff, A. H.-L.; Torresi, R. *Journal of The Electrochemical Society* **1991**, 138, 1548-1553.
- (218) Bernard, P.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; Leonardi, J.; Blanchard, P. *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 743-746.
- (219) Kim, M. S.; Kim, K. B. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, 145, 507-511.
- (220) Anaissi, F. J., Interfaces Moleculares Baseadas em Nanocompósitos de VXG e Espécies Polimetalladas. Tese de Doutorado. Instituto de Química-Universidade de São Paulo, SP, 2000.
- (221) Timm, R. A., Nanocompósitos híbridos metal-orgânicos baseados em pentóxido de vanádio. Tese de Doutorado. Instituto de Química -Universidade de São Paulo, SP, 2008.
- (222) M.A. Rocha, et al., Mater. Res. Bull. (2008), doi:10.1016/j.materresbull.2008.11.014.

- (223) Yamada, H.; Azuma, N.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13017-13021.
- (224) Carrado, K. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1654-1659.
- (225) Dias, P. M.; Faria, D. L. A. D.; Constantino, V. R. L. *Clays and Clay Minerals* **2005**, 53, 362-372.
- (226) Carrado, K. A.; Thiagarajan, P.; Elder, D. I. *Clays and Clay Minerals* **1996**, Vol 44, 506-514.
- (227) Porter, T. L.; Pace, D.; Whitehorse, R.; Eastman, M. P.; Bain, E. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 76, 92-98.
- (228) Coche-Guerente, L.; Desprez, V.; Labbe, P. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 458, 73-86.
- (229) Blanton, T. N.; Majumdar, D.; Melpolder, S. M. *Copyright(C)JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis* **2000**, 42, 562.
- (230) <http://www.scprod.com/pdfs/Laponite%20brochure%20EN.pdf>, acessado em 09/01/09.
- (231) <http://www.scprod.com/chembriefs/ChemBrief%20V1%20I2.pdf>, acessado em 09/01/09.
- (232) Newman, S. P.; William, J. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 105 - 115.
- (233) Li, F.; Duan, X. *Structure and Bonding* **2006**, 119, 193-223.
- (234) Gerardin, C.; Kostadinova, D.; Sanson, N.; Coq, B.; Tichit, D. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6473-6478.
- (235) Rajamathi, M.; Thomas, G. S.; Kamath, P. V. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences* **2001**, 113, 671-680.
- (236) Hansen, H. C. B.; Taylor, R. M. *Clay Minerals* **1991**, 26, 311-327.
- (237) Loyens, W.; Jannasch, P.; Maurer, F. H. J. *Polymer* **2005**, 46, 915-928.
- (238) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* **1991**, 11, 173-301.

ANEXO A- SÚMULA CURRICULAR

1. Dados pessoais

Michele Aparecida Rocha

Nascida em 06/11/1983, Passo Fundo, RS.

E-mail: michele_rocha@yahoo.com.br/michele.rocha@poli.usp.br

2. Educação

Universidade Estadual do centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, (2004).

Bacharelado e Licenciatura em Química.

Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, (2005 até o presente).

Mestrado em Química Inorgânica.

3. Ocupação

01) Bolsista de Iniciação Científica na execução de parte do projeto de pesquisa "Desenvolvimento de Interfaces Moleculares e Sensores Baseados em Xerogéis de Pentóxido de Vanádio (V) e Compósitos Derivados" no período de 01/04/2003 a 31/08/2003.

02) Bolsista de Iniciação Científica do Programa de Bolsa/Pesquisa PIBIC/CNPq/UNICENTRO na execução do projeto de pesquisa "Nanocompósitos Baseados em Argila Modificada com Hidróxido de Níquel Coloidal" no período de 10/09/2003 a 31/07/2004.

03) Bolsista de mestrado do CNPq na execução do projeto de pesquisa “Estudo e Aplicações de Filmes e Compósitos de nanopartículas de Óxido/Hidróxido de Níquel” no período de 02/2005 a 02/2007.

04) Assistente de Pesquisa, Laboratório de Referências Metrológicas – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP no período de 05/2007 a 01/2008.

05) Técnica de Laboratório, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, (04/2008 até o presente).

4. Publicações

4.1 Artigos

01) M. A. Rocha, F.J. Anaissi, H.E. Toma, K. Araki, H. Winnischofer. Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites, *Materials Research Bulletin* (2008), doi:10.1016/j.materresbull.2008.11.014 (Anexo B).

4.2 Resumos em Congressos Científicos

01) “Morphology and Structural Investigation of Colloidal Ni(OH)₂/Bentonite Nanocomposites”. Autores: Araki, K.; Rocha, M. A.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E.; Winnischofer, H.; Formiga, A. L. B. Apresentado na forma de painel no Simpósio Brasil Japão, ocorrido no período de 14 a 16 de junho de 2008 em São Paulo, SP, (Painel).

02) “Properties of Free and Intercalated Sol-Gel Ni(OH)₂”. Autores: Rocha, M. A.; Anaissi, F. J.; Toma, S. H.; Toma, H. E.; Araki, K. Apresentado no 2nd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, ocorrido no período de 03 a 04 de maio de 2007 em São Carlos, SP, (Painel).

03) *“Estudo de Microbalança de Cristal de Quartzo do Sol e do Gel de Ni(OH)₂ Nanoparticulado”*. Autores: Rocha, M. A.; Toma, S. H.; Toma, H. E.; Araki, K. Apresentado na forma de painel na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30ªRASBQ, ocorrido no período de 31 de maio a 03 de junho de 2007 em Águas de Lindóia, SP, (Painel).

04) *“Preparation and Properties of Sol and Gel Ni(OH)₂ Nanoparticles”*. Autores: Rocha, M. A.; Toma, S. H.; Toma, H. E.; Araki, K. Apresentado no XIII BMIC – 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, ocorrido no período de 3 a 6 de setembro de 2006 em Fortaleza, CE, (Painel).

05) *“Influência do Cátion no Comportamento Eletroquímico do Material Sol-gel Misto Bentonita/Ni(OH)₂ em Soluções Alcalinas”*. Autores: Rocha, M. A.; Anaissi, F. J.; Lopes, M. C.; Toma, H. E.; Araki, K. Apresentado na 13-SBQSul – XIII Encontro de Química da Região Sul, ocorrido no período de 02 a 04 de novembro de 2005 em Florianópolis, SC, (Painel).

06) *“Nanocompósito Baseado em Argila Bentonita e Ni(OH)₂ Coloidal”*. Autores: Rocha, M.A.; Anaissi, F.J. Apresentado XVI Seminário de Pesquisa e XI Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, no período de 04 à 08 de outubro de 2004 em Guarapuava, Pr, (Apresentação oral).

07) *“Material Sol-gel Híbrido Baseado em Hidróxido de Cobalto(II) Coloidal e Argila Bentonita”*. Autores: Mussoi, S.C., Rocha, M.A.; Anaissi, F.J; apresentado no XIII EAIC, no período de 29 de outubro a 01 de setembro de 2004 em Londrina, Pr, (Painel).

08) *“Nanocompósito Baseado em Argila Bentonita e Ni(OH)₂ Coloidal”*. Autores: Rocha, M.A.; Anaissi, F.J.; apresentado no XIII EAIC, no período de 29 de agosto a 01 de setembro de 2004 em Londrina, Pr, (Apresentação oral).

- 09) *"Nanocompósito Baseado em Argila Bentonita e Ni(OH)₂ Coloidal"*. Autores: Rocha, M.A.; Anaissi, F.J.; apresentado no 8ª Semana de Química da UNICENTRO, no período de 14 à 18 de junho de 2004, Guarapuava, PR, (Apresentação oral).
- 10) *"Materiais Eletroquímicos Nanocompósitos Como Interfaces moleculares"*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A. e Toma, H.E.; apresentado no XVI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, SIBAE, no período de 9 à 14 de fevereiro de 2004, em San José, Costa Rica, (Apresentação oral feita pelo orientador).
- 11) *"Nanocompósito Baseado em Argila Bentonita e Ni(OH)₂ Coloidal"*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A.; Villalba, J.C.; Pereira, C.D. e Toma, H.E.; apresentado no XI Encontro de Química da Região Sul, XI SBQ-Sul, no período de 05 à 07 de novembro de 2003 em Pelotas, RS, (Painel).
- 12) *"Material Híbrido Baseado em Argila Bentonita e Ni(OH)₂ Coloidal"*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A.; Villalba, J.C.; Pereira, C. D. e Toma, H.E.; apresentado no XV Seminário de Pesquisa e X Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, no período de 06 à 11 de outubro de 2003 em Guarapuava, Pr, (Apresentação oral).
- 13) *"Híbrid Nanomaterials Sol-Gel Basead In Clay Modified With Nickel Hydroxide Coloidal"*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A. e Toma, H.E.; apresentado na 2ª Reunião Anual da Rede de Nanotecnologia Molecular e Interfaces, RENAMI, no período de 03 à 05 de agosto de 2003 em Búzios, RJ, (Painel apresentado pelo orientador).
- 14) *"Interface Molecular Baseada no Material Híbrido Bentonita/Ni(OH)₂ Coloidal: Incorporação Eletroquímica de [Fe(CN)₆]⁴⁻"*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A.; Villalba, J.C.; Pereira, C.D. e Toma, H.E.; apresentado na 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 26ªRASBQ, no período de 26 à 29 de maio de 2003 em de Poços de Caldas, MG, (Painel).

15) *“Material Híbrido Baseado em Argila Bentonita Modificada com Hidróxido de Níquel Coloidal: Preparação e Caracterização”*. Autores: Anaissi, F.J.; Rocha, M.A.; Villalba, J.C.; Pereira, C.D.; Silva da, M.C.V.M e Toma, H.E.; apresentado na 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 26ªRASBQ, no período de 26 à 29 de maio de 2003 em Poços de Caldas, MG, (Painel).

ANEXO B – ARTIGOS