UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Química

JOSUÉ MARTINS GONÇALVES

**Estratégias de Estabilização e Efeitos Sinérgicos
em NanoMateriais Multifuncionais Baseados
em Hidróxidos de Níquel**

Versão Corrigida da Tese Conforme a Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data de depósito na SPG

01 de Abril de 2019

JOSUÉ MARTINS GONÇALVES

**Estratégias de Estabilização e Efeitos Sinérgicos
em NanoMateriais Multifuncionais Baseados
em Hidróxidos de Níquel**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em
Ciência.

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

G635e	<p>Gonçalves, Josué Martins Estratégias de Estabilização e Efeitos Sinérgicos em NanoMateriais Multifuncionais Baseados em Hidróxidos de Níquel / Josué Martins Gonçalves. - São Paulo, 2019. 336 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Araki, Koiti</p> <p>1. alfa hidróxido de níquel. 2. grafeno. 3. nanomateriais. 4. supercapacitores híbridos. 5. reação de evolução de oxigênio. I. T. II. Araki, Koiti, orientador.</p>
-------	--

Folha de aprovação

DEDICATÓRIAS

Aos meus pais Eliane Martins e Paulo Goncalves por
serem a minha fonte de inspiração para encarar essa
conquista.

AGRADECIMENTOS

A minha linda esposa Clarice Gomes que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, nas horas de dificuldades, mas também nas conquistas. Agradeço por ter cuidado de mim nos últimos nove anos. Obrigado por existir na minha vida e por me fazer feliz.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki por aceitar minha solicitação para ser aluno de mestrado e ter incentivado a fazer a escolha pelo doutorado direto. Agradeço pela excelente orientação, as conversas de incentivo e conselhos, por ter acreditado na minha capacidade, e ter contribuído decisivamente para a minha formação pessoal e profissional. Estou grato pela confiança na concessão dos trabalhos e na crença que seriam entregues, como por exemplo pelos convites para escrever os capítulos de livros. Agradeço pelo respeito pessoal e profissional, e pelo apoio financeiro para participar de congressos nacionais e internacionais.

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma por experiências compartilhadas nas proveitosas discussões durante os inúmeros momentos para tomar café. Também agradeço pela parceria nos trabalhos publicados e patente depositada.

Ao Prof. Dr. Lucio Angnes pela amizade e sugestões necessária em todos os trabalhos desenvolvidos em colaboração com seu grupo de pesquisa e por não ter desistido de recorrer ao pedido de reconsideração da tão sonhada bolsa de pós-doutorado Fapesp.

Ao Prof. Mauro Bertotti amizade, parceria nos trabalhos e divertidas discussões políticas durante os congressos e nos corredores do IQ-USP.

Aos meus professores do ensino médio, Carlos Henrique (Rick), Chris, Cleonice, Djalma, Ezinho, Senhor Francisco (em memória), Marta, Meyre, Orideia, Rhonielle, e em especial meu professor, amigo e irmão Paulo Henrique (PH), pela amizade, incentivo e por não ter medido esforços para eu me tornar aluno USP e realizasse esse sonho.

Aos professores do curso de Química da UVA, Draulio, Hércio, Helder, Jean, Kaires, Rose Jane, Silvia Bonfim, Silvia Monteiro, Walber, e em especial ao amigo, professor e orientador Murilo, pelas discussões, orientações e por sempre acreditar no meu potencial.

Aos professores da Universidade de São Paulo, Ana Maria, Vera Constantino e Breno pelas contribuições científicas como banca de qualificação.

Aos meus irmãos Paulo Robson, Josafá, Geremias, Jessé e Juliana por serem minha inspiração e deram forças para buscar um futuro melhor, pelos momentos juntos durante os finais de ano no período do doutorado e durante toda vida.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Robson, pelas contribuições nos trabalhos, ter me ensinado espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica, discussões científicas e pela amizade.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Tiago (Borra) por ser meu professor de piadas, pelas contribuições científicas nos trabalhos em colaboração, em especial o capítulo de livro, e pelos momentos divertidos enquanto bebíamos os “cafés galopeiros”.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Bruno pelas proveitosas discussões científicas e firme parceria científicas nos diversos trabalhos publicados, pela amizade e companheirismo.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Abhishek por ser meu professor de Inglês, pela amizade e discussões científicas, por ter me ajudado na ida ao congresso do ISE, e por ter ido conhecer minha bela cidade natal.

Ao amigo e parceiro de pesquisa Marcelo pelas discussões científicas (principalmente sobre preparo de amostra) e firme parceria científicas nos diversos trabalhos publicados e pela amizade.

Aos amigos e parceiros de pesquisa do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), Jefferson Berttini e Fabiano pelos experimentos realizados e proveitosas discussões científicas e políticas.

A amiga e parceira Juliana Bernardes pelos experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) e conseguinte parceria científicas nos diversos trabalhos publicados.

Ao amigo André Parussulo pela amizade e os divertidos momentos na Casa do Norte.

Aos amigos e parceiros Akira, Cícero, Geovanne, Lucas, Vanessa Ataíde, Vanessa Garrido pela amizade, parceria e todo aprendizado.

As amigas e parceiras do Laboratório de Automação Pesquisa e Instrumentação Analítica (LAIA), Anabel, Nathália e Pamela, pela amizade, parceria e todo aprendizado compartilhado.

A todos colegas parceiros de trabalho do LQSN: Ana, Bill, Evandro, Fernando, Helton, Hiago, Juan, Prof. Júlio (o magnífico), Ken, Lucas, Prof. Makoto, Manuel, Mariana, Matheus, Mayara, Roberta, Rosana, Sabrina e Sérgio. Agradeço em especial ao Alceu por organizar e manter a ordem no laboratório, sempre tratando todos da melhor forma possível.

Aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química: Adriana, Michele, Rebeca, Vânia, Victor e em especial ao amigo e parceiro Alfredo pelas proveitosas discussões científicas durante as análises de microscopia eletrônicas, pela amizade e alegria durante os momentos de descontração.

Aos funcionários técnicos administrativos do Programa de Pós-graduação do IQ-USP, Vanderlei e Milton.

A minha tia Chiquinha pelo carinho e por ter me recebido em sua casa durante os primeiros meses do mestrado.

Agradeço a minha cidade Sobral e principalmente ao meu distrito de Aracatiaçu, local onde nasci e dei meus primeiros passos na carreira científica. Serei eternamente grato e honrado por ter recebido das mãos dos meus conterrâneos a comenda de **Cidadão de Aracatiaçu** durante do 175º aniversário de Aracatiaçu e pela lembrança do Grupo JUC.

Agradeço a Universidade de São Paulo (USP) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela oportunidade de fazer uma pós-graduação de excelência e ter o contato com técnicas avançadas, respectivamente.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

*“Não é sobre ter todas as pessoas do mundo pra si
É sobre saber que em algum lugar alguém zela por ti
É sobre cantar e poder escutar mais do que a própria voz
É sobre dançar na chuva de vida que cai sobre nós*

*É saber se sentir infinito
Num universo tão vasto e bonito, é saber sonhar
Então fazer valer a pena
Cada verso daquele poema sobre acreditar*

*Não é sobre chegar
no topo do mundo e saber que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu
É sobre ser abrigo
E também ter morada em outros corações
E assim ter amigos contigo em todas as situações*

*A gente não pode ter tudo
Qual seria a graça do mundo se fosse assim?
Por isso eu prefiro sorrisos
E os presentes que a vida trouxe pra perto de mim*

*Não é sobre tudo que o seu dinheiro é capaz de comprar
E sim sobre cada momento, sorriso a se compartilhar
Também não é sobre
Correr contra o tempo pra ter sempre mais
Porque quando menos se espera a vida já ficou pra trás*

*Segura teu filho no colo
Sorria e abraça os teus pais enquanto estão aqui
Que a vida é trem-bala parceiro
E a gente é só passageiro prestes a partir*

Ana Vilela (Trem bala)

RESUMO

Gonçalves, J. M., Estratégias de Estabilização e Efeitos Sinérgicos em NanoMateriais Multifuncionais Baseados em Hidróxidos de Níquel. 2019. 336 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidos e caracterizados nanomateriais eletroativos, explorando estratégias de estabilização e os efeitos sinérgicos em nanomateriais multifuncionais baseados em alfa-hidróxido de níquel, com potencial aplicação nas mais essenciais e urgentes áreas de atuação científica e tecnológicas, como por exemplo na conversão e armazenamento de energia, e sensores amperométricos. Nesse sentido, foram desenvolvidos nanopartículas (NPs) de alfa-hidróxidos de níquel (α -Ni(OH)₂) estabilizados pela formação de nanocompósitos com óxido de grafeno (GO), denominados de α -Ni(OH)₂@GO. Analogamente, foram preparados NPs de sais de hidróxido duplo de níquel e cobalto (α -NiCo(OH)₂), estabilizados pela incorporação cátions Co²⁺ na estrutura do α -Ni(OH)₂, e o correspondente nanocompósito com óxido de grafeno reduzido (rGO) denominado de α -NiCo(OH)₂@rGO. De modo geral, os nanocompósitos exibiram alta capacidade de carga em elevadas densidades de corrente, alta capacidade de retenção de carga e elevada estabilidade como consequência da interação sinérgica de seus componentes, com potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho, como por exemplo em supercapacitores híbridos. Por outro lado, um dos principais desafios no campo da conversão de energia, concentra-se no desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e robustos para impulsionar a cinética intrinsecamente lenta da reação de evolução de oxigênio (OER), que envolve etapas de transferência de elétrons acopladas a de prótons. Para isso, foram preparados nanocompósitos ternários baseados em NPs de α -Ni(OH)₂ de diferentes tamanhos, octacarboxiftalocianina de ferro (FeOCPc) e rGO (α -NiFeOCPc@rGO). As NPs de α -Ni@rGO-K maiores e mais cristalinas e seus respectivos nanocompósitos mostraram

propriedades eletrocatalíticas superiores para a OER quando comparados com os respectivos derivados de α -Ni(OH)₂-Na, indicando a relevância do tamanho do nanocristal de α -Ni(OH)₂ na estrutura do nanocompósito e consequente efeitos sinérgicos nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas dos nanocompósitos ternários. Além disso, foram desenvolvidos eletrodos modificados com NPs de hidróxido duplo lamelar de NiCe (α -NiCe) como sensores de alta sensibilidade, e de fundamental importância para detecção e quantificação de prednisona, uma droga proibida pelo Comitê Olímpico Internacional (COI). Em resumo, a incorporação de 20% em mols de íons Ce(III/IV) em nanopartículas de α -Ni(OH)₂ aumentou a estabilidade deste material na fase alfa, conferindo melhores propriedades eletrocatalíticas responsáveis pela rápida oxidação da prednisona e de seus subprodutos de degradação, permitindo a preparação de sensores amperométricos com elevada sensibilidade e baixo limite de detecção (LOD) em comparação aos eletrodos modificados já reportando na literatura. Em suma, as estratégias no design de nanomateriais foram exploradas com sucesso para gerar novos nanomateriais e nanocompósitos com propriedades eletrocatalíticas e de armazenamento de carga aprimoradas, com potencial de aplicação em sensores e supercapacitores híbridos.

Palavras-chave: alfa hidróxido de níquel, grafeno, nanomateriais, supercapacitores híbridos, reação de evolução de oxigênio, sensor.

ABSTRACT

Gonçalves, J. M., Stabilization Strategies and Synergistic Effects in Multifunctional NanoMaterials Based on Nickel Hydroxides. 336 p. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

In this doctoral thesis, nanomaterials design strategies were explored in order to improve the stability of alpha-nickel hydroxide nanoparticles while developing synergistic effects, generating multifunctional electrochemically active nanomaterials and nanocomposites with potential application in amperometric sensors and energy conversion and storage devices. In this context, the α -Ni(OH)₂ NPs were stabilized by generating double hydroxide salts, by interaction with octacarboxyphthalocyanine molecules and graphene oxide (GO) generating hybrid and nanocomposite materials, for example α -Ni(OH)₂@GO. Nickel hydroxide NPs was stabilized by incorporation of Co²⁺ cation to produce α -Ni_xCo_y(OH)₂ double hydroxide salts and the corresponding nanocomposite with reduced graphene oxide (rGO) designated α -NiCo(OH)₂@rGO. In this way, nanocomposites with potential application in high performance energy storage devices such as hybrid supercapacitors were produced, since exhibited large charge capacities at high current densities and great stability as a consequence of the synergistic interaction of their components. One of the main challenges in the field of energy conversion, the development of efficient and robust electrocatalysts to boost the intrinsically slow multielectronic multiprotonic transfer kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) was also addressed using ternary nanocomposites based on α -Ni(OH)₂ NPs, iron octacarboxyphthalocyanine (FeOCPc) and rGO (α -NiFeOCPc@rGO). The more crystalline α -Ni@rGO-K NPs and their respective nanocomposites showed superior electrocatalytic properties when compared to the respective α -Ni(OH)₂-Na derivatives, indicating the relevance of the α -Ni(OH)₂ nanocrystal size and synergistic effects on their electrochemical and electrocatalytic properties. In addition, amperometric sensors based on NiCe layered double

hydroxide NPs (α -NiCe) were developed for determination of prednisone, a drug forbidden by the International Olympic Committee (IOC). The incorporation of 20 m% of $\text{Ce}^{3+/4+}$ ions in α -Ni(OH)₂ nanoparticles increased its stability in the alpha phase, conferring improved electrocatalytic properties responsible for the rapid oxidation of prednisone and its degradation byproducts, responsible for the higher sensitivity and lower detection limits (LOD) than similar devices reported in the literature. In short, nanomaterials design strategies were successfully explored to generate new nanomaterials and nanocomposites with enhanced electrocatalytic and charge storage properties with potential application in sensors and hybrid supercapacitors.

Keywords: alpha nickel hydroxide, graphene, nanomaterials, hybrid supercapacitors, oxygen evolution reaction, amperometric sensors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Corrente Alternada (do inglês Alternating Current)

ADF – Campo Escuro Anular (do inglês Annular Dark-Field)

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês Atomic Force Microscopy)

BIA – Análise por Injeção Em Batelada (do inglês Batch Injection Analysis)

CNT – Nanotubo de Carbono (do inglês Carbon Nanotube)

CC – Capacitores Convencionais

CV – Voltametria Cíclica (do inglês Cyclic Voltammetry)

CVD – Deposição de Vapor Químico (do inglês Chemical Vapor Deposition)

DC – Potencial em Corrente Contínua (do inglês Direct Current)

DHS – Sal de Hidróxido Duplo (do inglês Double Hydroxide Salt)

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico (do inglês Dynamic Light Scattering)

EC – Capacitor Eletroquímico (do inglês Electrochemical Capacitor)

EDLC – Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada (do inglês Electrochemical Double-Layer Capacitor)

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (do inglês Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

EELS – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (do inglês Electron Energy Loss Spectroscopy)

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy)

EPPGE – Eletrodos de Grafite Pirolítico de Plano de Borda (do inglês Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrodes)

FAAS – Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (do inglês Flame Atomic Absorption Spectroscopy)

FeOCp – Octacarboxifalocianinato de Ferro

FE-SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (do inglês Field Emission Scanning Electron Microscope)

FIA – Análise por Injeção de Fluxo (do inglês Flow Injection Analysis)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

FTO – Óxido de Estanho Dopado com Flúor (do inglês Fluorine Doped Tin Oxide)

FWHM – Largura à Meia Altura (do inglês Full Width at Half Maximum)

GC – Carbono Vítreo (do inglês Glassy Carbon)

GCD – Carga-Descarga Galvanostática (do inglês Galvanostatic Charge-Discharge)

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrômetro de Massa (do inglês Gas Chromatography–Mass Spectrometry)

GO – Óxido de Grafeno (do inglês Graphene Oxide)

Gr-O – Óxido de Grafite (do inglês Graphite Oxide)

HAADF – Imagem de Campo Escuro de Alto Ângulo Anular (do inglês High-Angle Annular Dark-Field)

HPLC– Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High Performance Liquid Chromatography)

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy)

IBM – International Business Machines Corporation

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)

IR – Infravermelho (do inglês Infra-red)

LC – Cromatografia Líquida (do inglês Liquid Chromatography)

LC-MS – Cromatografia Líquida com Espectrômetro de Massa (do inglês Liquid Chromatography- Mass Spectrometry)

LC-UV – Cromatografia Líquida com Espectrofotômetro Ultravioleta (do inglês Liquid Chromatography-Ultraviolet)

LDH – Hidróxido Duplo Lamelar (do inglês Layered Double Hydroxide)

LSV – Voltametria de Varredura Linear (do inglês Linear Scan Voltammetry)

NPs – Nanopartículas

MCEC – Cromatografia Eletrocinética Capilar Micelar (do inglês Micellar Capillary Electrokinetic Chromatography)

MCHT – p-MetilCarboHidrazonoTioamida

OER – Reação de Evolução de Oxigênio (do inglês Oxygen Evolution Reaction)

ORR – Reação de Redução de Oxigênio (do inglês Oxygen Reduction Reaction)

PGE – Eletrodo de Grafite Pirolítico (do inglês Pyrolytic Graphite Electrode)

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – Parte por Milhão

RDE – Eletrodo de Disco Rotatório (do inglês Rotating Disc Electrode)

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido (do inglês Reduced Graphene Oxide)

RHE – Eletrodo Reversível de Hidrogênio (do inglês Reversible Hydrogen Electrode)

rpm – Rotações por Minuto

R_s – Resistência em série do filme de FTO e do circuito externo (do inglês Series Resistance)

R_{TC} – Resistência a transferência de carga (do inglês Charge Transfer Resistance)

R_w – Resistência a difusão de Warburg (do inglês electron diffusion Warburg Resistance)

SACs – Catalizadores baseados em Átomos Isolados (do inglês Single-Atom Catalysts)

SAED – Difração de Elétrons de Área Seleccionada (do inglês Selected Area Electron Diffraction)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês Scanning Electron Microscopy)

STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy)

SWNT – Nanotubos de Carbono de Parede Simples (do inglês Single-Walled Carbon Nanotubes)

SWV – Voltametria de Onda Quadrada (do inglês Square Wave Voltammetry)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês Transmission Electron Microscopy)

TR – Tempo de Retenção

TXRF – Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total (do inglês Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy)

u. a. – Unidades Arbitrárias

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta-Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD – Difração de raios-X (do inglês X-Ray Diffraction)

XRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (do inglês X-Ray Fluorescence Spectroscopy)

LISTA DE SÍMBOLOS

F – Farad (Unidade de capacitância)

Hz – Hertz (Unidade de frequência)

K – Kelvin (Unidade de temperatura na escala absoluta)

S – Siemens (Unidade de condutância elétrica)

s – Segundo (Unidade de tempo)

W – Watt (Unidade de potência)

cm – Centímetro (Unidade de comprimento, onde $1\text{ cm} = 1 \times 10^{-2}\text{ m}$)

nm – Nanômetro (Unidade comprimento, onde $1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$)

m – Metro (Unidade de comprimento no SI)

min – Minuto (Unidade de tempo, onde $1\text{ min} = 60\text{ s}$)

g – Grama (Unidade de massa)

kg – Quilograma (Unidade de massa no SI)

h – Hora (Unidade de tempo, onde $1\text{ h} = 3600\text{ s}$)

Å – Angstrom (Unidade de comprimento, onde $1\text{ Å} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$)

α – Alfa

β – Beta

γ – Gama

δ – Delta minúsculo

μC – Micro Coulomb (unidade de carga elétrica, onde $1\text{ }\mu\text{C} = 1 \times 10^{-6}\text{ C}$)

s – Segundo (unidade de tempo)

Ω – Ohm (unidade de resistência e impedância)

ν – Nu

2θ – Teta

ΔE – Variação de Potencial

η – Eta

λ – Lâmbda

ϵ_0 – Épsilon

μ – Mobilidade dos portadores de carga

LISTA DE FÓRMULAS

Prednisona

Prednisolona

FeOPc

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Imagens extraídas do vídeo denominado de “A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie” (do inglês, Um garoto e seus átomos: o menor filme do mundo). Imagens no tempo t de (A) 48, (B) 47, (C) 69 e (D) 89 segundos. Retirado da referência[3]..... 40
- Figura 2.** Imagens de (A) SEM e (B) TEM do nanocompósito NiAl-LDH/CD. Adaptado de L. Wang, X. Chen, C. Liu, W. Yang, Non-enzymatic acetylcholine electrochemical biosensor based on flower-like NiAl layered double hydroxides decorated with carbon dots, Sensors and Actuators B: Chemical, 233 (2016) 199-205, Copyright (2019), com permissão da Elsevier[12]. 43
- Figura 3.** Estrutura cristalina do β -Ni(OH)₂ representada por esferas e varetas para (A) célula unitária, visualizadas por diferentes planos cristalinos (B), (C) e (D). Esferas grandes (cinza), Ni²⁺; esferas médias (vermelhas), O²⁻; esferas pequenas (rosa), H⁺ 46
- Figura 4.** Relação entre a distância basal e o número de átomos de carbono presentes em ânions carboxilatos orgânicos intercalados na estrutura do α -Ni(OH)₂. Adaptado de A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode, Solid State Ionics, 84 (1996) 239-248, Copyright (2019), com permissão da Elsevier[43]..... 47
- Figura 5.** Padrões de difração de raios-X de pó do Ni(OH)₂ obtido utilizando uma fonte de raios-X de Cu K α . (a) β -Ni(OH)₂, (b) α -Ni(OH)₂ apresenta picos com baixa intensidade, devido à alta desordem estrutural. 48
- Figura 6.** Esquema geral dos processos químicos e eletroquímicos que ocorrem em eletrodos de baterias de hidróxido de níquel, conhecido como diagrama de Bode. Esquema completo adaptado da referência[34]. 50
- Figura 7.** Representação esquemática das etapas de síntese de α -Ni(OH)₂, e o perfil de descarga do material com diferentes ânions intercalados. Adaptado de J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, Hierarchical Microspheres Based on α -Ni(OH)₂ Nanosheets Intercalated with Different Anions: Synthesis, Anion Exchange, and Effect of Intercalated Anions on Electrochemical Capacitance, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19445-19454, Copyright (2019), com permissão American Chemical Society [47]. 53
- Figura 8.** Esquema mostrando eletrodos modificados com NPs de α -Ni(OH)₂, e os compósitos α Ni-A e α Ni-V, e esquema mostrando a forma preferencial de difusão de carga. Adaptado de C.V. Nunes, M. Danczuk, A.A. Bortoti, R.R. Guimarães, J.M. Gonçalves, K. Araki, E.d.P.

Banczek, F.J. Anaissi, Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites, J Electrochem Soc, 163 (2016) A2356-A2361, Copyright 2019, com permissão da Electrochemical Society[49].....54

Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de nanomateriais baseados em alfa-hidróxidos níquel. (A-B) α -NiCo(OH)₂@CNTs, (C) α -Ni(OH)₂ contendo sítios substituídos com Al, (D-E) α -Ni(OH)₂ nanoflower@Grafeno e α -Ni(OH)₂-RS (F, G e H). Figuras A-B foram adaptadas de M. Li, K.Y. Ma, J.P. Cheng, D. Lv, X.B. Zhang, Nickel–cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability, J Power Sources, 286 (2015) 438-444, copyright (2019), com permissão da Elsevier. Figuras C-D foram adaptadas de R. Wang, A. Jayakumar, C. Xu, J.-M. Lee, Ni(OH)₂ Nanoflowers/Graphene Hydrogels: A New Assembly for Supercapacitors, Acs Sustain Chem Eng, 4 (2016) 3736-3742. Copyright (2019), com permissão da American Chemical Society. Figura E adaptada com permissão da ESG Publisher. Figuras F,G e H foram adaptadas de P. Lu, Y. Lei, S. Lu, Q. Wang, Q. Liu, Three-dimensional rose-like α -Ni(OH)₂ assembled from nanosheet building blocks for non-enzymatic glucose detection, Anal Chim Acta, 880 (2015) 42-51, Copyright (2019), com permissão da Elsevier.....55

Figura 10. Diferentes alótropos de carbono: (A) grafite, (B) grafeno, (C) nanotubo de carbono, (D) C60, (E) C70, (F) C540, (G) carbono amorfo, (H) lonsdaleíta e (I) diamante. Adaptada de S. Ravula, S.N. Baker, G. Kamath, G.A. Baker, Ionic liquid-assisted exfoliation and dispersion: stripping graphene and its two-dimensional layered inorganic counterparts of their inhibitions, Nanoscale, 7 (2015) 4338-4353, Copyright 2019, com permissão da Royal Society of Chemistry[59].....59

Figura 11. Esquema ilustrando os três principais estágios de crescimento do grafeno sobre cobre pelo método CVD: (a) folha de cobre com óxido nativo; (b) a exposição da folha de cobre à atmosfera de CH₄/H₂ a 1000 °C levando à nucleação de ilhas de grafeno; c) ampliação dos flocos de grafeno com diferentes orientações de rede. Adaptado de C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 3324-3334, Copyright 2019, com permissão da Royal Society of Chemistry [65].....61

Figura 12. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite bulk para a obtenção de óxido de grafeno reduzido, rGO. Esquema reproduzido da referência [69].....64

Figura 13. Propriedades de um catalisador ideal para OER. Nota: Este protocolo pode ser aplicável a uma faixa completa de pH (de ácido a alcalino) como um catalisador que pode funcionar em toda a faixa de pH, o que é mais adequado para a fabricação do dispositivo real.

Adaptado de M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy*, 37 (2017) 136-157, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [95].70

Figura 14. Esquema mostrado a preparação do compósito NiFeCe-HDL/CNT empregando a engenharia de sítios e de condutividade eletrônica. Figura adaptada de H. Xu, B. Wang, C. Shan, P. Xi, W. Liu, Y. Tang, Ce-Doped NiFe-Layered Double Hydroxide Ultrathin Nanosheets/Nanocarbon Hierarchical Nanocomposite as an Efficient Oxygen Evolution Catalyst, *Acs Appl Mater Inter*, 10 (2018) 6336-6345, Copyright 2019, com permissão da American Chemical Society [98].72

Figura 15. Esquema de gráfico de Ragone para os principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Adaptada de R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim Acta*, 45 (2000) 2483-2498, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [103].74

Figura 16. Esquema mostrando a taxonomia dos supercapacitores, contendo também a classificação dos dispositivos. *Os supercapacitores híbridos conjugam um material supercapacitor com um do tipo bateria (que não é um capacitor eletroquímico). Adaptado de A.K. Shukla, A. Banerjee, M.K. Ravikumar, A. Jalajakshi, Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, *Electrochim Acta*, 84 (2012) 165-173, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [112].76

Figura 17. Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado.77

Figura 18. Número de publicações em função do ano obtidos associando-se as palavras “Graphene and Supercapacitor” na Web of Science. Dados relativo aos anos entre 2005 e 2018. *Pesquisa realizada antes do término do ano 2018.79

Figura 19. As características eletroquímicas distinguem o capacitor dos materiais de baterias. Os voltamogramas cíclicos distinguem um material de capacitor onde a resposta a uma mudança linear de potencial é uma corrente constante (A), em comparação com um material de bateria, que exibe picos redox faradáicos (B). O comportamento de descarga galvanostática (em que Q é a carga) para o pseudocapacitor MnO₂ é linear para o material bulk e na nanoescala (C), por outro lado, o material LiCoO₂ na nanoescala exibe uma resposta linear enquanto o material bulk mostra um platô de tensão (D). Adaptado de P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science*, 343 (2014) 1210, com permissão da AAAS Rights & Permissions [132].82

Figura 20. (A) Fotografia do supercapacitor assimétrico MS/GA “panda” que mantém acesso um diodo emissor de luz vermelha. (B) Gráficos de capacitância versus densidade de corrente para o supercapacitor assimétrico (MS/GA) e simétrico (MS/MS). Adaptado de S. Shi, C. Xu, C. Yang, Y. Chen, J. Liu, F. Kang, Flexible asymmetric supercapacitors based on ultrathin two-dimensional nanosheets with outstanding electrochemical performance and aesthetic property, Sci Rep-Uk, 3 (2013) 2598, com Permissão do Nature Publishing Group [143].	86
Figura 21. Número de publicações em função do ano obtido associando-se as palavras “Sensor eletroquímico e Eletrodo modificado” no Web of Science. Dados relativo aos anos entre 2005 e 2018. *Pesquisa realizada antes do término do ano 2018.	90
Figura 22. (A) Fotografia do microscópio Raman confocal e (B) aparatos para controle experimental (WITec control 2.06 e hardwares) e tratamento de dados (software WITec Project 2.06 ou WITec Project FIVE).	95
Figura 23. Fotografia do espectrofotômetro FTIR ALPHA Bruker no modo transmissão.	96
Figura 24. Fotografia do espectrofotômetro HP8453.	96
Figura 25. Fotografia do espectrômetro TXRF S2 PICOFOX Bruker.	97
Figura 26. Esquema mostrando o princípio de funcionamento do espectrômetro S2 PICOFOX. Adaptado da referência [193].	98
Figura 27. Preparação de amostras para a análise por TXRF, usando disco de quartzo como porta-amostras. Adaptado de S. Riaño, M. Regadío, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete, Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 124 (2016) 109-115, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [195].	99
Figura 28. Fotografia do espectrômetro Spectro (Arcos SPO).	100
Figura 29. Fotografia do microscópio FESEM JEOL JSM-740.	101
Figura 30. Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100, da Central Analítica do Instituto de Química da USP.	101
Figura 31. Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100 FEG, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano.	102
Figura 32. (A) Diagrama esquemático dos modos de imageamento e espectroscopia comuns em um STEM, composto de imagens de campo escuro anular (ADF) ou de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) (dependendo do ângulo interno β_1), campo claro (BF) ou imagem de campo claro angular (ABF) (dependendo do ângulo interno α_0), espectroscopia de perda de	

energia de elétrons (EELS) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). (B) Imagem de HAADF-STEM do Co-NG, mostrando muitos átomos de Co bem dispersos na matriz de carbono. Barra de escala, 1 nm. (C) Visão ampliada da área selecionada em B. Barra de escala, 0,5 nm. Figura A foi adaptada com permissão da IOPscience[197]. Figuras B-C foram adaptadas de H. Fei, J. Dong, M.J. Arellano-Jiménez, G. Ye, N. Dong Kim, E.L.G. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao, M.J. Yacaman, P.M. Ajayan, D. Chen, J.M. Tour, Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation, Nat Commun, 6 (2015) 8668, com permissão do Nature Publishing Group[198]. 103

Figura 33. Fotografia do difratômetro de raios-X D2 Phaser Bruker do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - LQSN. 105

Figura 34. Fotografia do equipamento Zetasizer Nano-ZS da Malvern do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - LQNS. 105

Figura 35. Fotografia do potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia – LQNS..... 106

Figura 36. Curva de carga/descarga de um eletrodo contendo NPs de α -Ni(OH)₂ em KOH 1,0 mol·L⁻¹, experimento realizado nas densidades de corrente de +55 A·g⁻¹ e -55 A·g⁻¹, para a carga e descarga, respectivamente..... 107

Figura 37. Fotografia do cromatógrafo CTO-20A Shimadzu acoplado com espectrômetro de massa Amazon Speed ETD, da Central Analítica do Instituto de Química da USP. 108

Figura 38. Imagens de folhas GO obtidas por SEM com aumento de 5.000X (A) e 10.000X (B), TEM (C) e AFM (D), bem como o perfil de altura obtido por AFM (E). 117

Figura 39. Difratoograma de raios-X da grafite (Gr) adquirido da Vonder. 118

Figura 40. Difratoogramas de raios-X dos materiais (i) α -Ni(OH)₂, (ii) GO, α 1-Ni(OH)₂@GO (iii) e α 2-Ni(OH)₂@GO (iv). O pico de baixa intensidade em torno de $2\theta = 12,5^\circ$ foi relacionado a uma impureza oriunda da grafite da Empresa Vonder. 119

Figura 41. Espectros Raman do A) grafite, do óxido de grafite (Gr-O) e (B) do α -Ni(OH)₂. 120

Figura 42. Espectros Raman (A) dos materiais α -Ni(OH)₂ puro (i), GO (ii), α 1-Ni(OH)₂@GO (iii) e α 2-Ni(OH)₂@GO (iv), e (B) imagem de microscopia Raman confocal do composto α 1-Ni(OH)₂@GO..... 121

Figura 43. Espectros FTIR dos materiais α -Ni(OH)₂ puro (i), GO (ii), α 1-Ni(OH)₂@GO (iii) e α 2-Ni(OH)₂@GO (iv)..... 122

Figura 44. Imagens de TEM dos nanocompósitos (A-B) $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO com aumento do grau de ampliação da esquerda para a direita e (C) $\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @GO, (D) imagem de HRTEM típica de uma nanopartícula de NiO em $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO, após a reação de desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons. (E) padrão de difração de área selecionada (SADP) do NiO gerado in situ pelo aquecimento local induzido pelo feixe de elétrons.	123
Figura 45. Imagem de TEM de uma folha do compósito $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO (A) e respectivo espectro EDS (B) de uma área na ausência (1) e presença (2) das NPs de NiO.	124
Figura 46. Evolução dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com (A) α -Ni(OH) ₂ , (B) $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO e (C) $\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @GO ao longo de 500 ciclos voltamétricos, em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ . (D) Capacidade de carga determinada sob as curvas anódicas e catódicas dos voltamogramas em função do número de ciclos de varredura de potencial até o 500º ciclo.	126
Figura 47. Diagramas de Nyquist (A,C,D) e espectros Bode fase (B,D,F) obtidos para o α -Ni(OH) ₂ (A-B), $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO (C-D) e $\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @GO (E-F) durante 350 ciclos de CV em KOH 1 mol·L ⁻¹ , intercalados por medidas de EIS em potencial DC de 0,55 V, aplicando uma perturbação AC (ΔE =10 mV) na faixa de frequência de 0,01 a 50.000 Hz.	128
Figura 48. (A) Diagrama de Nyquist e (B) Bode fase registrados para α -Ni(OH) ₂ , $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO e $\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @GO após 350 ciclos de CV em KOH 1 mol·L ⁻¹ , intercalado por medidas EIS com potencial DC de 0,55 V, sobrepondo uma perturbação AC de ΔE = 10 mV, na faixa de 0,01 a 50.000 Hz. O circuito equivalente usado para ajustar todos os dados de EIS é mostrado em (C).	129
Figura 49. Curva de descarga determinada para o $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @rGO a 8 A·g ⁻¹ em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , mostrando as regiões com platôs (comportamento do tipo bateria) e regiões de declive características do comportamento capacitivo.	131
Figura 50. Gráficos mostrando os perfis de descarga do α -Ni(OH) ₂ (A), $\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @rGO (B) e $\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @rGO (C) em diferentes densidades de corrente (8, 16, 32, 50, 75 e 100 A·g ⁻¹), além dos respectivos (D) gráficos de capacidade de carga específica em função da densidade de corrente, e (E) perfis de carga/descarga a 100 A·g ⁻¹ em KOH 1,0 mol·L ⁻¹	132
Figura 51. Imagem topográfica de AFM no modo contato intermitente (tapping mode) e perfil de altura do GO em mica (direita).	139
Figura 52. Espectro UV-vis de suspensões de GO e rGO em água na concentração de 0.05 mg·mL ⁻¹ . (B) Fotografia mostrando suspensões de rGO em água nas concentrações de 1,0 e 0,025 mg·mL ⁻¹	140

Figura 53. (A) Espectros Raman do a) α -Ni(OH) ₂ b) α -Ni(OH) ₂ @rGO, c) α -NiCo(OH) ₂ e d) α -NiCo(OH) ₂ @rGO; e (B) visão expandida do espectro do α -NiCo(OH) ₂ na faixa de 300-700 cm ⁻¹ .	141
Figura 54. (A) Imagem óptica do nanocompósito α -NiCo(OH) ₂ @rGO na forma de pó após uma varredura de microscopia Raman confocal na área quadrada mais clara (potência do laser 4,0 mW·cm ⁻²), e (B) imagem química obtida por microscopia Raman confocal para o nanocompósito NiCoO@rGO.	142
Figura 55. Espectros FTIR comparativos do a) α -Ni(OH) ₂ , b) α -Ni(OH) ₂ @rGO, c) α -NiCo(OH) ₂ e d) α -NiCo(OH) ₂ @rGO.	143
Figura 56. Difratoogramas de raio-X de pó do a) α -Ni(OH) ₂ , b) α -Ni(OH) ₂ @rGO, c) α -NiCo(OH) ₂ e d) α -NiCo(OH) ₂ @rGO. Os principais planos de reflexão foram indicados na figura.	144
Figura 57. Imagens de TEM dos nanocompósitos (A) α -Ni(OH) ₂ @rGO e (B) α -NiCo(OH) ₂ @rGO com aumento do grau de ampliação da esquerda para a direita. Uma imagem de HRTEM de uma nanopartícula de NiO em α -Ni(OH) ₂ @rGO, após a reação de desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons, é mostrado na inserção (parte superior direita).	145
Figura 58. Padrão de difração de área selecionada do (A) NiO e (B) (NiCo)O gerados in situ por aquecimento local induzido pelo feixe de elétrons.	146
Figura 59. Imagem de TEM de uma folha de α -NiCo@rGO (A) e do espectro EDS de uma área sem (B) e com (C) NPs de (NiCo)O.	147
Figura 60. Voltamogramas cíclicos (A, D), espectros de Nyquist (B, E) e Bode fase (C, F) registrados para α -Ni(OH) ₂ (A, C e E) e α -NiCo(OH) ₂ (B, D e F) ao longo de 300 ciclos de CV em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ , intercalados por experimentos de EIS em potencial DC de 0,6 V, submetidos a uma perturbação AC (ΔE = 10 mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz (1500 rpm).	149
Figura 61. Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ e velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ . (A, B), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para α -Ni(OH) ₂ @rGO (A, C e E) e α -NiCo(OH) ₂ @rGO (B, D e F) ao longo de 300 ciclos de CV, intercalados por experimentos de EIS em potencial DC de 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC (ΔE = 10 mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz. O circuito elétrico equivalente usado para simular todos os dados EIS é mostrado em (G).	152

Figura 62. Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ de um eletrodo de FTO modificado com (A) sol de α-Ni(OH) ₂ e (B) α-Ni(OH) ₂ após lavagem com água, obtidos por spin-coating a 4000 rpm.....	153
Figura 63. Imagens de SEM de eletrodos de FTO com filmes de α-NiCo(OH) ₂ @rGO depositados por spin-coating em (A) 4000 rpm (NCG3), (B) 2500 rpm (NCG2) e (C) 1500 rpm (NCG1), após tratamento térmico a 240 °C por 30 min.	155
Figura 64. Voltamogramas cíclicos (A, D), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para α-Ni(OH) ₂ (A, C e E) e α-NiCo(OH) ₂ (B, D e F) em diferentes espessuras, após 300 ciclos de VC em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ . Os experimentos de EIS foram realizados em potencial DC de 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC (ΔE = 10 mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz.	156
Figura 65. Voltamogramas cíclicos (A, B), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para α-Ni(OH) ₂ @rGO (A, B, C) e α-NiCo(OH) ₂ @rGO (D, E, F) em diferentes espessuras, após 300 ciclos de VC em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , velocidade de varredura = 50 mV·s ⁻¹ . Os experimentos de EIS foram realizados em potencial DC de 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC (ΔE = 10 mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz.	157
Figura 66. (A) Cronopotenciogramas mostrando os últimos dez ciclos de carga/descarga de um total de 5000 ciclos sucessivos em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ e (B) Gráfico da capacitância específica vs número de ciclos de carga/descarga para α-Ni(OH) ₂ (linha preta), α-Ni(OH) ₂ @rGO (linha vermelha), α-NiCo(OH) ₂ (linha azul) e α-NiCo(OH) ₂ @rGO (linha magenta).	159
Figura 67. Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente (5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 100 A·g ⁻¹) para α-Ni(OH) ₂ (linha preta), α-Ni(OH) ₂ @rGO (linha vermelha), α-NiCo(OH) ₂ (linha azul) e α-NiCo(OH) ₂ @rGO (linha magenta).	160
Figura 68. Esquema mostrando a estratégia usada para montar os materiais nanocompósitos ternários, α-NiFeOCPc@rGO, como discutido em detalhes na seção experimental.	170
Figura 69. Histograma de distribuição de tamanho de (A) α-Ni(OH) ₂ -Na e (B) α-Ni(OH) ₂ -K obtido a partir das imagens de TEM.....	171
Figura 70. Imagem topográfica de AFM obtidas no modo contato intermitente e perfis de altura correspondentes a seção transversal dos nanocompósitos α-NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (A-B) e α-NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (C-D) depositados sobre mica. Imagens de TEM do α-NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (E) e α-NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (F). A imagem HRTEM de uma nanopartícula típica de NiO em α-NiFeOCPc@rGO-K, após reação de	

desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons, é mostrada na inserção na Figura F (canto superior esquerdo).	172
Figura 71. Difratomogramas de raio-X do α -Ni(OH) ₂ -Na (linha vermelha) e α -Ni(OH) ₂ -K (linha preta). As amostras foram preparadas por deposição do sol de α -Ni(OH) ₂ sobre lamínula de vidro e aquecimento a 240 °C por 30 minutos.	174
Figura 72. Histograma de distribuição de tamanho das NPs de (A) α -Ni(OH) ₂ -Na (vermelho) e (B) α -Ni(OH) ₂ -K (azul) em meio preponderantemente aquoso (há a presença de glicerol).	175
Figura 73. Espectros de XPS global do (A) óxido de grafeno (GO) e (B) óxido de grafeno reduzido (rGO).	176
Figura 74. Espectro XPS de alta resolução na região do C1s do (A) GO e (B) rGO, confirmando a presença de diferentes grupos funcionais no plano e nas bordas do GO.	176
Figura 75. (A) Espectros Raman do a) α -Ni(OH) ₂ (linha preta), b) rGO (linha vermelha) e c) FeOCPc (linha azul). (B) Espectro Raman dos nanocompósitos a) α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (linha preta), b) α -NiFeOCPc@rGO-K 2:15 (linha vermelha), e c) α -NiFeOCPc@rGO-K 4:15 (linha azul) obtidos usando laser de hélio-neônio em $\lambda_{exc}=633$ nm.	178
Figura 76. Espectro Raman do a) α -Ni(OH) ₂ -K em 4,43 mW·cm ⁻² (linha preta) e b) α -Ni(OH) ₂ -K em 9,9 mW·cm ⁻² (linha vermelha), usando laser de hélio-neônio, $\lambda_{exc}=633$ nm.	178
Figura 77. Curvas de polarização LSV obtidas em $v = 5$ mV·s ⁻¹ , após 70 a 200 ciclos de CV, em solução de KOH 1,0 mol·L ⁻¹ (A) dos materiais precursores e seus respectivos nanocompósitos α -Ni@rGO-K, α -Ni@rGO-Na, α -NiFeOCPc@rGO-K, e α -NiFeOCPc@rGO-Na.....	180
Figura 78. Gráficos de Tafel correspondentes (mesma cor) dos materiais precursores e seus respectivos nanocompósitos α -Ni@rGO-K, α -Ni@rGO-Na, α -NiFeOCPc@rGO-K, e α -NiFeOCPc@rGO-Na.....	183
Figura 79. Curvas de polarização LSV obtidas em $v = 5$ mV·s ⁻¹ , após 70 a 200 ciclos de CV, em solução de KOH 1,0 mol·L ⁻¹ , para os nanocompósitos α -NiFeOCPc@rGO-K preparados por adição de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de FeOCPc a 15 mL da suspensão de α -Ni@rGO-K. O eletrodo de trabalho foi submetido a rotação constante de 1600 rpm para remover as bolhas de O ₂ geradas.....	184
Figura 80. Dados de EIS para eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (0,5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) e α -NiFeOCPc@rGO-K	

(4:15). (A) Gráficos de Nyquist e as respectivas curvas simuladas, (B) espectros de Bode fase em potencial DC de 1,525 V vs RHE e as respectivas curvas simuladas, e (C) o circuito equivalente usado nas simulações. As medidas do EIS foram obtidas aplicando-se uma perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz, após 200 ciclos de CV sucessivos na faixa de potencial de 1,025 a 1,625 V vs RHE, em KOH 1,0 mol·L⁻¹ e $v = 0,1$ V·s⁻¹. 186

Figura 81. (A) Densidade de corrente em função do tempo registrado durante a eletrólise (OER) usando eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) e α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) a um potencial constante de 1,64 V e 1,67 V vs RHE, respectivamente. LSVs de eletrodos de GC modificados com (B) α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) e (C) α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) em KOH 1,0 mol·L⁻¹, antes (linha preta) e depois (linha vermelha) de 8 horas de eletrólise contínua são também mostrados. O eletrodo de trabalho foi mantido sob rotação a 1600 rpm para remover as grandes quantidades de bolhas de O₂ geradas no processo, como mostrado na foto (D)..... 188

Figura 82. Espectros de XPS de eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) (A) antes (linha preta) e (B) após (linha vermelha) 8 horas de eletrólise contínua a 1,64 V vs RHE..... 189

Figura 83. Representação da estrutura da prednisona (esquerda) e prednisolona (direita).. 190

Figura 84. Diagrama esquemático da célula de três eletrodos utilizada nas medições amperométricas: (A) Eletrodo de trabalho (FTO modificado), (B) eletrodo auxiliar, (C) eletrodo de referência, (D) placa acrílica com reservatório de solução, (E) placa acrílica com uma abertura, (F) uma película de polímero com uma abertura de 3 mm de diâmetro que define a área do eletrodo (0,07 cm²), (G) Placa acrílica com reentrância para eletrodo de trabalho, (H) placa acrílica, (I) parafusos e (J) porcas para montar a célula..... 196

Figura 85. Fotografia da célula de análise amperométrica por injeção em fluxo montada. As partes principais indicadas são: a) eletrodo de trabalho de FTO (WE); b) eletrodo auxiliar (AE); c) eletrodo de referência (RE); e d) orifício para WE e filme polimérico com abertura que define a área geométrica do eletrodo de trabalho (0,35 cm²). 197

Figura 86. Comparação dos resultados de XPS do α -NiCe, α -Ni(OH)₂ e CeO₂/Ce(OH)₃. (A) % atômica determinada a partir dos espectros globais; (B) espectros de alta resolução Ni_{2p}; (C) espectros de alta resolução Ce_{3d} e (D) espectro do α -NiCe antes e após calcinação a 240 °C. 199

Figura 87. Difratomogramas de raios-X de pó das nanopartículas de α -Ni(OH) ₂ e α -NiCe (insert: XRD na faixa de 3 a 20° com pico (003) bem definido, obtido com o acessório de dispersão de ar); e (B) difratograma de raios-X de pó do óxido/hidróxido de cério.....	200
Figura 88. Imagens de TEM do α -Ni(OH) ₂ (A-B) e α -NiCe (C-D) depositado em folhas de GO em diferentes magnificações, na faixa de 20.000x a 100.000x. (E-F) Imagens de STEM do α -NiCe sobre GO. A figura 79E mostra uma imagem de campo claro no modo STEM (usando elétrons transmitidos) mostrando NPs escuras de α -NiCe homogeneamente dispersas na superfície do GO, enquanto 79F mostra a mesma imagem de STEM no modo campo escuro, formada por elétrons difratados, onde as NPs de α -NiCe aparecem brancas.....	203
Figura 89. Imagens de TEM para o Ce(OH) ₃ /CeO ₂ após a síntese: (A) 10 min e (B) 24 horas. Imagens de STEM para α -NiCe após quatro semana (C-D).....	204
Figura 90. Imagens de HRTEM do α -Ni(OH) ₂ (A), α -NiCe (B) e (C-D) Ce(OH) ₃ /CeO ₂ . ..	205
Figura 91. Espectros (A) FTIR e (B) Raman de (a) prednisona (linha preta), (b) α -NiCe (linha vermelha) e (c) α -NiCe tratados com prednisona e copiosamente lavados com água (4x) para remover o excesso (linha azul). Note que os espectros FTIR b e c são quase idênticos, indicando uma interação muito pequena entre esses materiais.	207
Figura 92. Espectros (A) FTIR e (B) Raman usando laser de 488 nm do α -Ni(OH) ₂ (a, linha preta) e α -Ni(OH) ₂ tratados com prednisona e lavados com água (4x) para remover o excesso (b, linha vermelha). Os espectros quase idênticos em (A) indica uma interação muito fraca da prednisona com α -Ni(OH) ₂	207
Figura 93. Voltamogramas ciclicos dos eletrodos modificados com (A) α -Ni(OH) ₂ e (B) α -NiCe, em $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em solução de KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	208
Figura 94. Dados de EIS do α -Ni(OH) ₂ (A-B, preto) e α -NiCe (C-D, vermelho), em KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e potencial DC de 0,3 V; e espectros (E) Nyquist e (F) Bode fase em potencial DC de 0,5 V na presença e ausência de prednisona. Os dados de EIS foram obtidos após 200 ciclos sucessivos de CV, em velocidade de varredura de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, sobrepondo uma perturbação AC ($\Delta E=10 \text{ mV}$) na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz	210
Figura 95. Circuitos equivalentes de linha de transmissão utilizados para simular os dados de EIS do (A) α -Ni(OH) ₂ , α -NiCe e α -Ni(OH) ₂ + Prednisona e (B) α -NiCe + Prednisona, num potencial DC aplicado de 0,3 V e potencial AC de 10 mV.	212

Figura 96. Circuito equivalente de linha de transmissão utilizado para simular os dados do EIS do α -Ni(OH)₂, α -NiCe e α -Ni(OH)₂ + Prednisona e α -NiCe + Prednisona a um potencial DC aplicado de 0,5 V e potencial AC de 10 mV.213

Figura 97. Cromatograma líquido da solução gerada por eletrólise de 2 mg de prednisona em 10 mL de solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, a um potencial fixo de 0,5 V (vs. Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 mol·L⁻¹) durante 5 horas, usando um eletrodo de FTO modificado com α -NiCe. O esquema reacional e as estruturas das espécies correspondentes aos picos A, B e C foram também incluídas.214

Figura 98. A) Resposta amperométrica obtida em 0,5 V por injeção sucessiva de uma solução padrão 8,0 μ mol·L⁻¹ de prednisona com concentração crescente de 0,0 a 76,9 μ mol·L⁻¹ em 5,0 mL de KOH 1,0 mol·L⁻¹ usando eletrodo de FTO (linha azul), eletrodo de FTO modificado com α -Ni(OH)₂ (linha preta) e modificado com α -NiCe (linha vermelha). B) Gráfico de corrente vs. concentração de prednisona. C) FIAGramas registrados em injeções sucessivas de 4, 6, 8 e 10 μ M de solução de prednisona em solução de KOH 1,0 mol·L⁻¹; e D) Gráfico de corrente vs. concentração de prednisona, na faixa de 4 a 10 μ M.215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de difração de raios-X do β -Ni(OH) ₂ calculados usando os parâmetros de rede relatados por McEwen[38], e parâmetros de difração de raios-X do α -Ni(OH) ₂ calculados usando os parâmetros de rede relatados por Pandya <i>et al.</i> [42]. Menos dígitos significativos são fornecidos para picos envolvendo o eixo cristalográfico <i>c</i> [(001), (111), etc.]. Os ângulos de difração são listados para fontes de raios-X de Cu K α (λ = 1,542 Å). Tabela adaptada da referência[15].....	49
Tabela 2. Reagentes utilizados, procedência, grau de pureza e fórmula molecular.	94
Tabela 3. Proporção da dispersão de nanopartículas de α -Ni(OH) ₂ e GO em glicerol, utilizada na preparação de nanocompósitos de α -Ni(OH) ₂ @GO.....	114
Tabela 4. Valores de 2θ dos picos de reflexão nos planos (003), (006), (101) e (110) e suas respectivas distâncias basais para os materiais α -Ni(OH) ₂ , α 1-Ni(OH) ₂ @GO e α 2-Ni(OH) ₂ @GO.....	119
Tabela 5. Valores de resistência e capacitância (R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu 1}$, R_{TC2} e $C_{\mu 2}$) determinados usando o circuito equivalente mostrado na Figura 48C	130
Tabela 6. Ângulos de difração de raios-X correspondentes aos picos de reflexões (003), (006), (101) e (110), e suas respectivas distâncias basais calculadas a partir dos picos (003) e (006) do α -Ni(OH) ₂ , α -NiCo(OH) ₂ , α -Ni(OH) ₂ @rGO e α -NiCo(OH) ₂ @rGO. As distâncias calculadas referentes as reflexões (101) e (110) também foram incluídas.	144
Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos determinados a partir dos CVs de todos os eletrodos modificados em solução de KOH 1,0 mol·L ⁻¹ como eletrólito de suporte, velocidade de varredura = 50 mV s ⁻¹	153
Tabela 8. Valores de resistência e capacitância (R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu 1}$, R_{TC2} e $C_{\mu 2}$) determinados para os materiais α -Ni(OH) ₂ (N1-N3), nanocompósito de α -Ni(OH) ₂ com GO (NG1-NG3), e nanocompósito de α -NiCo(OH) ₂ com GO (NCG1-NCG3) usando o circuito equivalente mostrado na Figura 61G	155
Tabela 9. Comparação das capacidades de carga/capacitâncias específicas e porcentagem de retenção de carga em função da densidade de corrente de materiais à base de hidróxido de níquel e materiais carbonáceos.	161
Tabela 10. Determinação em duplicata das quantitativa de ferro e níquel nos nanocompósitos ternários α -NiFeOCPc@rGO-K por ICP-OES.....	179

Tabela 11. Parâmetros de EIS do α -NiFeOCPc@rGO-K (0,5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) e α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15) determinados por simulação dos dados experimentais usando o circuito equivalente mostrado na Figura 80C . As medidas de EIS foram registradas aplicando-se perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) em um potencial DC de 1,525 V vs RHE, na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz, após 200 ciclos de CV sucessivos na faixa de potencial de 1,025 a 1,625 V vs RHE, em KOH 1,0 mol·L ⁻¹ e $v = 0,1$ V·s ⁻¹	186
Tabela 12. Dados de XRD (ângulos dos planos de reflexão-2 θ e suas correspondentes distâncias interplanares) medidas para o α -Ni(OH) ₂ puro e α -NiCe.	201
Tabela 13. Dados de EIS do α -Ni(OH) ₂ e α -NiCe na presença e ausência de prednisona em potencial DC de 0,3 V e potencial AC de 10 mV.....	212
Tabela 14. Dados de EIS do α -Ni(OH) ₂ e α -NiCe na ausência e presença de 80 μ M de prednisona em potencial DC de 0,5 V e potencial AC de 10 mV.	213
Tabela 15. Parâmetros eletroanalíticos mostrando o desempenho analítico de eletrodos modificados para determinação amperométrica de prednisona.....	216

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	39
1.1. Nanotecnologia e Nanomateriais	39
1.1.1. Nanocompósitos	41
1.2. Hidróxido de Níquel: Um material multifuncional	44
1.2.1. Estrutura do Hidróxido de Níquel	45
1.2.2. Comportamento Eletroquímico do Ni(OH) ₂	49
1.2.3. Estratégias de estabilização termodinâmica sinérgica em α -Ni(OH) ₂	51
1.2.4. Multifuncionalidade de Materiais Nanoestruturados Baseados em α -Ni(OH) ₂	54
1.3. Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido.....	58
1.3.1. Métodos de Sínteses	60
1.4. Reação de Evolução de Oxigênio	66
1.4.1. Energia: O desafio do nosso século	66
1.4.2. Oxidação da Água, um obstáculo a ser vencido	67
1.4.3. A busca pelo eletrocatalisador ideal	69
1.5. Armazenamento de energia: Baterias e Capacitores.....	73
1.5.1. Supercapacitores (Capacitores Eletroquímicos)	75
1.5.2. Dispositivos Supercapacitores	83
1.6. Sensores Químicos-Eletroquímicos e Eletrodos Modificados.....	89
2. OBJETIVOS	93
2.1. Objetivos gerais	93
2.2. Objetivos específicos	93
3. MATERIAIS E MÉTODOS	94
3.1. Reagentes	94
3.2. Métodos de caracterização.....	95
3.2.1 Espectroscopia Raman.....	95
3.2.2 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)	96
3.2.3 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	96
3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	97
3.2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).....	97
3.2.6 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	100
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	100

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	101
3.2.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)	104
3.2.10 Difractometria de Raios X (XRD).....	104
3.2.11 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	105
3.2.12 Espessura dos Filmes.....	106
3.2.13 Caracterização Eletroquímica.....	106
3.2.14. Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa (LC-MS)	107
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
4.1. Nanocompósitos baseados em α -Ni(OH) ₂ e Óxido de Grafeno	109
4.1.1. Preâmbulo.....	109
4.1.2. Materiais e Métodos	112
4.1.3. Resultados e Discussão.....	116
4.1.4 Conclusão Parcial	133
4.2. Nanocompósitos Baseados em α -NiCo(OH) ₂ e Óxido de Grafeno Reduzido.....	133
4.2.1. Preâmbulo.....	133
4.2.2. Materiais e Métodos	136
4.2.3 Resultados e discussão.....	138
4.2.4 Conclusão Parcial	161
4.3. Efeitos Sinérgicos em Materiais Nanocompósitos Baseados α -Ni(OH) ₂ -FeOCPc@rGO Para a Reação de Evolução de Oxigênio	162
4.3.1. Preâmbulo	162
4.3.2. Materiais e Métodos	164
4.3.3. Resultados e Discussão.....	169
4.3.4. Conclusão Parcial	189
4.3. Sensor Amperométrico Baseado em α -NiCe(OH) ₂	190
4.3.1. Preâmbulo.....	190
4.4.2. Materiais e Métodos	193
4.4.3. Resultados e Discussão.....	198
4.4.4. Conclusão Parcial	217
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	218
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	221
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	223
APÊNDICE A (INFORMAÇÕES ADICIONAIS).....	259

APÊNDICE B (TRABALHOS PUBLICADOS COMO 1º AUTOR).....	262
APÊNDICE C (CONTRIBUIÇÕES EM COLABORAÇÕES)	304
4.4. Trabalho em colaboração 1: Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide	304
4.5. Trabalho em colaboração 2: Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH) ₂ /Smectite Clay Composites	305
4.6. Trabalho em colaboração 3: CoTRP/Graphene oxide composite as efficient electrode material for dissolved oxygen sensors	306
4.7. Trabalho em colaboração 4: Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe ₂ O ₃) for methyl mercaptan detection at room temperature	308
4.8. Trabalho em colaboração 5: Correlating surface growth of nanoporous gold with electrodeposition parameters to optimize amperometric sensing of nitrite	309
4.9. Trabalho em colaboração 6: Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor	312
4.10. Trabalho em colaboração 7: Thiosemicarbazone@Gold nanoparticle hybrid as selective SERS substrate for Hg ²⁺ ions	313
4.11. Trabalho em colaboração 8: Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine	314
4.12. Trabalho em colaboração 9: Enhancement of stability and specific charge capacity of alpha-Ni(OH) ₂ by Mn(II) isomorphic substitution.....	315
4.13. Trabalho em colaboração 10: Solventless preparation of Fe ₃ O ₄ and Co ₃ O ₄ nanoparticles: a mechanochemical approach	316
4.14. Trabalho em colaboração 11: GO composite encompassing a tetra-ruthenated cobalt porphyrin-Ni coordination polymer and its behavior as isoniazid BIA sensor	318
APÊNDICE D (PRIMEIRA PÁGINAS DOS ARTIGOS EM COLABORAÇÕES).....	320
SÚMULA CURRICULAR	330

1. Introdução

1.1. Nanotecnologia e Nanomateriais

O ano de 1959 é considerado um marco para o nascimento da nanociência e da nanotecnologia. Naquele ano, o físico norte americano Richard Feynman proferiu a famosa palestra intitulada “*There's plenty of room at the bottom*”, em tradução literal “*Há mais espaço lá embaixo*”[1], durante a Reunião Anual da American Physical Society. Feynman considerava que seria possível a manipulação direta de átomos individuais, e defendeu a hipótese de que não existe qualquer obstáculo teórico à construção de pequenos dispositivos no limite atômico, nem mesmo o princípio da incerteza[2].

No entanto, as ideias e conceitos futurísticos formulados por Feynman concernente à nanotecnologia não obtiveram um impacto imediato[2]. Somente após uma significativa evolução científica e tecnológica, principalmente no campo da instrumentação analítica, com o desenvolvimento dos microscópios de tunelamento e de força atômica e os fantásticos avanços nas técnicas de microscopia eletrônica, tornou-se possível a visualização e manipulação de átomos, como bem exemplificado no vídeo denominado “O menino e seus átomos: o menor filme do mundo” lançado pela IBM. Esse filme é uma forma divertida de compartilhar o mundo em escala atômica e mostrar às pessoas o grande avanço que há por trás da manipulação de átomos, onde os pontos mostrados se referem a moléculas de monóxido de carbono dispostas sobre uma lâmina de cobre. Com as moléculas, os pesquisadores da IBM montaram desenhos de um menino e de outros objetos. Os átomos foram sendo reposicionados sucessivamente, formando os vários quadros da animação. A animação[3] foi composta pelas imagens das “fotografias” quadro a quadro reunidas e apresentadas de forma contínua em função do tempo.

Figura 1. Imagens extraídas do vídeo denominado de “A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie” (do inglês, Um garoto e seus átomos: o menor filme do mundo). Imagens no tempo t de (A) 48, (B) 47, (C) 69 e (D) 89 segundos. Retirado da referência[3].

Atualmente os conceitos demonstrados por Feynman vem sendo intensamente empregados em uma diversidade de campos, possibilitando avanços revolucionários na medicina, engenharia, telecomunicações e principalmente em ciência básica nas áreas de química, física e biologia[4]. Como consequência do progresso científico associado ao que foi exposto anteriormente, uma nova área interdisciplinar nasceu na ciência: a nanotecnologia. Nas últimas décadas os interesses científicos se voltaram principalmente para o estudo e aplicação dos conceitos nanotecnológicos, uma vez que demonstrou-se ser uma linha promissora na ciência, tecnologia e inovação. Isso se deve principalmente aos sofisticados métodos de preparação dos chamados **nanomateriais**, isto é, os materiais que se encontram na escala nanométrica, onde pelo menos uma de suas dimensões físicas encontra-se tipicamente na faixa de 1 a 100 nm.

As propriedades físico-químicas dos materiais dentro da escala nanométrica são diferenciadas e dependentes do seu tamanho. A compreensão dos fenômenos relacionados a essa escala de dimensões permite o desenvolvimento de dispositivos e produtos tecnológicos específicos, sendo essa a base da nanotecnologia[5]. Dessa forma, a nanotecnologia se foca no

estudo, desenvolvimento e caracterização de materiais nanométricos, através de diversas técnicas analíticas, para usufruto da sociedade.

Atualmente, os nanomateriais possuem grande relevância em diversas áreas de pesquisa devido às suas potencialidades singulares (e em muitos casos, ainda desconhecidas) em diversos campos, como materiais ópticos, magnéticos, supercapacitores, catalíticos e, principalmente, eletrocatalíticos (sendo conhecidas como excelentes e diferenciados catalisadores redox) e sensoriais. Essas propriedades são diretamente relacionadas ao tamanho, formato e morfologia das partículas, sendo determinantes para as finalidades à serem dadas ao material. Todas essas propriedades, somadas à altíssima área superficial, fazem da nanotecnologia uma área amplamente estudada atualmente, com elevado interesse comercial e acadêmico[5].

1.1.1. Nanocompósitos

Apesar da versatilidade dos nanomateriais citados no tópico anterior, geralmente para aplicações reais esses materiais em sua forma pura podem não conter todas as características necessárias para determinado uso. Nesse sentido, observou-se a necessidade de combiná-los a fim de obter propriedades melhoradas ou novas propriedades, como resistência, rigidez, permeabilidade, propriedades elétricas, biodegradabilidade e propriedades óticas que são difíceis de se alcançar apenas com os componentes individuais[6]. Levando em consideração o exposto anteriormente, a preparação de **materiais compósitos/nanocompósitos** pode ser a alternativa ideal para obter propriedades específicas que atendam aos requisitos especiais de certas aplicações.

Compósitos são materiais **multicomponentes** que podem ser formados por múltiplos domínios de fases diferentes no qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua[7]. A fase é a região de um material que não apresenta variação das propriedades termodinâmicas intensivas ao longo de sua extensão[8]. Geralmente os materiais compósitos

são formados pela **matriz**, *fase contínua* e de maior fração volumétrica da mistura, e a *fase dispersa* (**carga**). Se num determinado compósito, pelo menos uma de suas fases tem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, ele pode ser denominado **nanocompósito**[7, 8].

É importante destacar que a arquitetura específica destes materiais proporciona um **efeito sinérgico** entre as fases (matriz e carga) originando também compostos com propriedades físicas e químicas distintas daquelas dos componentes isolados[9], principalmente quando uma ou mais dessas fases se encontra na escala nanométrica. De fato, as cargas nessa escala, podem se dispersar de forma homogênea e maximizar as interações de curto alcance com os demais componentes, como consequência de sua elevada área superficial, que pode resultar em propriedades singulares[9].

Apesar da preparação e aplicação de “nanocompósitos” serem relativamente recente no campo da ciência dos materiais, estes materiais foram utilizados durante séculos pela natureza[6], e os cientistas estão aprendendo com os sistemas naturais. Em 1998, Oriakhi publicou um artigo intitulado "Nano Sandwiches"[10] na revista Chemistry in Britain, afirmando: "A natureza é um químico mestre com um talento incrível". Usando reagentes naturais e polímeros como carboidratos, lipídios e proteínas, a natureza converte materiais relativamente frágeis como o carbonato de cálcio e a celulose em compósitos leves e fortes como os ossos e conchas, e a madeira[11]. Estes são exemplos de nanocompósitos, feitos pela mistura de duas ou mais fases, como partículas, camadas ou fibras, onde pelo menos uma das fases está na faixa de tamanho nanométrico[11].

Como mencionado anteriormente, a busca de novos nanomateriais está sendo inspirada pela elegância das estratégias e estruturas, buscando-se a versatilidade e funcionalidade dos compósitos naturais. E, tendo-os como base, nos últimos anos vários grupos de pesquisa focaram suas atenções no preparo de nanomateriais com controle estrutural, ou seja, o **design** de materiais com propriedades controladas visando aplicações específicas.

Um exemplo desse tipo de abordagem foi empregado no trabalho de Wang e colaboradores[12], onde um biossensor eletroquímico não-enzimático para acetilcolina (ACh) foi construído com base em hidróxidos duplos lamelares de Ni-Al (denominado de NiAl-LDHs) e decorados com pontos de carbono (CDs, Carbon dots), formando o nanocompósito NiAl-LDH/CD. O NiAl-LDH com uma estrutura semelhante a flores e elevada área superficial específica atuou como matriz (**Figura 2A**). Em seguida, os CDs com carga de superfície negativa foram empregados para decorar os NiAl-LDHs com camadas carregadas positivamente, para obter os compósitos NiAl-LDH/CD, como facilmente visualizado na imagem de TEM mostrada na **Figura 2B**. Em comparação com o NiAl-LDH, os nanocompósitos de NiAl-LDH/CD exibiram condutividade elétrica e desempenho eletrocatalítico aprimorados para a oxidação de ACh. De fato, o eletrodo de carbono vítreo modificado com NiAl-LDH/CD apresentou ampla faixa de resposta linear de 5 a 6885 μM , alta sensibilidade de $133,20 \pm 0,03 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e baixo limite de detecção de 1,7 μM , superiores aos dos biossensores eletroquímicos de ACh não-enzimáticos. O biossensor também exibiu uma boa durabilidade e estabilidade a longo prazo e uma excelente seletividade para a detecção de ACh. O bom desempenho na detecção não-enzimática da ACh foi atribuído ao efeito sinérgico entre a matriz de elevada área superficial e a carga com boa condutividade elétrica e biocompatibilidade, ou seja, o NiAl-LDH e os CDs, respectivamente, demonstrando a importância dos materiais compósitos para obtenção de propriedade desejáveis.

Figura 2. Imagens de (A) SEM e (B) TEM do nanocompósito NiAl-LDH/CD. Adaptado de L. Wang, X. Chen, C. Liu, W. Yang, Non-enzymatic acetylcholine electrochemical biosensor based on flower-like NiAl layered double hydroxides decorated with carbon dots, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233 (2016) 199-205, Copyright (2019), com permissão da Elsevier[12].

1.2. Hidróxido de Níquel: Um material multifuncional

O hidróxido de níquel e seus derivados encontram diversas aplicações nos campos da química, da física e da engenharia. Desde a primeira metade do século XX, o hidróxido de níquel vem sendo usado como material de eletrodo para baterias (exemplos foram o trabalho de Hauler [13] e a patente de Robert [14]). Os hidróxidos de níquel também são componentes importantes das camadas superficiais que se formam eletroquimicamente ou pela corrosão do níquel metálico das ligas à base de níquel. No final dos anos 1900, a pesquisa sobre hidróxidos de níquel foi principalmente focada nessas duas áreas[15].

Atualmente, as baterias à base de níquel estão bastante difundidas no mercado, incluindo as tecnologias de níquel-cádmio (NiCd) e níquel-hidreto metálico (NiMH)[16, 17]. Recentemente, McBreen analisou as aplicações de hidróxidos de níquel nas modernas tecnologias de bateria[17]. Mas os hidróxidos de níquel já não se limitam aos laboratórios que investigam baterias e processos de corrosão[15]. Hoje, esses materiais estão envolvidos em uma diversidade de aplicações práticas, que incluem fotocatalise[18, 19], eletrocatalise[20, 21], supercapacitores híbridos[22-26], dispositivos eletrocromáticos [27-29], sensores eletroquímicos [30-33] e muito mais[15, 34, 35].

Essa diversidade de aplicações está intimamente relacionada aos recentes e numerosos avanços na preparação de materiais baseados em hidróxido de níquel. Isso ocorreu principalmente devido aos progressos significativos no campo da nanotecnologia, onde nanoestruturas com morfologias complexas, tais como, nanoflores (nanoflower) e nanofitas (nanoribbons) são facilmente preparadas e frequentemente descritas na literatura[15]. Existem agora literalmente centenas de maneiras já relatadas para sintetizar materiais baseados em hidróxido de níquel, incluindo métodos mais recentes, como síntese assistida por micro-ondas[36] e sonoquímica[37].

1.2.1. Estrutura do Hidróxido de Níquel

O hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), assim como seus sais de hidróxidos duplos ($\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M é um metal bivalente, M^{2+}) e hidróxidos duplos lamelares ($[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em que M^{3+} são íons metálicos trivalentes e A^{m-} um contra-íon com carga m-) pertencem a classe dos sólidos inorgânicos lamelares, contendo uma estrutura análoga a da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), caracterizados por apresentarem lamelas sobrepostas ao longo do eixo cristalográfico *c*.

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresenta polimorfismo, como inicialmente proposto por Bode et al.[38], onde identificou-se os dois pseudopolimorfos do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no estado reduzido, denotados α e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e outras duas no estado oxidado γ - NiOOH e β - NiOOH .

O material na fase β (**Figura 3**) é isoestrutural a brucita, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e ocorre naturalmente como o mineral teofrastite[15, 39]. Esse polimorfo pode ser estruturalmente caracterizado por apresentar uma célula unitária hexagonal de empacotamento compacto de átomos de oxigênio formando a rede cristalina hexagonal (**Figura 3D**), onde os íons Ni^{2+} ocupam sítios octaédricos. Os átomos de hidrogênio estão ocupando sítios tetraédricos em relação aos oxigênios na região interlamelar (HO_4) e participam de ligações do tipo Van der Waals (**Figura 3A**), principal responsável pela manutenção da estrutura lamelar [2, 9]. De fato, o β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é um material cristalino, anidro, estequiométrico, e consequentemente neutro, contendo lamelas organizadas ao longo do eixo cristalográfico *c* (**Figura 3B-C**) [40]. Seus parâmetros de rede são $a = 3,12 \text{ \AA}$ $c = 4,6 \text{ \AA}$, que correspondem respectivamente à distância Ni-Ni nas lamelas e entre as lamelas, respectivamente[9]. É importante ressaltar que o valor de *c* está relacionado à distância basal “*d*”, sendo bastante usado para diferenciar os polimorfos do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como será mostrado a seguir.

Figura 3. Estrutura cristalina do β -Ni(OH)₂ representada por esferas e varetas para (A) célula unitária, visualizadas por diferentes planos cristalinos (B), (C) e (D). Esferas grandes (cinza), Ni²⁺; esferas médias (vermelhas), O²⁻; esferas pequenas (rosa), H⁺.

O α -Ni(OH)₂ também apresenta estrutura análoga a da brucita com sistema cristalino hexagonal. No entanto, diferentemente da fase β , o α -Ni(OH)₂ apresenta estrutura hidratada e lamelas positivamente carregadas como consequência da deficiência de íons OH⁻, podendo ser melhor representada pela fórmula [Ni(OH)_{2-x}.mH₂O]^x. O grau de hidratação varia dentro da faixa de $0,41 \leq m \leq 0,7$ [41]. Embora o material esteja intrinsecamente hidratado, as moléculas de água são tipicamente omitidas na fórmula escrita, isto é, o material é simplesmente denotado como α -Ni(OH)₂. As moléculas de água intercaladas não ocupam posições fixas, tendo liberdade para girar e transladar dentro do plano *a-b* interlamelar. Na verdade, a água atua como uma "cola amorfa" que mantém juntas as camadas de Ni(OH)₂ [15, 41]. Como resultado, as camadas adjacentes têm pouca, ou quase nenhuma, tendência a se orientar uma em relação à outra. Este motivo aleatório de orientação de camadas é conhecido como uma estrutura "turbostrática" [15, 41].

No α -Ni(OH)₂ a carga residual positiva na região interlamelar é neutralizada pela intercalação de ânions, sendo por esse motivo também chamado de sal de hidróxido lamelar.

Assim, a fase alfa pode ser integralmente representada e formulada como $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (com $x = 0,15$ a $0,20$), sendo A o contra-íon intercalado com carga m^- , que pode ser Cl^- , NO_3^- , AcO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , dentre outros. A literatura mostra que o espaçamento interlamelar “ d ” do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ contendo NO_3^- ou CO_3^{2-} é tipicamente $7,8 \leq c \leq 8,2$ Å, enquanto que esse mesmo material contendo o ânion adipato $[(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2)_2]^{2-}$ intercalado apresentou valor de $c = 13,2$ Å. Esta é uma expansão de 65% em relação a estrutura original [15, 42, 43]. Interessantemente, Delahaye-Vidal e colaboradores[43] mostraram que a distância basal cresce linearmente em função do número de átomos de carbono presentes nos ácidos carboxílicos intercalados, como mostrado na **Figura 4**. É importante também notar que o aumento do espaçamento na região interlamelar (altura da galeria) presumivelmente é acompanhado pela incorporação de moléculas adicionais de água.

Figura 4. Relação entre a distância basal e o número de átomos de carbono presentes em ânions carboxilatos orgânicos intercalados na estrutura do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Adaptado de A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode, Solid State Ionics, 84 (1996) 239-248, Copyright (2019), com permissão da Elsevier[43].

Como discutido acima, a presença de moléculas de água e íons intercalados, maior espaçamento basal e consequente estrutura turbostrática são as principais características estruturais do α -Ni(OH)₂ e que o diferencia do material na fase beta. Essas diferenças estruturais podem ser rapidamente confirmadas por difração de raios-X, onde as larguras, intensidades e a posição do pico (001) referente à distância basal são bastante diferentes nos dois polimorfos. De fato, no α -Ni(OH)₂ esse pico é de baixa intensidade, largo e encontra-se deslocado para menores ângulos, confirmando a baixa cristalinidade (**Figura 5B**), ou seja, uma elevada desorganização estrutural ao longo do eixo cristalográfico *c* e altos valores de espaçamento basal tipicamente reportados para materiais nessa fase cristalina (**Tabela 1**). Diferentemente, no β -Ni(OH)₂ aquele mesmo pico (001) apresenta intensidade relativamente maior, sendo bem mais fino e deslocado para maiores valores de 2θ , caracterizando uma estrutura mais cristalina e com menor espaçamento interlamelar (**Figura 5A**). Além disso, os picos relacionados a organização lamelar encontrados na faixa de 2θ de 30 a 40° apresentam diferenças significativas. Nos materiais na fase alfa aqueles picos são assimétricos e caracterizam a interação aleatória das lamelas na estrutura turbostática dos mesmos.

Figura 5. Padrões de difração de raios-X de pó do Ni(OH)₂ obtido utilizando uma fonte de raios-X de Cu K α . (a) β -Ni(OH)₂, (b) α -Ni(OH)₂ apresenta picos com baixa intensidade, devido à alta desordem estrutural.

Tabela 1. Parâmetros de difração de raios-X do β -Ni(OH)₂ calculados usando os parâmetros de rede relatados por McEwen[38], e parâmetros de difração de raios-X do α -Ni(OH)₂ calculados usando os parâmetros de rede relatados por Pandya *et al.* [42]. Menos dígitos significativos são fornecidos para picos envolvendo o eixo cristalográfico c [(001), (111), etc.]. Os ângulos de difração são listados para fontes de raios-X de Cu K α ($\lambda = 1,542$ Å). Tabela adaptada da referência[15].

Índices de Miller	β -Ni(OH) ₂		α -Ni(OH) ₂		® α -Ni(OH) ₂	
(hkl)	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)
(001)*	19,3	4,605	11,1	8,0	11,35	7,79
(100)	33,1	2,707	19,2	4,64	-	-
(002)	-	-	22,2	4,0	22,73	3,91
(210)	-	-	52,4	1,75	-	-
(101)	38,6	2,334	-	-	33,45	2,67
(004)	-	-	45,3	2,0	-	-
(110)	59,1	1,563	33,6	2,67	59,98	1,54
(301)	-	-	61,3	1,5	-	-
(111)	62,8	1,480	35,5	2,5	-	-
(200)	69,4	1,354	39,0	2,31	-	-
(201)	72,8	1,299	-	-	-	-
(202)	82,7	1,167	-	-	-	-
(113)	89,5	1,095	-	-	61,25	1,51

*Foi utilizado a definição de célula unitária e os índices de Miller relatados por Bode et al.[38] e McEwen[41], em que a distância entre folhas $d = c$. No entanto, tornou-se usual uma definição de célula unitária na qual $d = c/3$ (por exemplo, [42]). Nessas fontes, os índices de Miller também variam por um fator de três (por exemplo, onde relatamos (001), seria (003), etc.). ®Valores de 2 θ e d mais utilizados na literatura, reportados por Delmas e colaboradores (JCPDS #38-0715 catalogue card) [44, 45].

1.2.2. Comportamento Eletroquímico do Ni(OH)₂

No final da década de 1960, Bode et al. propôs um esquema simples para explicar o comportamento na oxidação eletroquímica do hidróxido de níquel ao oxi-hidróxido de níquel (III) e a posterior redução de volta ao hidróxido de níquel (II)[15, 38]. Seu esquema envolve duas fases de hidróxido de níquel, α e β -Ni(OH)₂, e duas fases do material oxidado, β e γ -NiOOH (**Figura 6**). Embora a imagem completa seja um pouco mais informativa, às vezes com uma ou mais setas adicionadas (como a transição γ -NiOOH $\rightarrow$ β -Ni(OH)₂, como também mostrado na **Figura 6**), o esquema original, continua a ser uma boa descrição geral dos processos que ocorrem nos eletrodos de baterias de hidróxido de níquel[15]. Décadas de

trabalho determinaram uma descrição muito mais completa dos hidróxidos de níquel do que o modelo simples de duas fases mencionado acima.

Figura 6. Esquema geral dos processos químicos e eletroquímicos que ocorrem em eletrodos de baterias de hidróxido de níquel, conhecido como diagrama de Bode. Esquema completo adaptado da referência[34].

O polimorfo do hidróxido de níquel comercialmente utilizado como eletrodos positivos em baterias alcalinas secundárias, como por exemplo Ni-MH e Ni-Cd, é o β -Ni(OH)₂. Segundo Bode e colaboradores[38], quando submetido a um processo de carga o β -Ni(OH)₂ é oxidado a β -NiOOH (seta 1), apresentando capacidade de carga específica teórica de 289 mA·h·g⁻¹. Por sua vez, o α -Ni(OH)₂ é oxidado a γ -NiOOH (seta 4), com capacidade de carga específica teórica de 433 mA·h·g⁻¹, sendo capaz de transferir uma maior quantidade de carga por unidade de massa quando comparado com a fase β . De fato, na oxidação do α -Ni^{II}(OH)₂ a γ -Ni^{III}OOH o número de elétrons transferidos é de cerca de 1,5, sendo quase o dobro do número de elétrons trocados na oxidação do β -Ni^{II}(OH)₂ a β -Ni^{III}OOH (0,8 elétrons). Essa maior capacidade de carga do polimorfo alfa é devido a possibilidade do níquel atingir estados de oxidação mais altos, como por exemplo 3,5 ou maior[9], e a maior facilidade difusional dos íons na região interlamelar.

Além da menor capacidade de carga específica, o β -Ni(OH)₂ pode apresentar uma outra desvantagem, onde após a carga do β -Ni^{II}(OH)₂ a β -Ni^{III}OOH (seta 1), esse eletrodo pode sofrer um processo de **sobrecarga** eletroquímica e sua estrutura expandir a γ -Ni^{III}OOH (seta 3)[2]. Esse fenômeno é denominado de **efeito γ** , onde a formação do γ -Ni^{III}OOH com maior distância basal aumenta em 40% ou mais o volume original do eletrodo. Essa expansão do eletrodo pode causar tensão inter e intra-partículas resultando na danificação do eletrodo, sendo esse a principal inconveniência das baterias alcalinas secundárias baseadas em hidróxido de níquel como material eletroativo[9].

Apesar do α -Ni(OH)₂ apresentar uma maior capacidade de carga específica e estrutura com volumes semelhantes das fases oxidada e reduzida que evitaria o efeito γ , esse polimorfo ainda não é utilizado em eletrodos positivos em baterias alcalinas[2]. Isso decorre do fato do α -Ni(OH)₂ ser termodinamicamente metaestável, podendo se converter para β -Ni(OH)₂ quando estocado em contato com solução alcalina, processo denominado de **envelhecimento** (seta 6), ou durante processos sucessivos de carga/descarga eletroquímica, onde o material se transforma, gradativamente, até a conversão completa deste material no polimorfo β -Ni(OH)₂[2].

2.2.3. Estratégias de estabilização termodinâmica sinérgica em α -Ni(OH)₂

Devido à instabilidade termodinâmica da fase alfa do Ni(OH)₂, diversas estratégias foram empregadas para a estabilização deste polimorfo, dentre elas, destacam-se: a) a incorporação de diferentes cátions metálicos, b) intercalação de ânions e c) formação de compósitos com propriedades sinérgicamente melhoradas.

A primeira estratégia tem sido a mais reportada forma de obtenção de α -Ni(OH)₂ relativamente estáveis, e nesse campo uma diversidade de cátions metálicos foram incorporados, desde cátions bivalentes a cátions tetravalentes. Como mencionado

anteriormente, a substituição isomórfica de cátion níquel por um segundo do tipo M^{2+} , resulta na formação de sais de hidróxidos duplos (DHSs, do inglês Double Hydroxide Salts) com propriedades eletroquímicas melhoradas, transporte de carga e taxa de difusão iônica aprimoradas, bem como a maior estabilidade do material na fase alfa. De fato, recentemente Martins et al [46] reportaram o primeiro DHS baseado em níquel e manganês ($Ni^{2+}_{1-x}Mn^{2+}_x(OH)_2$ -DHS, onde $x = 0,05$ e $0,25$), exibindo excelentes propriedades eletroquímicas. O desempenho superior foi evidenciado pela alta capacidade de carga específica ($417,5 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$), mais de três vezes maior que o do α - $Ni(OH)_2$, e capacidade de retenção de carga de 86,5% mesmo após 5000 ciclos de carga/descarga galvanostática a $25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, indicando excelente estabilidade termodinâmica durante processos sucessivos de carga/descarga eletroquímica.

A estratégia de intercalação de ânions e/ou moléculas está intrinsicamente relacionada as propriedade e estrutura morfológica, uma vez que esses ânions são necessários para neutralizar as cargas positivas das lamelas. Assim, a presença dos mesmos interfere fisicamente na reorganização termodinamicamente favorável do material para a formação do material na fase beta, inibindo esse processo. Além disso, o tamanho do ânion intercalado influencia diretamente na distância basal (d) e consequentemente nas propriedades eletroquímicas do material modificado. De fato, Lee e colaboradores[47] reportaram que a troca de ânions dodecilssulfato intercalados por ânions menores (Cl^- , NO_3^- , AcO^- , SO_4^{2-}) em microesferas de α - $Ni(OH)_2$ resultou na retenção da morfologia, porém as propriedades eletroquímicas foram modificadas, como mostrado nos experimentos de carga-descarga galvanostática (**Figura 7**). Curiosamente, a capacitância específica foi determinada pelo tamanho dos ânions intercalados e não pelo espaçamento basal; por exemplo, o maior ânion (SO_4^{2-}), rendeu uma capacitância específica mais baixa quando comparada com o ânion menor, Cl^- (maior capacitância específica). Esses resultados mostram e reforçam a ideia de que ânions maiores impedem a

mobilidade de íons OH^- e dificultam o acesso aos sítios redox das lamelas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em uma extensão maior do que íons menores[47].

Figura 7. Representação esquemática das etapas de síntese de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, e o perfil de descarga do material com diferentes ânions intercalados. Adaptado de J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, Hierarchical Microspheres Based on $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Nanosheets Intercalated with Different Anions: Synthesis, Anion Exchange, and Effect of Intercalated Anions on Electrochemical Capacitance, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19445-19454, Copyright (2019), com permissão American Chemical Society [47].

Recentemente a estratégia de formação de compósitos com propriedades sinergicamente melhoradas foram reportadas, principalmente aqueles baseados em nanopartículas ancoradas em argila [48, 49]. Nunes Jr. e colaboradores[49] desenvolveram compósitos constituídos por argilas Argel (A) e Volclay (V), recobertas com nanopartículas de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Estes materiais exibiram propriedades eletroquímicas melhoradas em comparação com nanopartículas de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ puras. Interessantemente, eletrodos modificados com $\alpha\text{Ni-A}$ e $\alpha\text{Ni-V}$ apresentaram menor resistência para difusão de carga do que as nanopartículas puras, que ressalta de forma contundente a sinergia entre os materiais. A carga negativa sobre as camadas de argila parece favorecer a deposição de grandes quantidades de nanopartículas na superfície dos tactóides fornecendo vias eficientes para a difusão da carga, melhorando a resposta eletroquímica enquanto estabiliza o hidróxido de níquel na fase alfa, como confirmado pela capacidade de carga de 500-600 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (Ni) (**Figura 8**). Assim, os compósitos apresentam boas

Josué M. Gonçalves

perspectivas como materiais eletrocatalíticos para sensores amperométricos e dispositivos de armazenamento e de conversão de energia, devido à interação sinérgica das nanopartículas de αNi com os tactóides de argila.

Figura 8. Esquema mostrando eletrodos modificados com NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, e os compósitos $\alpha\text{Ni-A}$ e $\alpha\text{Ni-V}$, e esquema mostrando a forma preferencial de difusão de carga. Adaptado de C.V. Nunes, M. Danczuk, A.A. Bortoti, R.R. Guimarães, J.M. Gonçalves, K. Araki, E.d.P. Banczek, F.J. Anaissi, Enhanced Stability and Conductivity of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ /Smectite Clay Composites, J Electrochem Soc, 163 (2016) A2356-A2361, Copyright 2019, com permissão da Electrochemical Society[49].

Baseados nos resultados da literatura citados anteriormente, é factível afirmar que essas estratégias são bastante promissoras na estabilização do hidróxido de níquel na fase alfa eletroquimicamente mais ativa. Nesse sentido, os resultados apresentados nessa tese serão paltados nessas estratégias, assim como na combinação das mesmas para obtenção de nanopartículas e/ou nanocompósitos para diversas aplicações, como esperado para os materiais multifuncionais derivados de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

2.2.4. Multifuncionalidade de Materiais Nanoestruturados Baseados em $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$

Como mencionado anteriormente, nas últimas décadas esforços têm sido focados na preparação e estabilização de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ para aplicação em dispositivos, levando a uma corrida científica na busca de novas rotas sintéticas para a preparação de materiais nanoestruturados. Como mostrado no tópico 1.1, os materiais quando estruturados na escala nanométrica podem apresentar propriedades diferenciadas e promissoras. De fato, melhorias significativas nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ são descritas na literatura. Por

Josué M. Gonçalves

Tese de doutorado

exemplo, Li e colaboradores[50] reportaram uma estrutura do tipo core-shell (núcleo-casca) de nanotubos de carbono (CNTs) revestidos uniformemente por nanoflocos (nanoflakes) de alfa- $\text{NiCo}(\text{OH})_2$, como mostrado nas imagens de SEM (**Figura 9A**) e TEM (**Figura 9B**) abaixo. A incorporação de cobalto no hidróxido de níquel melhorou a condutividade elétrica, enquanto que a presença de íons sulfato intercalados ampliou o espaço interlamelar, o que melhorou a densidade de potência e a estabilidade. Os resultados eletroquímicos demonstraram que o hidróxido híbrido com proporção molar de Ni-Co de 1:2 exibe uma alta capacitância específica de $1151 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ a $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, com retenção de 61% em uma densidade de corrente 70 vezes maior. Além disso, 77% do valor de sua capacitância específica inicial foi mantida após 10 mil ciclos de carga/descarga.

Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de nanomateriais baseados em alfa-hidróxidos níquel. (A-B) $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2\text{@CNTs}$, (C) $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ contendo sítios substituídos

com Al, (D-E) α -Ni(OH)₂ nanoflower@Grafeno e α -Ni(OH)₂-RS (F, G e H). Figuras A-B foram adaptadas de M. Li, K.Y. Ma, J.P. Cheng, D. Lv, X.B. Zhang, Nickel–cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability, *J Power Sources*, 286 (2015) 438-444, copyright (2019), com permissão da Elsevier. Figuras C-D foram adaptadas de R. Wang, A. Jayakumar, C. Xu, J.-M. Lee, Ni(OH)₂ Nanoflowers/Graphene Hydrogels: A New Assembly for Supercapacitors, *Acs Sustain Chem Eng*, 4 (2016) 3736-3742. Copyright (2019), com permissão da American Chemical Society. Figura E adaptada com permissão da ESG Publisher. Figuras F,G e H foram adaptadas de P. Lu, Y. Lei, S. Lu, Q. Wang, Q. Liu, Three-dimensional rose-like α -Ni(OH)₂ assembled from nanosheet building blocks for non-enzymatic glucose detection, *Anal Chim Acta*, 880 (2015) 42-51, Copyright (2019), com permissão da Elsevier.

Analogamente, Wang et al[51], prepararam um novo material supercapacitor baseado em grafeno com estrutura de hidrogéis híbridos, na qual nanoflores de α -Ni(OH)₂ com espessuras de nanopétalas de aproximadamente 20 nm foram ancorados uniformemente em uma estrutura de grafeno tridimensional (**Figura 9C-D**). Os hidrogéis supercapacitores de α -Ni(OH)₂ nanoflores/Grafeno apresentaram excelentes capacitâncias específicas (1 A·g⁻¹; 1632 F·g⁻¹), suportando densidades de corrente de até 10 A·g⁻¹ e vida útil de 1000 ciclos, com retenção da capacitância de 95,2%.

Visando aplicação em baterias alcalinas, Wu e colaboradores[52], desenvolveram nanoplacas (nanoplates) de um hidróxido duplo lamelar baseado em α -NiAl(OH)₂ ou simplesmente α -Ni(OH)₂ com Al-substituído nos sítios de Ni(II), sintetizado através de um método de coprecipitação química (**Figura 9E**). O eletrodo de α -Ni(OH)₂ contendo 10% em mol de Al-substituído mostrou uma capacidade de carga máxima de 331 mA·h·g⁻¹ a uma taxa de 0,2 C. Além disso, o material resistiu a taxas de descarga muito elevadas, sendo capaz de manter 93% e 85% da capacidade de carga nas taxas de descarga de 1,0 e 2,0 C, respectivamente. Devido às suas estruturas e propriedades únicas, as nanoplacas de hidróxido de níquel e alumínio abriram novas perspectivas de aplicações nas áreas de baterias recarregáveis.

Devido a sua versatilidade, o alfa hidróxido de níquel também tem sido bastante promissor na fabricação de sensores eletroquímicos altamente sensíveis. De fato, Lu e

colaboradores[53] recentemente reportaram a preparação de estruturas de α -Ni(OH)₂ em forma de rosas (α -Ni(OH)₂-RS, **Figura 9F, G e H**), sintetizadas por um método hidrotérmico através da hidrólise de cloreto de níquel em uma mistura de água/etanol, na presença de polietilenoglicol (PEG). Imagens de FEG-SEM mostraram que o α -Ni(OH)₂-RS sintetizado apresentou nanopétalas com cerca 5 nm de espessura (**Figura 9F e G**), o que leva a maiores valores de área superficial eletroativa e rápida transferência eletrônica para a detecção de glicose. Comparado com o eletrodo de carbono vítreo (GC) sem modificação e o α -Ni(OH)₂/GC, o α -Ni(OH)₂-RS/GC apresentou maior atividade catalítica para a oxidação da glicose. Sob as condições ideais, o α -Ni(OH)₂-RS/GC oferece várias vantagens, como uma ampla faixa de resposta linear para detecção de glicose, variando de 0,87 mM a 10,53 mM, tempo de resposta curto (3 s), um limite de detecção de 0,08 mM (S/N = 3), bem como estabilidade a longo prazo e alta repetibilidade.

Além das aplicações em baterias, supercapacitores híbridos e sensores eletroquímicos, recentemente, vários trabalhos mostraram uma elevada atividade eletrocatalítica do α -Ni(OH)₂ frente a reação de evolução de oxigênio (OER). Nessa linha, Gao e colaboradores[20] destacaram o uso de nanocristais de α -Ni(OH)₂ como um catalisador de OER notavelmente ativo e estável em meio alcalino. O catalisador α -Ni(OH)₂ nanoestruturado produziu uma densidade de corrente de 10 mA·cm⁻² a um potencial de 0,331 V e uma pequena inclinação de Tafel de 42 mV/década. Este eletrocatalisador de α -Ni(OH)₂ também apresentou excelente durabilidade sob condições de operação para OER, e sua estabilidade foi muito melhor que do RuO₂, o catalisador padrão. Além disso, comparando o desempenho do α -Ni(OH)₂ com dois tipos de β -Ni(OH)₂, todos sintetizados pelo mesmo método, demonstrou-se experimentalmente que o α -Ni(OH)₂ é um eletrocatalisador mais eficiente para OER. Estes resultados sugerem a possibilidade do desenvolvimento de eletrocatalisadores para OER efetivos e robustos usando

α -Ni(OH)₂. Além de baratos e de fácil preparação, podem substituir os dispendiosos catalisadores comerciais baseados em metais nobres, como RuO₂ ou IrO₂.

Apesar da versatilidade do α -Ni(OH)₂, algumas aplicações necessitam de melhorias significativas em suas propriedades, não apenas na estabilidade, mas também na condutividade elétrica. Assim, como já mencionado no trabalho de Li e colaboradores[50], esforços tem sido feitos na preparação de compósitos contendo matrizes condutoras como, por exemplo, grafites e CNTs. Além desses, os compósitos baseados em grafenos foram intensamente reportados, devido principalmente as suas propriedades físico-químicas diferenciadas (incluindo alta condutividade), como descrito a seguir.

1.3. Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido

O grafeno é um dos representantes mais conhecidos da família dos nanomateriais de carbono e o mais recente alótropo de carbono[54] (ver os alótropos do carbono na **Figura 10**), sendo também o primeiro cristal atômico bidimensional (2D) estável isolado e disponível para desenvolvimento de aplicações [55] (**Figura 10B**). Esse nanomaterial 2D é caracterizado por apresentar uma espessura monoatômica, formado por átomos de carbono com hibridização sp², ligados entre si formando hexágonos perfeitos, com estrutura análoga a de uma colmeia[56]. Conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento *via* interações π (π -stacking) origina a estrutura do grafite[54], o grafeno foi isolado, identificado e caracterizado pela primeira vez em 2004. O nanomaterial foi obtido através de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite plano basal (BPG), com o auxílio de uma fita adesiva comercial, trabalho que rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester[57, 58].

Figura 10. Diferentes alótropos de carbono: (A) grafite, (B) grafeno, (C) nanotubo de carbono, (D) C60, (E) C70, (F) C540, (G) carbono amorfo, (H) lonsdaleíta e (I) diamante. Adaptada de S. Ravula, S.N. Baker, G. Kamath, G.A. Baker, Ionic liquid-assisted exfoliation and dispersion: stripping graphene and its two-dimensional layered inorganic counterparts of their inhibitions, *Nanoscale*, 7 (2015) 4338-4353, Copyright 2019, com permissão da Royal Society of Chemistry[59].

Assim como os nanotubos de carbono em décadas passadas (**Figura 10C**), o grafeno já vem sendo considerado um material altamente estratégico devido as inúmeras possibilidades reais de aplicações tecnológicas na indústria, sendo muitas vezes considerado o material exótico do século XXI [60]. Isso se deve principalmente a seu extenso sistema π conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, conferindo-lhe propriedades excepcionais. Em outras palavras, os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas de massa zero, o que acarreta um efeito Hall quântico bastante anômalo e a ausência de localização, alta mobilidade eletrônica, condutividade térmica e resistência mecânica similares às dos nanotubos[54]. De fato, muitas propriedades do grafeno medidas experimentalmente excederam as obtidas em qualquer outro material, com alguns limites muito próximos aos teoricamente previstos: mobilidade eletrônica a temperatura ambiente de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ref. 3) (limite teórico $4,2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); módulo de Young de 1 TPa e força intrínseca de 130 GPa (ref. 5, muito próxima da previsão teórica 6); condutividade térmica muito alta (acima

Josué M. Gonçalves

de 3.000 W m K^{-1} ; ref. 7); absorção óptica de aproximadamente 2,3% ; alta área superficial[61]; completa impermeabilidade a qualquer gás, capacidade de suportar densidades extremamente altas de corrente elétrica (um milhão de vezes superior ao do cobre), além de poder ser prontamente funcionalizada quimicamente. As suas aplicações potenciais incluem detecção de moléculas individuais no estado gasoso, eletrodos condutores transparentes, compósitos e dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias de íons de lítio [7-20]. Além disso, um *band-gap* distinto pode ser gerado à medida que a dimensão do grafeno é reduzida em fitas estreitas com uma largura de 1-2 nm, produzindo grafeno semicondutor com aplicações potenciais em transistores[60].

1.3.1. Métodos de Sínteses

Devido às características mencionadas acima, atualmente há um grande interesse industrial no desenvolvimento de rotas para preparação de grafeno, que sejam viáveis economicamente. Atualmente três métodos principais de síntese são utilizados, sendo um baseado em deposição de vapor químico (CVD), método físico e um método químico.

1.3.1.1. Deposição de Vapor Químico

Dentre os três principais métodos de preparação de grafeno citados anteriormente, é bem comum encontrar na literatura uma diversidade de métodos adaptados para obtenção de grafenos e derivados, porém a escolha do método que será empregado para obtenção desse nanomaterial deve estar intimamente relacionado à aplicação final que será dado ao mesmo. Nesse sentido, ao se pensar na aplicação em dispositivos optoeletrônicos[62-64], existem alguns pré-requisitos a serem considerados, como a obtenção de monocamadas de grafeno com baixa quantidade de defeitos e grandes dimensões. Para atender a essas características, a técnica de produção por deposição de vapor químico (do inglês, CVD – *Chemical Vapour Deposition*)

baseada na decomposição de precursores de carbono em altas temperaturas sobre substratos metálicos, tornou-se a melhor opção para obtenção de “grafeno ultrapuro”.

Esse método pode ser resumidamente representado por três etapas, como explanado a seguir, para um sistema em que uma superfície de cobre é utilizada como substrato e catalisador, como mostrado na **Figura 11**.

Figura 11. Esquema ilustrando os três principais estágios de crescimento do grafeno sobre cobre pelo método CVD: (a) folha de cobre com óxido nativo; (b) a exposição da folha de cobre à atmosfera de CH₄/H₂ a 1000 °C levando à nucleação de ilhas de grafeno; (c) ampliação dos flocos de grafeno com diferentes orientações de rede. Adaptado de C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3324-3334, Copyright 2019, com permissão da Royal Society of Chemistry [65].

A primeira etapa do método CVD usando um catalisador de cobre, consiste no processo de recozimento do substrato de cobre, submetendo-o a temperatura de 1000 °C sob atmosfera redutora de Ar/H₂, a fim de remover a camada de óxidos (CuO e Cu₂O) do substrato de Cu[65, 66]. Nesse estágio, ocorre o crescimento de grãos cristalinos, remoção de defeitos cristalinos e eliminação de impurezas[67]. É importante destacar a importância da utilização dos catalisadores metálicos, uma vez que para quebrar termicamente a forte ligação C-H das moléculas dos precursores (p. ex. metano), será necessário temperaturas tão altas quanto 1200 °C. Assim, é necessária quantidade elevada de energia para atingir tais altas temperaturas, que em muitos sistemas CVD convencionais não são triviais de serem alcançadas[66].

A segunda etapa compreende o crescimento e formação da monocamada de grafeno. Inicialmente, as moléculas do precursor (metano) são adsorvidas na superfície do substrato (Cu). Em seguida, ocorre um processo de decomposição catalítica, responsável por gerar átomos de carbono, que por sua vez migram sobre o substrato e dão origem as ilhas de grafeno,

processo esse denominado de **nucleação (Figura 11B)**[66]. Então, haverá formação de muitos sítios de nucleação na superfície do Cu e todos esses sítios crescerão até que todos se fundam e formem um filme de grafeno na superfície dos metais[67], processo conhecido como **coalescência (Figura 11C)**. Cada sítio de nucleação irá formar um domínio com orientação de rede diferente e estas diferenças levarão à formação de limites de grão no grafeno. Os limites de grão podem ser considerados como defeito de superfície, uma vez que irão perturbar as características do grafeno, especialmente a condutividade elétrica e térmica[67]. Assim, quanto menor for o número de sítios de nucleação sobre o substrato melhor será a qualidade do grafeno crescido, pois resulta na formação de domínios sp^2 maiores[66]. Devido a isso, recentemente, muita atenção foi dada para o crescimento do grafeno em substratos de metal de cristal único, na tentativa de reduzir a incompatibilidade de orientação da rede. Apesar disso, a formação de domínios de grafeno incompatíveis ainda permanece sem solução[67].

Após a coalescência, a monocamada de grafeno crescida pode ser transferida para diferentes tipos de substratos (ex. SiO_2 , vidro, plásticos, etc), através da corrosão do substrato (Cu) com uma solução de $FeCl_3$, $CuSO_4$ ou ácidos oxidantes[65, 66].

De acordo com o exposto acima, existem algumas vantagens em se utilizar o método CVD para obtenção de grafeno, visto que é possível preparar folhas de grafeno de grande extensão, com propriedades ópticas e elétricas promissoras. De fato, essas vantagens foram confirmadas em um trabalho pioneiro desenvolvido por Bae e colaboradores[68], onde foi relatada a produção de filmes de grafeno predominantemente em monocamada de até 30 polegadas de tamanho em substratos de cobre flexíveis. Os filmes apresentaram resistência de folha tão baixas quanto $\sim 125 \Omega \cdot \square^{-1}$, com 97,4% de transmitância óptica, indicando sua alta qualidade.

Por outro lado, vale destacar que esse processo utilizando substratos metálicos e elevadas temperaturas impossibilita a produção em larga escala de grafeno, devido ao elevado

custo do processo [69]. A dificuldade em se remover completamente os resíduos de partículas metálicas oriundas do substrato metálico, que podem promover o espalhamento dos portadores de carga no grafeno, compromete os valores de mobilidade dos portadores de carga (μ) dos materiais preparados por este método [66, 70].

1.3.1.1. Método Físico

No método físico, também chamado de clivagem mecânica ou peeling, utiliza-se a energia mecânica para romper as interações de van der Waals e obter folhas de grafeno isoladas a partir da grafite. Basicamente, ele consiste em usar uma fita adesiva para promover sucessivas clivagens nas folhas de grafite[54, 56]. Esse método tornou-se bastante conhecido por ser o procedimento experimental utilizado no trabalho que rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester[57]. Uma grande vantagem da clivagem mecânica é a possibilidade de obtenção de amostras de alta qualidade estrutural, característica importante para a manutenção das propriedades eletrônicas do grafeno. Este processo de produção mostrou ser muito confiável, embora seja de difícil escalonamento produtivo para obtenção de grandes quantidades de grafeno[61], tornando-o inviável para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas industriais.

1.3.1.2. Método Químico

Dentre todas rotas sintéticas apresentadas até o momento, o método químico tem sido a principal rota para produção de grandes quantidades de grafeno[71, 72], e neste caso o método mais reportado na literatura é totalmente dependente de rotas químicas[54]. A síntese de grafeno através do método químico é feita a partir do grafite em três etapas: (a) produção do óxido de grafite (Gr-O), (b) produção de nanofolhas de Óxido de Grafeno (GO) por esfoliação do Gr-O e, finalmente, (c) a redução química do GO a grafeno, ou mais especificamente a Óxido de

Grafeno Reduzido (rGO)[69], por meio de agentes redutores como hidrazina[73] ou borohidreto de sódio, como mostrado na **Figura 12**.

Figura 12. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite bulk para a obtenção de óxido de grafeno reduzido, rGO. Esquema reproduzido da referência [69].

Na última década foram desenvolvidos vários métodos baseados na oxidação da grafite bulk[71, 72, 74, 75]. No entanto, grande parte dos procedimentos reportados são adaptações do Método de Hummers[76], método proposto pela primeira vez em 1958, isto é, há quase cinco décadas antes da descoberta do grafeno por A. Geim e K. Novoselov[57, 77].

O método de Hummers consiste basicamente na síntese de Gr-O (primeira etapa da produção de grafeno pelo método químico). Nesse método, a grafite bulk é oxidada por um agente oxidante extremamente forte, o Mn_2O_7 , gerado através da reação entre H_2SO_4 e KMnO_4 , conforme ilustrado nas reações 1 e 2[78].

Diferentemente do grafite original, o Gr-O contém grupos hidroxilas e epóxidos principalmente no plano basal das folhas de grafeno [61], contendo carbonos hibridizados sp^3 , e em menor quantidade grupos carboxila, carbonila, fenol, lactona e quinona nas bordas das folhas[78, 79]. A presença desses grupos oxigenados aumenta consideravelmente a distância interplanar entre as folhas de grafeno no grafite, que apresenta cerca de 1 nm de distância interlamelar, em comparação aos 0,335 nm do grafite[72], conferindo alta hidrofilicidade ao Gr-O.

Além disso, a presença desses grupos oxigenados em sua estrutura bidimensional faz com que o GO apresente propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, eletroquímicas, condutividade elétrica e de reatividade química diferenciada. Por sua vez, a hidrofilicidade do GO permite que ele seja uniformemente depositado em substratos na forma de filmes finos, o que possibilita sua aplicação em pesquisas além de aplicações eletrônicas[72]. Inclusive, no que se refere às propriedades eletroquímicas, vários estudos têm sido feitos visando a aplicação de GO em sensores eletroquímicos[80].

Comparativamente ao grafeno, o rGO apresenta maior capacidade de armazenamento de carga elétrica, pois possui falhas estruturais, além de grupos oxigenados remanescentes da oxidação, que favorecem a mobilidade do eletrólito, além de aumentar um pouco a sua dispersibilidade em água, visto que os grupos oxigenados remanescentes aumentam a polaridade do material[81].

Todos os materiais reportados nessa tese, contendo GO ou rGO, foram preparados baseados no método químico, utilizando-se um método de Hummers modificado.

Baseado na versatilidade do α -Ni(OH)₂ discutido no subtópico 2.2.4 e nas propriedades físico-químicas dos materiais grafênicos discutidos no presente tópico, serão apresentados a seguir, conceitos gerais acerca das diversas **aplicações** dos materiais desenvolvidos nessa tese,

iniciando com a importância dos eletrocatalisadores na conversão de energia, seguido por uma breve discussão sobre o armazenamento de energia em baterias e capacitores eletroquímicos, e finalizando com aplicações em sensores eletroquímicos.

1.4. Reação de Evolução de Oxigênio

1.4.1. Energia: O desafio do nosso século

O desenvolvimento da sociedade humana tende a demandar um consumo crescente de energia, impondo uma pressão cada vez maior e insustentável sobre os recursos naturais e o meio ambiente, principalmente pela queima de combustíveis fósseis e outras fontes de energia não renováveis e altamente poluentes. Em 2016, a demanda total de energia no mundo foi de 13.729×10^6 tep (81,6% de combustíveis fósseis, tep = tonelada equivalente de petróleo), e estima-se que em 2050 esse valor poderá duplicar ou triplicar [82], mas a maioria das fontes de energia são insuficientes para acompanhar essa crescente demanda a nível global[83]. Portanto, fontes alternativas eficientes e limpas de energia precisam ser urgentemente criadas para suprir uma parcela cada vez maior dessa demanda de energia para possibilitar o desenvolvimento de uma economia e estado de bem-estar social sustentáveis. Por exemplo, a energia nuclear é potencialmente perigosa e requer uma grande quantidade de instalações difíceis de serem construídas com a rapidez necessária, e suprir a demanda energética [84]. Por outro lado, estima-se que a concentração atmosférica de CO₂ triplicará caso apenas os recursos de energia fóssil[85] sejam utilizados para aquela finalidade. Além disso, mesmo as possibilidades do uso da biomassa começam a ser questionadas e passando a ser considerada uma fonte de energia limitada [86]. Portanto, é de extrema importância que a comunidade global se concentre no desenvolvimento de fontes alternativas de energia isentas de carbono, e que tenham um menor impacto sobre o meio ambiente.

Considerando-se as alternativas disponíveis, a única fonte de energia real, abundante e inesgotável disponível em nosso planeta é a energia solar. De fato, a quantidade de energia que alcança o nosso planeta a cada hora é maior que a energia atualmente consumida por nossa sociedade durante um ano inteiro [87]. No entanto, o uso direto da energia solar tem vários inconvenientes pois precisa ser concentrada e não pode ser armazenada, sendo geralmente convertida em energia elétrica ou química. De fato, dependemos de um abastecimento de energia contínua e, portanto, de estratégias de armazenamento simples, de baixo custo e fácil uso para que essas alternativas se tornem viáveis. A energia elétrica ainda não pode ser armazenada nas enormes quantidades necessárias mesmo para sustentar a demanda por períodos relativamente curtos, por exemplo de algumas horas. Além disso, as tecnologias de armazenamento na forma de hidrogênio e de catalisadores para tornar os processos de conversão em outras substâncias de alto teor energético (combustíveis) eficientes, ainda precisam ser desenvolvidas. Consequentemente, existem grandes desafios a serem superados para a implementação de uma sociedade mais sustentável baseada no uso da energia solar em larga escala. Nesta perspectiva, a produção sustentável de energia limpa e de fácil armazenamento, que pode abranger as necessidades das gerações futuras, constitui um dos maiores desafios científicos e tecnológicos do século XXI [88].

1.4.2. Oxidação da Água, um obstáculo a ser vencido

À primeira vista, a reação de oxidação da H_2O parece ser uma transformação direta, devido à simplicidade estrutural dos compostos de partida e dos produtos. No entanto, essa tarefa definitivamente não é fácil de ser realizada. Segundo a **Equação 7**, a oxidação de H_2O combina a transferência de quatro elétrons (transferência multieletrônica), o rearranjo de múltiplas ligações e finalmente a formação da ligação $O=O$, que envolve uma energia livre de Gibbs (ΔG) de aproximadamente 237 kJ mol^{-1} [89].

A reação de oxidação da água pode ser classificada em duas meias reações: a reação de evolução de oxigênio (OER) e a reação de evolução de hidrogênio (HER), ambas vitais para a eficiência geral da reação de quebra da água[90]. O HER é uma reação relativamente simples que ocorre facilmente aplicando-se sobrepotenciais relativamente baixos em eletrodos preparados com diversos elementos metálicos [91]. Em contraste, a OER é inerentemente mais complexa e apresenta cinética lenta para a evolução de oxigênio, pois envolve um processo de transferência de quatro elétrons com a remoção de quatro prótons das moléculas de água para gerar uma molécula de oxigênio, como mostrado nas reações catódica e anódica em meio ácido (**Equação 8** e **Equação 9**) e em meio alcalino (**Equação 10** e **Equação 11**), levando a um grande sobrepotencial [92].

Condição ácida: **Condição alcalina:**

Por outro lado, a OER é também uma meia reação importante envolvida em dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias recarregáveis de metal-ar e células a combustível, que possuem alta energia específica teórica e densidade de energia, e são de baixo custo e ambientalmente benignas. Por exemplo, as baterias de lítio-ar e zinco-ar têm densidades de energia extremamente altas, são leves e econômicas, pois operam com oxigênio do ar ambientalmente abundante[93]. No entanto, o desempenho das baterias recarregáveis de metal-

ar é principalmente prejudicado pela cinética lenta da OER no cátodo. Portanto, é urgentemente necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores efetivos e estáveis para OER, e assim melhorar a eficiência de conversão de energia[94].

Assim, nas três últimas décadas, diversas estratégias foram exploradas para a preparação de catalisadores de oxidação da água, que vão desde óxidos e hidróxidos a compósitos que apresentam efeitos sinérgicos entre seus componentes. Neste campo, as pesquisas sobre óxidos (perovskitas, espinélios e óxidos amorfos) e hidróxidos de metais de transição em sistemas heterogêneos tem sido essencial para a compreensão dos princípios mecanísticos envolvidos na eletrocatalise de oxidação de H_2O , além de exibirem boa eficiência eletrocatalítica.

1.4.3. A busca pelo eletrocatalisador ideal

A busca por um sistema de energia renovável para substituir os combustíveis baseados em carbono é de fundamental importância, buscando desenvolvimento sustentável para o futuro. A eletrocatalise para a evolução do oxigênio desempenhará um papel importante nos sistemas de conversão de energia renovável em combustíveis químicos armazenáveis ou empregando energia limpa. A chave, é claro, é projetar eletrocatalisadores eficientes e robustos, que possam ser usados na prática.

Dessa forma, as pesquisas nessa área têm se focado em desenvolver **catalisadores ideais** que apresentem eficiência semelhante, ou melhor, que a dos óxidos baseados em irídio e rutênio, e que apresentem um sobrepotencial abaixo de 300 mV em uma densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (E_{10}). Para isso, os principais desenvolvimentos de eletrocatalisadores, incluindo supermoléculas, complexos, óxidos e hidróxidos metálicos, materiais não-metálicos e materiais não-óxido foram relatados e revisados recentemente.

Figura 13. Propriedades de um catalisador ideal para OER. Nota: Este protocolo pode ser aplicável a uma faixa completa de pH (de ácido a alcalino) como um catalisador que pode funcionar em toda a faixa de pH, o que é mais adequado para a fabricação do dispositivo real. Adaptado de M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy*, 37 (2017) 136-157, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [95].

Devido às contribuições dos trabalhos mencionados acima, informações detalhadas e completas sobre esses materiais associadas a estudos mecanísticos da OER oferecem novas perspectivas. Assim, atualmente objetiva-se projetar eletrocatalisadores altamente eficientes, estáveis, econômicos, de baixo custo, baixa toxicidade, excelente flexibilidade, alta área superficial e ambientalmente amigáveis para eletrocatalise da OER[94], ou seja, existe uma corrida científica e tecnológica buscando-se o que possa-se chamar o “**eletrocatalisador ideal**”. À luz desses trabalhos, um eletrocatalisador ideal deve ser um bom eletrocondutor e possuir moderada energia de adsorção a intermediários contendo oxigênio, como peróxido e superóxido, na superfície do eletrocatalisador (energia de ligação não muito forte ou muito fraca a esses intermediários de oxigênio)[96]. Nesse sentido, a eletrocondutividade dos eletrocatalisadores é importante, já que uma das funções dos eletrocatalisadores é transferir os transportadores de carga do eletrodo de metal para os intermediários adsorvidos[96].

Além disso, um bom centro redox (capacidade de perder ou ganhar elétrons) deve ser crucial em um eletrocatalisador eficaz, e elevadas quantidades de sítios ativos seriam desejáveis para uma elevada atividade catalítica. Além disso, é importante que os eletrocatalisadores tenham a capacidade de resistir à corrosão em eletrólitos, especialmente sob alto potencial anódico (ou seja, sem transformação de fase e sem se dissolver no eletrólito). Com base nesses critérios, várias estratégias-chave podem ser mapeadas para projetar um bom eletrocatalisador para OER.

Para esse fim, esforços tem sido feito principalmente em relação a dois principais aspectos: (1) engenharia de sítios ativos e (2) engenharia de condutividade eletrônica. Geralmente, a engenharia de sítios ativos pode ser alcançada controlando-se o tamanho, morfologia, defeitos intrínsecos e fase cristalina[97], enquanto a engenharia de condutividade eletrônica pode ser realizada através da introdução de vacâncias de oxigênio, dopagem com outros heteroátomos e/ou acoplamento com outros materiais condutores[94, 97]. Em alguns casos, os dois métodos acima mencionados podem ser combinados em um único sistema visando a obtenção de um eletrocatalisador ainda mais eficiente.

Um excelente exemplo da união dos dois aspectos citados anteriormente pode ser visto no trabalho de Xu e colaboradores[98], onde relatam uma estratégia de auto-montagem *in situ* e de baixo custo para a preparação de nanocompósitos hierárquicos (**Figura 14**), baseados em nanofolhas de NiFe-LDH dopado com Ce ancorados em nanotubos de carbono (denominado de NiFeCe-LDH/CNT, LDH = hidróxido duplo lamelar e CNT = nanotubo de carbono) para o uso como eletrocatalisadores para OER. Nesse sistema o novo material fornece suas características estruturais vantajosas, incluindo alta atividade catalítica, alto número de coordenação para o Ce^{3+} e interface fortemente acoplada. Os resultados experimentais indicam que o Ce^{3+} dopando nanoarranjos de NiFe-LDH/CNT traz uma elevada área superficial específica, alta área de superfície eletroquimicamente ativa, defeitos de rede e o transporte de

elétrons entre as nanofolhas de LDH e os CNTs. A sinergia efetiva leva o nanocompósito NiFeCe-LDH/CNT a possuir atividade eletrocatalítica para OER superior, apresentando sobrepotencial (227 mV) e valores de inclinação de Tafel ($33 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) melhores do que os eletrocatalisadores para OER baseados em metais nobres. Portanto, este estudo demonstra com sucesso uma estratégia para projetar eletrocatalisadores baseados em HDL dopados com outros íons baratos para a produção de energia limpa em escala global.

Figura 14. Esquema mostrado a preparação do composto NiFeCe-LDH/CNT empregando a engenharia de sítios e de condutividade eletrônica. Figura adaptada de H. Xu, B. Wang, C. Shan, P. Xi, W. Liu, Y. Tang, Ce-Doped NiFe-Layered Double Hydroxide Ultrathin Nanosheets/Nanocarbon Hierarchical Nanocomposite as an Efficient Oxygen Evolution Catalyst, *Acs Appl Mater Inter*, 10 (2018) 6336-6345, Copyright 2019, com permissão da American Chemical Society [98].

Nesta tese, também serão apresentados eletrocatalisadores ternários baseados em octacarboxiftalocianinas, óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de hidróxidos de níquel, buscando unir as estratégias da engenharia de sítios ativos e a engenharia de condutividade eletrônica, a fim de estudar a sinergia entre esses materiais no nanomaterial multicomponentes frente a atividade para OER.

1.5. Armazenamento de energia: Baterias e Capacitores

Com as crescentes preocupações com questões ambientais e o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, o surgimento de veículos elétricos e a geração de energia renovável e inesgotável oriundos do vento, ondas e do sol são de grande importância para o desenvolvimento sustentável da sociedade humana [99]. Portanto, sistemas confiáveis de conversão e armazenamento de energia são uma necessidade imprescindível na sociedade contemporânea. E, no atual nível de desenvolvimento tecnológico, muitos dispositivos exigem sistemas de armazenamento de energia elétrica com elevada densidade e capacidade [100].

Além disso, os dispositivos portáteis de armazenamento de energia se tornaram essenciais para o funcionamento de uma grande variedade de equipamentos eletrônicos, tais como celulares inteligentes, tablets, computadores, máquinas fotográficas, filmadoras, etc. Além destas aplicações consolidadas, é importante destacar as intensas pesquisas por novos dispositivos para aplicação em veículos elétricos híbridos, células solares, sistemas de proteção, e geração de energia em localidades remotas, “eletrodos” para implantes médicos, além das tecnologias e dispositivos **vestíveis (wearable)** [101], dentre outras.

Nesse sentido, nos últimos anos muitos esforços têm sido feitos visando a busca por dispositivos mais eficientes para o armazenamento de energia elétrica. Dentre os dispositivos de armazenamento e fornecimento de corrente elétrica contínua pode-se citar três tipos principais: baterias, capacitores e células a combustível [102]. Nesses dispositivos o armazenamento de energia pode ser feito por meio de reações redox (baterias) e separação de carga por campos elétricos (capacitores) ou induzidos por luz.

Esses dispositivos podem ser classificados/diferenciados em termos de sua densidade de energia (energia armazenada no dispositivo por quantidade de massa) e densidade de potência (potência fornecida pelo dispositivo por unidade de massa). Assim, as células a

combustível são dispositivos caracterizados por apresentar alta densidade de energia, na faixa de 200 - 1000 Wh·kg⁻¹, mas com uma densidade de potência da ordem de 3 - 200 W·kg⁻¹, como pode ser visualizado no gráfico de Ragone mostrado na **Figura 15**. Intermediariamente, as baterias possuem densidade de energia um pouco menor (10 - 200 Wh·kg⁻¹), mas com uma densidade de potência um pouco maior, na faixa de 4 - 400 W·kg⁻¹. No outro extremo do gráfico de Ragone estão os capacitores que possuem densidade de energia relativamente baixa (0,01-0,05 Wh·kg⁻¹) mas densidades de potência extraordinariamente altas, da ordem de 3,0 x 10³ - 1,0 x 10⁷ W·kg⁻¹.

Figura 15. Esquema de gráfico de Ragone para os principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Adaptada de R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, Electrochim Acta, 45 (2000) 2483-2498, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [103].

A grande diferença entre os valores de densidade de potência mostradas no gráfico de Ragone, se deve ao modo pelo qual os elétrons são transferidos para os condutores eletrônicos. Por exemplo, em baterias e células a combustível a cinética de transferência de carga das reações químicas limita a densidade de potência máxima desses dispositivos[102]. Por outro lado, nos capacitores a energia é armazenada por processos físicos mais rápidos e eficientes (eficiência coulômbica de ~100%), ou seja, as cargas são armazenadas através da polarização

dos eletrodos devido a aplicação de um campo elétrico externo[102, 104], e libera-se energia na forma de corrente elétrica pela despolarização do dispositivo[102].

Ainda no gráfico de Ragone (**Figura 15**), observa-se que os chamados supercapacitores se posicionam na região entre os capacitores convencionais e as baterias/células a combustível. Os supercapacitores, também conhecidos como Capacitores Eletroquímicos (EC, do inglês electrochemical capacitors), surgiram da necessidade de fornecer dispositivos com elevada potência energética. Assim, os supercapacitores podem, quando usados em conjunto, aumentar o desempenho das baterias em termos de densidade de potência e aumentar o desempenho dos capacitores convencionais em termos de densidade de energia[100].

1.5.1. Supercapacitores (Capacitores Eletroquímicos)

Os supercapacitores, também conhecidos como Capacitores Eletroquímicos (EC) ou ultracapacitores, são dispositivos de armazenamento de energia com propriedades intermediárias em relação as baterias e capacitores convencionais (CC), ou seja, apresentam densidade de energia na ordem de $0,05 - 10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (maior que os CC e menor que as baterias) e densidade de potência na faixa de $8 \text{ a } 10^6 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (maior que as baterias e menor que os CC). Isso significa que os supercapacitores fornecem centenas a milhares de vezes mais potência para uma mesma massa.

Com base nos materiais que compõem os eletrodos e os mecanismos de armazenamento de cargas, os capacitores eletroquímicos são classificados como: (1) **capacitores eletroquímicos de dupla-camada** (EDLC, do inglês electrochemical double-layer capacitors) que empregam o carbono ou outros materiais similares como eletrodo; (2) supercapacitores redox ou **pseudocapacitores**, em que os materiais eletroativos são à base de óxidos (RuO_2 [105], MnO_2 [106], etc), carbetos[107] e nitretos[108] de metais de transição (MXenes[109, 110]) e

também polímeros condutores[111]; e finalmente os (3) *dispositivos supercapacitores*, que empregam uma variedade de eletrodos, como detalhado no diagrama abaixo (**Figura 16**).

Figura 16. Esquema mostrando a taxonomia dos supercapacitores, contendo também a classificação dos dispositivos. *Os supercapacitores híbridos conjugam um material supercapacitor com um do tipo bateria (que não é um capacitor eletroquímico). Adaptado de A.K. Shukla, A. Banerjee, M.K. Ravikumar, A. Jalajakshi, *Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets*, *Electrochim Acta*, 84 (2012) 165-173, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [112].

Nas subseções abaixo será resumidamente relatado os diferentes tipos de materiais supercapacitores, categorizados segundo os processos de armazenamento de carga e reações químicas envolvidas nesses dispositivos, além dos dispositivos montados com esses diferentes materiais.

1.5.1.1. Capacitores eletroquímicos de dupla-camada (EDLCs)

Nos EDLCs a energia é armazenada na dupla camada eletroquímica formada quando um par de eletrodos porosos são polarizados em um eletrólito[102, 113]. Nesse sentido, um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica contém um eletrodo positivo deficiente de elétrons, e outro negativo com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito. Um separador permeável a íons é posicionado entre os eletrodos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto os ânions são acumulados no outro eletrodo carregado positivamente. A **Figura 17** resume o princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.

Figura 17. Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado.

A capacidade de carga armazenada em um EDLC, isto é, sua capacitância, pode ser determinada pela Eq. (3).

$$C = \frac{Q}{\Delta U} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde ΔU é o valor máximo da diferença de potencial de descarga nos terminais e Q é a carga máxima do EDLC. O campo elétrico correspondente assume valores da ordem de $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$

na dupla-camada elétrica. Comparando-se com capacitores convencionais, a capacitância específica e a densidade de energia armazenada são consideravelmente maiores [100, 103, 114].

A capacitância de um EDLC também pode ser estimada pela Eq. (4), considerando uma superfície lisa e eletrólito concentrado,

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde ε_0 é a constante dielétrica do vácuo e ε_r é a constante dielétrica do meio, d é a espessura da dupla-camada de área A . Pela combinação das equações 3 e 4 obtém-se:

$$Q = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \Delta U \quad (\text{Eq. 5})$$

Pela Eq. (5), é possível inferir que a carga que pode ser armazenada em um CEDC é diretamente proporcional a diferença de potencial nos terminais e a área dos eletrodos, sendo inversamente proporcional à distância entre os terminais.

Uma variável importante nesses dispositivos é a energia máxima que eles podem armazenar, resumida pela seguinte equação:

$$E = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \Delta U^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

sendo diretamente proporcional ao quadrado da diferença de potencial ΔU e a área dos eletrodos, e inversamente proporcional à distância d entre os planos carregados. Nesse sentido, a possibilidade de se usar uma maior tensão de trabalho, leva a uma energia específica maior. Além disso, nos EDLCs a viabilidade de se utilizar eletrólito para compensar a carga acumulada na superfície do material e formar a dupla camada elétrica torna-se uma vantagem, pois a pequena distância d entre os planos carregados é similar a da dupla camada elétrica (**Figura 17**), ou seja, da ordem do comprimento de Debye (de 2 a 10 Å) [100, 102, 115]. Assim, os

EDLCs apresentam energia consideravelmente maior quando comparados com capacitores convencionais.

Um outro fator muito importante que vem sendo bastante estudado visando maximizar a energia (E) armazenada nos EDLCs é a área (A) dos eletrodos. De fato, com o advento da nanotecnologia as possibilidades de preparação de nanomateriais condutores com áreas extremamente elevadas tornou-se possível, e a consequente aplicação em dispositivos de armazenamento de energia foram reportados na literatura[116-118].

Dentre a diversidade de nanomateriais aplicados em EDLCs, os materiais de carbono têm se destacado, como por exemplo, carbono mesoporoso ou nanotubos de carbono, que podem apresentar áreas específicas de até $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Na última década, o grafeno se tornou um dos nanomateriais mais pesquisados em todo o mundo para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia[104, 119-122]. O grande interesse por esse material se deve principalmente à sua alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica e área superficial extremamente elevada, da ordem de $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que o torna ideal para aplicação em supercapacitores [102]. De fato, uma busca na plataforma de base de dados Web of Science (**Figura 18**), revela a relevância desse material para essa aplicação.

Figura 18. Número de publicações em função do ano obtidos associando-se as palavras “Graphene and Supercapacitor” na Web of Science. Dados relativo aos anos entre 2005 e 2018. *Pesquisa realizada antes do término do ano 2018.

1.5.1.2. *Pseudocapacitores*

Diferentemente dos EDLCs que armazenam carga eletrostaticamente, os pseudocapacitores armazenam a carga por processos faradáicos, através da transferência de carga entre eletrodo e eletrólito, que caracteriza a “pseudocapacitância” desses eletrodos. Sistema pseudocapacitivos podem armazenar carga através de reações de eletrosorção, oxirredução e processos de intercalação[114, 123, 124]. Esses processos faradáicos podem permitir que os pseudocapacitores atinjam capacitâncias 10 a 100 vezes maiores do que os EDLCs [125]. No entanto, o desempenho de potência de um pseudocapacitor geralmente é menor que o de EDLCs, devido aos processos faradáicos envolvidos serem mais lentos[125, 126]. Os materiais pseudocapacitores mantêm a promessa de atingir a densidade de energia no nível das baterias combinada com a vida útil e a densidade de energia dos EDLCs.

É importante destacar que o termo “**pseudocapacitância**” é usado para descrever o comportamento de materiais de eletrodos (ex. RuO_2 , MnO_2 e MXenes) que possuem a assinatura eletroquímica de um eletrodo capacitivo, ou seja, uma dependência linear da carga armazenada em função do potencial dentro da janela de interesse, mas em que o armazenamento de carga se origina de mecanismos redox, ao invés de simples acúmulo de íons na dupla camada eletroquímica como nos carvões ativados[127]. Apesar dessa definição clara, muitos eletrodos do “**tipo bateria**”, como Ni(OH)_2 ou outros materiais que apresentam processos faradáicos convencionais têm sido apresentados na literatura como materiais pseudocapacitivos[128-131], o que levou a uma confusão generalizada, pois o conceito de “capacitância” (F) não pode ser aplicado ao comportamento puramente faradáico, sendo a “capacidade ou capacidade de carga” (coulomb, C ou $\text{mA}\cdot\text{h}$) a métrica mais apropriada e significativa a ser usada em tais casos[127].

Segundo Brousse et al.[127] a origem da palavra “pseudocapacitância” pode ser encontrada na associação do prefixo “pseudo” e capacitância. O termo “pseudo” pode ter dois significados, podendo ser usado para descrever algo falso ou enganoso (exemplo: Josué M. Gonçalves

pseudociência: teoria, metodologia ou prática considerada sem fundamento científico), ou significado de algo (i) não verdadeiro, mas tendo a aparência de; ou (ii) quase, se aproximando, ou tentando ser (exemplo: o pseudoclassicismo, o uso imitativo do classicismo na arte e na literatura, prevalente durante o século XVIII). Como o termo “pseudocapacitância” foi criado para descrever as propriedades de um eletrodo que se comporta como um capacitor em sua assinatura eletroquímica, essa segunda definição de “pseudo” é o uso mais correto no presente caso[127].

A pseudocapacitância surge na superfície do eletrodo, onde se aplica um mecanismo de armazenamento de carga completamente diferente. Como mencionado anteriormente, ela é de origem faradáica, envolvendo a passagem da carga pela dupla camada, como na carga ou descarga da bateria. Mas, a capacitância surge em razão da relação especial que pode se originar por razões termodinâmicas entre a extensão da aceitação de carga (Δq) e a mudança de potencial (ΔV), de modo que a derivada $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ ou dq/dV , que é equivalente à capacitância, pode ser formulada e experimentalmente medida por técnicas dc, ac ou transientes[127].

Simon e colaboradores[132] em seu artigo intitulado “Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?”, destacaram detalhadamente as principais diferenças entre os materiais para eletrodos do **tipo baterias** e supercapacitores, especificamente os **pseudosupercapacitores**, uma vez que esses materiais também apresentam processos redox em comum. Segundo eles, essas duas abordagens eletroquímicas podem causar confusão e pode levar a reivindicações injustificadas, a menos que seja prestada atenção cuidadosa às características fundamentais do desempenho destes dispositivos.

De fato, materiais supercapacitores podem ser distinguidos do tipo baterias por métodos potenciostáticos e galvanostáticos (**Figura 19**) [132]. Os diferentes métodos para identificar a capacitância da dupla camada são caracterizados por voltamogramas cíclicos retangulares clássicos (**Figura 19A**) e uma dependência linear do potencial em função da carga em uma

corrente constante obtido no experimento de carga-descarga galvanostática (**Figura 19C**). Por outra lado, nas baterias os voltamogramas cíclicos são caracterizados por picos redox, muitas vezes com uma separação entre os picos anódicos (oxidação) e catódicos (redução) bastante grande (maior que 0,1 a 0,2 V) devido a transições de fase (**Figura 19B**). A presença de duas fases é indicada pelo platô de tensão em experimentos de carga-descarga galvanostática (**Figura 19D**).

Figura 19. As características eletroquímicas distinguem o capacitor dos materiais de baterias. Os voltamogramas cíclicos distinguem um material de capacitor onde a resposta a uma mudança linear de potencial é uma corrente constante (A), em comparação com um material de bateria, que exibe picos redox faradáicos (B). O comportamento de descarga galvanostática (em que Q é a carga) para o pseudocapacitor MnO₂ é linear para o material bulk e na nanoescala (C), por outro lado, o material LiCoO₂ na nanoescala exibe uma resposta linear enquanto o material bulk mostra um platô de tensão (D). Adaptado de P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, Science, 343 (2014) 1210, com permissão da AAAS Rights & Permissions [132].

Uma segunda característica que confunde a distinção entre baterias e supercapacitores é como sua resposta pode mudar quando os materiais usados se encontram na nanoescala. Quando os materiais de bateria são nanoestruturados, a sua densidade de potência aumenta devido aos curtos caminhos de transporte de íons e elétrons[116]. No entanto, apenas a

Josué M. Gonçalves

densidade de potência aumentada não necessariamente transforma os materiais em pseudosupercapacitores, uma vez que os seus processos redox (faradáicos) são visualizados na forma de picos e seus perfis galvanostáticos permanecem na forma de platô (**Figura 19B-D**). Em dimensões menores (<10 nm), existem indícios de que os materiais tradicionais de baterias, por exemplo, LiCoO_2 [133] e V_2O_5 [134], podem exibir propriedades semelhantes aos dos capacitores[132]. Assim a pseudocapacitância "*extrínseca*" pode surgir quando um material do tipo bateria é projetado na nanoescala, de modo que uma grande fração dos sítios de armazenamento estejam na superfície ou região próxima da superfície do nanomaterial. A pseudocapacitância extrínseca só aparece para o material nanométrico, onde o material convencional não mostra comportamento pseudocapacitivo na escala bulk[132].

1.5.2. Dispositivos Supercapacitores

De acordo com a diferença de composição dos materiais dos eletrodos, os dispositivos supercapacitores podem ser classificados da seguinte forma: supercapacitor simétrico, supercapacitor assimétrico e supercapacitor híbrido. No entanto, ainda há confusão associada à diferenciação de um supercapacitor assimétrico e um supercapacitor híbrido[135]. Aqui, vamos resumir brevemente as características dos supercapacitores simétricos, assimétricos e híbridos, bem como mostrar como exemplos os últimos avanços nesta classe de dispositivos de armazenamento de energia.

1.5.2.1. Supercapacitores simétricos

Os supercapacitores simétricos são tipicamente compostos por dois eletrodos idênticos do tipo supercapacitor, incluindo EDLCs e materiais pseudocapacitivos[135]. A maioria dos supercapacitores comerciais são baseados em dois eletrodos de carvão ativado (AC, do inglês Activated Carbon) ou seja, são do tipo simétricos. Eles empregam eletrólitos orgânicos, cuja janela de tensão pode chegar a 2,7 V[136]. Vale ressaltar que a tensão operacional dos

eletrólitos aquosos é limitada a cerca de 1,23 V, sendo restrita pela reação de decomposição da água[135, 137]. Portanto, o ponto-chave para aumentar ainda mais a densidade de energia de um supercapacitor baseado em eletrólito aquoso está relacionado a ampliação da janela de tensão[135].

Recentemente, foi demonstrado o desenvolvimento de um capacitor simétrico baseado em AC//AC que apresentou excelente ciclo de vida sob carga/descarga galvanostática na faixa de potencial de até 1,6 V em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5 mol·L⁻¹) [138]. Valores de potencial ainda maiores foram atingidos para capacitores simétricos AC//AC, de 1,9 V em Li_2SO_4 2,0 mol·L⁻¹[139] e 2,0 V em Na_2SO_4 0,5 mol·L⁻¹ [140]. Também foram reportados capacitores simétricos preparados com grafeno (Gr//Gr [120]), óxido de grafeno ativado e esfoliado por micro-ondas (a-MEGO//a-MEGO, do inglês, activation of microwave exfoliated GO) e óxido de grafite reduzido parcialmente esfoliado (PE-RGO//PE-RGO, do inglês, partially exfoliated and reduced graphite oxide[141]).

Além dos materiais a base de carbono, Xia e colaboradores[142] construíram um supercapacitor simétrico aquoso usando o pseudocapacitor RuO_2 como eletrodo negativo e positivo (RuO_2 // RuO_2), apresentando uma tensão de operação de 1,6 V, além de alta densidade de energia e de potência[142]. Esse bom desempenho é devido ao alto sobrepotencial do RuO_2 para a reação de evolução de oxigênio (OER). Outros nanomateriais pseudocapacitores por exemplo, as nanofolhas de MnO_2 (MSs, do inglês, MnO_2 sheets) também foram usados em dispositivos supercapacitores simétricos flexíveis (MnO_2 // MnO_2) com excelente desempenho eletroquímico e propriedade estética ressaltadas, como por exemplo, na forma de panda, análoga ao da **Figura 20**. Essas nanofolhas de MnO_2 2D (MSs) com espessura de 2 nm atingiram uma alta capacitância específica de 774 F·g⁻¹, mesmo após 10.000 ciclos de carga/descarga galvanostática [143].

1.5.2.2. *Supercapacitores assimétricos*

Os supercapacitores **assimétricos** (SAs) são capacitores baseado em dois eletrodos preparados com materiais supercapacitores diferentes, onde o eletrodo positivo (cátodo) é baseado em reações redox (processos faradáicos) com ou sem reações não-faradáicas, e o ânodo baseado principalmente em retenção de carga na dupla camada elétrica (processo não-faradáico ou eletrostático). Nesse sentido pode-se resumir que os supercapacitores assimétricos acoplam um eletrodo negativo do tipo EDLC com um eletrodo positivo pseudocapacitor[144, 145]. Os SAs que combinam esses dois eletrodos apresentam maiores densidades de energia que os EDLCs mas densidade de potência comparáveis. Além disso, eles apresentam melhor estabilidade frente aos ciclos de carga/descarga quando comparados com os pseudocapacitores sozinhos[124]. Dentre uma variedade de SAs, AC//MnO₂ é um tipo de supercapacitor assimétrico promissor e tem sido amplamente estudado para armazenamento de energia. Por exemplo, Brousse e colaboradores[146] relataram que o supercapacitor assimétrico AC//MnO₂ testado em um eletrólito aquoso (K₂SO₄ 0,65 mol·L⁻¹), e ciclado entre 0 e 1,5 V, resultou em uma densidade de energia real de 10 Wh·kg⁻¹ e uma densidade de potência de 3600 W·kg⁻¹. Qu e colaboradores[147] relataram que um supercapacitor AC/K₂SO₄/MnO₂ poderia ser ciclado reversivelmente entre 0 e 1,8 V, com uma densidade de energia de 17 Wh·kg⁻¹ a uma densidade de potência de 2,0 kW·kg⁻¹. Long et al.[148] montaram um supercapacitor assimétrico AC//MnO₂ com uma solução de LiNO₃ 5 mol L⁻¹ como eletrólito, que contornou a principal limitação de eletrólitos aquosos ao estender sua janela de tensão operacional além do limite termodinâmico de 1,2 V, para tensões operacionais próximas de 2,0 V, resultando em alta potência e densidade de energia.

Ainda como exemplos de SAs, Shi e colaboradores[143] desenvolveram supercapacitores assimétricos e flexíveis com excelente desempenho eletroquímico, utilizando nanofolhas de MnO₂ bidimensionais (MSs) e grafeno (GA, grafeno com arquitetura contínua)

como materiais para o cátodo e ânodo, respectivamente. O dispositivo supercapacitor assimétrico baseado em MSs ultrafinas e grafeno exibiu uma densidade de energia muito alta de até $97,2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ com não mais de 3% de perda de capacitância após 10.000 ciclos em eletrólito aquoso e capacitância específica de $175 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, em densidade de corrente de $0,1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Figura 20B**). O mais interessante é que, além de ser um bom dispositivo de armazenamento de energia, o supercapacitor pode ter uma propriedade estética ressaltada. De fato, eles produziram um supercapacitor com forma de um "panda chinês" (**Figura 20A**), capaz de manter um diodo emissor de luz vermelha aceso, de modo que esse dispositivo mostrou ser não apenas mais um produto da indústria, mas uma obra de arte[143].

Figura 20. (A) Fotografia do supercapacitor assimétrico MS/GA “panda” que mantém aceso um diodo emissor de luz vermelha. (B) Gráficos de capacitância *versus* densidade de corrente para o supercapacitor assimétrico (MS/GA) e simétrico (MS/MS). Adaptado de S. Shi, C. Xu, C. Yang, Y. Chen, J. Liu, F. Kang, Flexible asymmetric supercapacitors based on ultrathin two-dimensional nanosheets with outstanding electrochemical performance and aesthetic property, Sci Rep-Uk, 3 (2013) 2598, com Permissão do Nature Publishing Group [143].

Pelo exposto acima, os supercapacitores assimétricos foram projetados para explorar as vantagens e mitigar as desvantagens relativas dos EDLCs e pseudocapacitores visando obter melhores desempenhos. Utilizando os processos faradâicos e capacitivos (não-faradâicos) para armazenar carga, os capacitores híbridos alcançaram densidades de energia e densidade de potência maiores do que EDLCs, sem perdas de estabilidade em função do número de ciclos de carga/descarga que geralmente limitam os pseudocapacitores[124, 145].

1.5.2.3. *Supercapacitores híbridos*

Analogamente aos supercapacitores assimétricos, os supercapacitores híbridos unem dois eletrodos diferentes. No entanto, os híbridos são diferenciados pois acoplam um eletrodo supercapacitor (EDLCs ou pseudocapacitores) com um eletrodo do **tipo bateria**. Com essa configuração especial busca-se unir as características de alta densidade de energia das baterias com a potência e ciclo de vida dos supercapacitores. De fato, óxidos e hidróxidos de níquel (NiO ou Ni(OH)_2), dióxido de chumbo (PbO_2), LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) e LiMn_2O_4 tem sido intensamente utilizados como eletrodo do tipo bateria, e carbono ativado como material supercapacitor em dispositivos híbridos (AC//NiO , AC//Ni(OH)_2 [149], AC//PbO_2 [150], AC//LTO [151], $\text{AC//LiMn}_2\text{O}_4$ [152]).

Mais recentemente, com os avanços da nanotecnologia muitos esforços têm sido feitos para o desenvolvimento dos supercapacitores híbridos de íons de lítio (LIHSs, do inglês, Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors), também chamados de capacitores de íon-Li. Estes dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica combinam as vantagens da alta densidade de potência dos supercapacitores e a alta densidade de energia das baterias de íon-Li[153]. Nesses dispositivos, o objetivo principal das pesquisas está em buscar o equilíbrio entre a capacidade de armazenamento de carga e a cinética entre o cátodo do tipo supercapacitor e o ânodo do tipo bateria[153]. Portanto, grandes esforços tem sido feitos no projeto de novos materiais de cátodo com alta capacidade de armazenamento e materiais anódicos com comportamento cinético aprimorado para LIHSs[154]. O grafeno e seus derivados apresentam características peculiares e exibem um desempenho eletroquímico promissor como cátodo ou ânodo para LIHSs. De fato, vários estudos publicados já sumarizam os recentes avanços (o estado da arte) de materiais à base de grafeno para aplicações em LIHSs[155]. Segundo esses trabalhos as principais vantagens do grafeno são destacados como: (1) um material ativo superior, (2) suporte 2D ultrafino e flexível para remediar a reação lenta do ânodo contendo

compostos metálicos (óxidos e hidróxidos) e (3) bons blocos de construção 2D para a construção de carbono poroso macroscópico 3D/grafeno híbridos. Assim, alguns dispositivos LIHSs de alto desempenho e utilizando eletrólitos aquosos foram desenvolvidos empregando grafeno como eletrodo[153].

Esta hibridação é indispensável para atender às demandas de maior densidade de energia e potência para a geração de eletrônicos multifuncionais, veículos elétricos híbridos e equipamentos industriais[99]. E, levando em consideração o acima exposto, construir melhores dispositivos de armazenamento de energia não depende apenas do design e do tamanho das nanoestruturas dos materiais de eletrodo, mas depende crucialmente da engenharia de configuração do dispositivo[99].

1.5.2.4. *Supercapacitores compósitos*

Os supercapacitores baseados em **compósitos** integram principalmente os materiais à base de carbono com polímeros condutores ou óxidos metálicos, e incorporam mecanismos de armazenamento de carga físico e químico, juntos em um único eletrodo. Os materiais à base de carbono facilitam a formação da dupla camada de carga capacitiva e atuam como a *matriz* de área superficial elevada e condutora, que aumenta o contato entre os materiais pseudocapacitores depositados e o eletrólito. Nesse sentido a presença dos materiais pseudocapacitores na formação dos compósitos são capazes de aumentar ainda mais a capacitância desses eletrodos compósito através de reações faradáicas [124]. Recentemente foi reportado a preparação de vários eletrodos baseados em compósitos construídos a partir de materiais de carbono e MnO_2 [156-160], RuO_2 [105, 161-163] ou polímeros condutores[164]. Em um desses trabalhos, nanofolhas de MnO_2 pseudocapacitivas foram alinhadas verticalmente em apenas um lado de uma película fina de grafeno, e denominado de MGF (MnO_2 /Graphene Film). Neste caso o filme de grafeno atua como um substrato onde as nanofolhas de MnO_2

foram crescidas *in situ* e como coletor de corrente elétrica com uma área de superfície elevada e acessível. O MGF exibiu excelente desempenho eletroquímico na configuração de três eletrodos, incluindo uma alta capacitância específica de até $280 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ e excelente estabilidade, sem decomposição significativa após 10.000 ciclos. Além disso, o supercapacitor MGF simétrico (cátodo e ânodo do mesmo material) mostrou uma capacitância de até $77 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ sob uma tensão de 1,0 V, e alta densidade de energia de $10,7 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ associada a uma densidade de potência de $500 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.6. Sensores Químicos-Eletroquímicos e Eletrodos Modificados

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) um sensor químico pode ser definido como sendo um dispositivo que transforma informações químicas ou bioquímicas em um sinal que permite a análise qualitativa e/ou quantitativa de analitos. Isto é, são sinais analíticos úteis, em que a informação deve ser originada de um processo químico ou de uma propriedade física do sistema estudado[165].

De modo geral, os sensores químicos são integrados por um transdutor, elemento esse capaz de transformar a resposta obtida em um sinal analítico. Para isso, esse transdutor necessariamente deve conter um elemento de reconhecimento químico, conferindo ao sensor seletividade, fornecendo um tipo de resposta diretamente relacionada com a concentração de uma espécie química de interesse.

Os sensores químicos são classificados de acordo com a propriedade que se deseja analisar, assim pode-se destacar os sensores ópticos, térmicos, e piezoelétricos[166, 167]. Um outro tipo de sensor químico bastante estudado e utilizados comercialmente, são os sensores eletroquímicos, que podem ser subdivididos em potenciométricos, condutimétricos e amperométricos ou voltamétricos[166].

De modo geral os sensores eletroquímicos se tornaram bastante promissores na detecção e quantificação de espécie químicas, com aplicação no campo de análises clínicas, processos industriais, áreas agrícola e ambiental. Isso está relacionado principalmente a sua fácil utilização, elevada sensibilidade, respostas rápidas e baixos custos para essas aplicações, que resultaram em significativos benefícios econômicos e sociais[168, 169].

Na última década as aplicações dos sensores eletroquímicos tornaram-se bastante comuns como mostrado na **Figura 21**, ao associar as palavras “Sensor Eletroquímico e Eletrodo Modificado”. Esse aumento significativo no número de publicações está relacionado aos avanços na forma de modificação da superfície dos eletrodos, que por sua vez permitiram a construção de sensores mais adequados para cada aplicação[168]. De fato, a modificação do eletrodo de trabalho confere uma superfície seletivamente reativa[167, 170], pois conduz a melhoria na capacidade de reconhecimento e/ou na amplificação de sinais de corrente (maior sensibilidade), ao mesmo tempo em que pode tornar as determinações mais seletivas pelo efeito eletrocatalítico (diminuição da sobretensão dos processos eletródicos), ou pela restrição da passagem de espécies interferentes empregando-se membranas apropriadas ou materiais porosos e seletivos[167].

Figura 21. Número de publicações em função do ano obtido associando-se as palavras “Sensor eletroquímico e Eletrodo modificado” no Web of Science. Dados relativo aos anos entre 2005 e 2018. *Pesquisa realizada antes do término do ano 2018.

Os recentes avanços no preparo de eletrodos modificados se devem também ao emprego de materiais eletrocatalíticos. Vários estudos reportaram a utilização de modificadores moleculares, como porfirinas[171-173] e ftalocianinas[174-176], macromoléculas enzimáticas[177] e polímeros condutores[178, 179]. Mais recentemente, nanomateriais eletrocatalíticos e híbridos nanoestruturados foram introduzidos como novos materiais de eletrodo para aplicação em sensores. Sensibilidades mais altas e limites de detecção mais baixos podem ser alcançados com novos materiais devido às suas áreas de superfície melhoradas[31]. Um progresso significativo se deu com os eletrodos modificados com materiais de carbono, principalmente baseados em fulereno[180], nanotubos de carbono[181-183] e grafenos[184-188]. Além disso, metais eletrodepositados[189] e seus óxidos[190] e hidróxidos [30, 31, 33, 53] foram intensamente reportados como excelentes modificadores para eletrodos sólidos.

De fato, recentemente o Grupo de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) em parceria com o Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (LAIA) publicaram uma série de trabalhos empregando eletrodos quimicamente modificados com nanopartículas baseadas em hidróxidos bimetálicos para detecção e quantificação de fármacos. Em um desses trabalhos Correia e colaboradores[191] demonstraram a preparação e caracterização de NPs de hidróxido de níquel e chumbo $\alpha\text{-Ni}_x\text{Pb}_{1-x}(\text{OH})_2$ (onde $x = 0,7$) utilizadas na construção de sensores eletroquímicos, os quais foram investigados para quantificação amperométrica de N-acetilcisteína (NAC)[191]. Analogamente, Azeredo et. al[192], desenvolveu um eletrodo modificado com nanopartículas de alfa hidróxido bimetálico de níquel e platina ($\alpha\text{-Ni}_x\text{Pt}_{1-x}(\text{OH})_2$, onde $x = 0,98$) que foi utilizado como sensor BIA amperométrico para determinação rápida de hidralazina em formulações farmacêuticas. Essas nanopartículas com tamanho entre 4-6 nanômetros apresentaram alta condutividade e atividade eletrocatalítica aumentada para oxidação da hidralazina em amostras farmacêuticas reais, em relação ao eletrodo de FTO sem modificação, portanto, sendo bem adequado para fins eletroanalíticos.

Os trabalhos citados anteriormente corroboram o fato de que a modificação da superfície do eletrodo é de fundamental importância para obtenção de sensores eletroquímicos ainda mais eficientes, uma vez que esse processo pode conferir aos dispositivos maior sensibilidade, seletividade e estabilidade. Nesta tese serão apresentados novos resultados para a aplicação de eletrodos modificados com nanopartículas de hidróxidos bimetálicos baseados em níquel e cério para a determinação de uma espécie de interesse farmacêutica e proibida pelo Comitê Olímpico Internacional (COI).

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Diante do exposto sobre o estado da arte para os sistemas envolvendo materiais eletroativos e suas aplicações, o presente trabalho teve como objetivo central desenvolver nanomateriais eletroativos de alto desempenho baseados em hidróxido de níquel e/ou grafeno empregando as estratégias de estabilização e avaliando a sinergia entre os componentes, para finalmente aplicar em transformação e armazenamento de energia, bem como no uso dos mesmos como sensores e eletrocatalisadores.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Analisar a influência sinérgica da presença do GO na estabilização da fase alfa do Ni(OH)_2 , visando conservar as propriedades eletroquímicas ao longo dos ciclos de carga/descarga desse material.

2.2.2. Analisar a influência da presença do rGO na condutividade das NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{OH})_2$ (estabilizadas pela incorporação de cátions Co^{2+} e intercalação de ânions) e suas contribuições sinérgicas, com possível aplicação em supercapacitores híbridos.

2.2.3. Desenvolver novos compósitos ternários baseados em grafeno, hidróxido de níquel e octacarboxiftalocianinas e investigar os efeitos sinérgicos frente a reação de evolução de oxigênio (OER).

2.2.4. Desenvolver novos materiais nanoestruturados baseados em hidróxidos duplos lamelares de níquel e cério, $\text{Ni}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{-HDLs}$ (denominados de $\alpha\text{-NiCe}$), obtidos pela estratégia de incorporação de cátions metálicos, e estudar sua aplicação como sensor amperométrico para o fármaco prednisona proibido pelo Comitê Olímpico Internacional (COI).

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

Na **Tabela 2** foram listados os reagentes que foram utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho, bem como a fórmula molecular, grau de pureza e procedência.

Tabela 2. Reagentes utilizados, procedência, grau de pureza e fórmula molecular.

Reagente	Procedência	Pureza (%)	Fórmula molecular
Acetato de níquel	Sigma-Aldrich	99,0	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Acetato de cério	Sigma-Aldrich	99,9	$\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Acetato de cobalto	Synth	99,9	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ácido clorídrico	Synth	36,5-38,0	HCl
Ácido nítrico	Synth	95,0-38,0	HNO_3
Ácido sulfúrico	Synth	65,0	H_2SO_2
Butanol	Merck	99,5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
Cloreto de potássio	Synth	99,0	KCl
Etanol	Synth	99,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Glicerina	Synth	99,5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
Grafite	Vonder	-	Gr
Hidróxido de potássio	Neon	86,10	KOH
Hidróxido de sódio	Synth	97,9	NaOH
Isopropanol	Synth	99,5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
Nafion	Sigma-Aldrich	15-20	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$
Nitrato de sódio	Synth	99,0	NaNO_3
Permanganato de potássio	Synth	99,0	KMnO_4
Peróxido de hidrogênio	Synth	29,0	H_2O_2

3.2. Métodos de caracterização

A seguir serão apresentados os métodos de caracterização empregados nesta tese. Tendo-se em vista o grande número de técnicas utilizadas, em alguns casos, serão apresentados apenas uma breve descrição do funcionamento, mas um maior aprofundamento foi dado no caso de técnicas que foram aplicadas pela primeira vez no grupo durante o desenvolvimento da tese (por exemplo, a carga/descarga galvanostática), ou por se tratar de recentes, ou mais adequadas para a caracterização dos nanomateriais, como por exemplo, a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X por reflexão total para a detecção e quantificação de pequenas quantidade dos materiais depositados na superfície dos eletrodos.

3.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados utilizando-se um microscópio Raman confocal WITec acoplado a uma mesa XYZ controlada por piezoelétricos (**Figura 22A**), equipado com laser de Ar, Nd:YAG e He-Ne, utilizando-se os comprimentos de onda de excitação de 488, 532 e 633 nm, respectivamente, com potência variando na faixa de 0.1 a 40 mW cm⁻². O microscópio foi controlado pelo software WITec control 2.06 e os resultados tratados no software WITec Project 2.06 ou WITec Project FIVE (**Figura 22B**).

Figura 22. (A) Fotografia do microscópio Raman confocal e (B) aparatos para controle experimental (WITec control 2.06 e hardwares) e tratamento de dados (software WITec Project 2.06 ou WITec Project FIVE).

3.2.2 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR ALPHA Bruker, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram acumulados 64 espectros para cada medida. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (Sigma-Aldrich), previamente seco em mufla ou estufa a vácuo.

Figura 23. Fotografia do espectrofotômetro FTIR ALPHA Bruker no modo transmissão.

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV–Vis)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível foram obtidos na faixa de 190 a 1100 nm utilizando-se um espectrofotômetro HP8453 com detector de matriz de diodos, e cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm.

Figura 24. Fotografia do espectrofotômetro HP8453.

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises químicas de superfícies das nanopartículas foram realizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), utilizando um espectrômetro K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, Reino Unido) equipado com um analisador hemisférico de elétrons e radiação monocromática Al K α (1486,6 eV). As análises de dados foram realizadas usando o Software Thermo Advantage (Versão 5.921). Os resultados XPS apresentados neste trabalho correspondem a uma média de pelo menos três medições independentes realizadas em diferentes regiões de cada amostra.

3.2.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

A concentração de metais nos nanomateriais, quando especificado, foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF, do inglês Total reflection X-Ray Fluorescence spectroscopy) em um equipamento S2 PICOFOX Bruker.

Figura 25. Fotografia do espectrômetro TXRF S2 PICOFOX Bruker.

O principal princípio da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF, do inglês X-Ray Fluorescence Spectroscopy) baseia-se no fato de que os elétrons internos dos átomos são excitados quando irradiados com raios-X, e irradiam raios-X secundários na forma de fótons de alta energia pelo mecanismo de fluorescência [193, 194].

Nesse sentido, a análise por XRF é possível porque:

- O comprimento de onda e a energia da radiação de fluorescência é específica para cada elemento.
- A concentração de cada elemento pode ser calculada usando a intensidade da radiação de fluorescência.

O princípio do espectrômetro S2 PICOFOX empregando TXRF é mostrado na **Figura 26**. O feixe de raios-X, gerado pelo molibdênio, é refletido em uma multicamada de Ni/C resultando em um feixe de raios-X monocromático. Este pequeno feixe é direcionado para o porta-amostras em um ângulo muito pequeno ($0,3-0,6^\circ$) de modo a causar reflexão total do feixe. A radiação de fluorescência característica emitida pela amostra é detectada por um detector de dispersão de energia (detector XFlash®) e a intensidade é medida por meio de um amplificador acoplado a um analisador multicanal[193].

Figura 26. Esquema mostrando o princípio de funcionamento do espectrômetro S2 PICOFOX. Adaptado da referência [193].

A principal diferença em relação aos espectrômetros comuns de XRF é o uso de radiação monocromática e a óptica em configuração de reflexão total. Iluminar a amostra com um feixe totalmente refletido reduz a absorção, bem como a dispersão do feixe na amostra e sua matriz.

Os benefícios resultantes são um ruído de fundo muito menor e, consequentemente, **sensibilidades muito mais altas** e a redução significativa dos efeitos de matriz[193]. Assim, essa técnica se torna ideal para quantificação de metais empregados na modificação de eletrodos, uma vez que as baixíssimas concentrações desses elementos nas amostras dificilmente poderiam ser determinadas por outras técnicas de análise elementar.

Para análise de TXRF, todas as amostras devem ser preparadas em uma “bandeja de amostra” (disco), que reflete radiação. Para isso, é comum o uso de bandejas com diâmetro de 30 mm, feitas de acrílico ou vidro de quartzo. Amostras de líquidos podem ser preparados diretamente na bandeja de amostra[193]. Uma quantidade de vários μl é transferida para o disco usando uma pipeta e subsequentemente evaporada em um dessecador ou forno de secagem (**Figura 27**).

Figura 27. Preparação de amostras para a análise por TXRF, usando disco de quartzo como porta-amostras. Adaptado de S. Riaño, M. Regadío, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete, Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 124 (2016) 109-115, Copyright 2019, com permissão da Elsevier [195].

Em geral, todos os elementos, desde o sódio até o urânio (exceto nióbio, molibdênio e tecnécio), podem ser analisados pelo PICOFOX S2. A análise TXRF é baseada no uso de

padrão interno de calibração. Portanto, um elemento, que não está presente na amostra e com concentração conhecida, deve ser adicionado para quantificação[193, 194].

3.2.6 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

As quantidades relativas dos metais, quando indicado, foram medidas por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, em um espectrômetro Spectro (Arcos SPO) da Central Analítica do Instituto de Química. As amostras foram pesadas em cadinho de platina, e o solvente foi evaporado em chapa aquecedora a 100 °C. Na sequência, a digestão da amostra foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com ácido nítrico.

Figura 28. Fotografia do espectrômetro Spectro (Arcos SPO).

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Imagens de microscopia eletrônico de varredura foram obtidos em um equipamento FESEM JEOL JSM-740 30 kV, da Central Analítica do Instituto de Química. As imagens foram obtidas usando tensão de aceleração de abaixo de 5 kV e o contato elétrico feito empregando fita de carbono.

Figura 29. Fotografia do microscópio FESEM JEOL JSM-740.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônico de transmissão (TEM) foram obtidos em um equipamento JEOL JEM-2100 a 200 kV, da Central Analítica do Instituto de Química, utilizando-se amostras preparadas pela transferência de 2 a 4 μL de uma dispersão diluída dos nanomateriais em água depositado em grids de cobre (TedPella).

Figura 30. Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100, da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

Imagens de microscopia eletrônico de transmissão por varredura (STEM, do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy) e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês high-resolution transmission electron microscopy) foram obtidos em um equipamento JEOL JEM-2100 FEG a 200 kV, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano, utilizando-se amostras preparadas pela transferência de 2 a 4 μL de uma dispersão diluída dos nanomateriais em água depositado em grid de cobre (TedPella).

Figura 31. Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100 FEG, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano.

A microscopia eletrônica de transmissão e técnicas associadas evoluíram muito nas últimas décadas e alcançaram resolução na escala sub-angstrom tornando-se indispensáveis para a caracterização e controle de qualidade dos nanomateriais e até mesmo de materiais contendo átomos isolados, com por exemplo os catalisadores baseados em átomos isolados (SACs, do inglês Single-Atom Catalysts[196]). De fato, a microscopia eletrônica de varredura por transmissão com aberração corrigida (STEM) associada a técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS, do inglês Electron Energy Loss Spectroscopy) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), bem como técnicas de difração de elétrons (SAED, do inglês, Selected Area Electron Diffraction), é uma poderosa

técnica para caracterização físico-química destes materiais. Um esquema mostrando a interação do feixe de elétrons com a amostra e as técnicas associadas é mostrado na **Figura 32A**. O feixe de elétrons é focado na superfície da amostra e movido para fazer a varredura de uma selecionada da amostra fornecendo informações valiosas ponto a ponto, usando cada um dos detectores angulares abaixo para coletar os elétrons espalhados de maneira sincronizada. Dessa forma, a amostra é visualizada em função do ângulo de coleta, fornecendo imagens complementares baseadas em diferentes mecanismos de contraste[197].

Figura 32. (A) Diagrama esquemático dos modos de imageamento e espectroscopia comuns em um STEM, composto de imagens de campo escuro anular (ADF) ou de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) (dependendo do ângulo interno β_1), campo claro (BF) ou imagem de campo claro angular (ABF) (dependendo do ângulo interno α_0), espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). (B) Imagem de HAADF-STEM do Co-NG, mostrando muitos átomos de Co bem dispersos na matriz de carbono. Barra de escala, 1 nm. (C) Visão ampliada da área selecionada em B. Barra de escala, 0,5 nm. Figura A foi adaptada com permissão da IOPscience[197]. Figuras B-C foram adaptadas de H. Fei, J. Dong, M.J. Arellano-Jiménez, G. Ye, N. Dong Kim, E.L.G. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao, M.J. Yacaman, P.M. Ajayan, D. Chen, J.M. Tour, Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation, Nat Commun, 6 (2015) 8668, com permissão do Nature Publishing Group[198].

Para caracterização de nanomateriais e SACs, informações extremamente valiosas podem ser obtidas pela utilização de detectores de campo escuro angular (ADF do inglês annular dark-field), especialmente o de alto ângulo (HAADF, do inglês high-angle annular dark-field). As imagens de HAADF, obtidas em alto ângulo pela dispersão de elétrons de

Rutherford pelos núcleos apresentam uma dependência linear com Z^2 , e por isso também é chamado de imagem de contraste em Z (Z é o número atômico do elemento)[197]. De fato, esse mecanismo de obtenção de imagem explica facilmente a morfologia das nanofolhas de Co-NG reportadas por Fei e colaboradores[198], onde a imagem de HAADF (**Figura 32B**) mostra claramente vários pontos brilhantes, correspondentes a átomos de cobalto relativamente pesados (Co) que estão bem dispersos na matriz de grafeno dopados com nitrogênio (NG, do inglês nitrogen-doped graphene). A visão ampliada da região selecionada (**Figura 32C**) revela que cada átomo de Co individual está localizado entre elementos leves (C, N e/ou O), resultado do excelente contraste Z. Em suma, a STEM é uma ferramenta formidável para caracterizar a estrutura química e eletrônica dos materiais nanoestruturados ou atomizados, principalmente quando combinadas com técnicas espectroscópicas.

3.2.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras para microscopia de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscopy) foram preparadas por *drop-casting* de suspensões de nanocompósitos (diluídas em aproximadamente 100 vezes) sobre mica, e secas ao ar. As análises foram realizadas em um microscópio PicoSPM I acoplado a um equipamento da Molecular Imaging Picoscan 2100. As imagens de topografia foram registradas no modo de contato intermitente, utilizando cantilevers de silício.

3.2.10 Difractometria de Raios X (XRD)

Na maioria dos estudos, os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro D2 Phaser Bruker do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - LQNS, equipado com fonte de radiação Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) 30 kV, 15 mA, $0,05^\circ \cdot s^{-1}$. Todavia, alguns difratogramas de raio-X de pó foram obtidos em colaboração com o grupo da Prof^a Márcia Fantini do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando um difratômetro Bruker Discover D8, equipado com fonte de radiação Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) 40 kV, 30 mA, $0,05^\circ \cdot s^{-1}$.

Figura 33. Fotografia do difratômetro de raios-X D2 Phaser Bruker do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - LQSN.

3.2.11 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A distribuição de tamanho das NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Na}$ e de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-K}$ nas suspensões dos respectivos sóis foi monitorada por espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês Dynamic Light Scattering) usando um equipamento Zetasizer Nano-ZS da Malvern.

Figura 34. Fotografia do equipamento Zetasizer Nano-ZS da Malvern do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia - LQSN.

3.2.12 Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes foi determinada usando um perfilômetro Veeco Dektak, do Laboratório de Sistemas Integrados da POLI-USP. A medida foi realizada riscando-se os filmes com uma ponta fina, e a ponta do perfilômetro então foi usada para varrer a superfície do filme na região do degrau, assim estimando sua espessura.

3.2.13 Caracterização Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos, espectros de impedância e os perfis de carga/descarga galvanostática foram registrados em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT30), usando um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3M ($E = +0,222 \text{ V vs EPH}$), e um contra-eletrodo de fio ou placa de platina. Os eletrodos de trabalho serão especificados na parte de métodos de cada trabalho.

Figura 35. Fotografia do potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia – LQNS.

Nessa tese, os nanomateriais eletroativos foram caracterizados por diversas técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV),

cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), e carga/descarga galvanostática (GCD). Dentre as técnicas citadas, a mais específica e introduzida pela primeira vez no LQSN durante a realização deste projeto foi a GCD. Ela é uma ferramenta muito importante e amplamente empregada na avaliação de dispositivos de armazenamento de energia em processos capacitivos e/ou faradáicos.

Em maiores detalhes, a GCD consiste em medir o potencial de um sistema em função do tempo (**Figura 36**), aplicando uma intensidade de corrente constante (como sugerido pelo nome, galvanostática). Durante o estágio de carregamento, uma corrente positiva é aplicada e invertida durante o estágio de descarga. O potenciostato mede o potencial entre os dois eletrodos enquanto a corrente é aplicada, o que no caso de um material do “tipo bateria” produz curvas com um perfil similar ao mostrado abaixo.

Figura 36. Curva de carga/descarga de um eletrodo contendo NPs de α -Ni(OH)₂ em KOH 1,0 mol·L⁻¹, experimento realizado nas densidades de corrente de +55 A·g⁻¹ e -55 A·g⁻¹, para a carga e descarga, respectivamente.

3.2.14. Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa (LC-MS)

A técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS) foram realizadas em um instrumento CTO-20A Shimadzu/Amazon Speed ETD, equipado com uma coluna de fase reversa Phenomenex Luna® C-18 de 5 μ m (250 X 4,6 mm), a 40 °C. As

amostras foram eluídas com ácido fórmico 0,1% v/v, em fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em uma mistura de acetonitrila/água com 30% (18 min), 60% (55 min) e 100% (60 min), tendo água como fase móvel. O detector UV-vis foi ajustado para operar em 240 nm e o detector MS em modo positivo.

Figura 37. Fotografia do cromatógrafo CTO-20A Shimadzu acoplado com espectrômetro de massa Amazon Speed ETD, da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

4. Resultados e Discussões

4.1. Nanocompósitos baseados em α -Ni(OH)₂ e Óxido de Grafeno

4.1.1. Preâmbulo

Dispositivos de armazenamento de energia são componentes fundamentais da matriz energética atual devido principalmente ao crescente número e variedade de dispositivos móveis e portáteis, especialmente a demanda crescente da indústria de transporte, cujo crescimento é dependente do desenvolvimento contínuo de dispositivos de alta densidade de energia e densidade de potência, rápida carga-descarga e de excelente ciclo de vida[26]. Supercapacitores, em especial os supercapacitores híbridos são dispositivos estratégicos e promissores de alto desempenho para atender a esses exigentes requisitos.

Existem dois tipos de supercapacitores, capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs) e pseudocapacitores, onde o primeiro armazena energia somente por processos capacitivos, enquanto o último faz isso por processos faradáicos[24], mas com um comportamento semelhante ao do capacitor, ou seja, uma capacitância relativamente constante é alcançada dentro de uma janela de potencial. Os materiais à base de carbono leves e de área de superfície alta tendem a apresentar grande capacidade de armazenamento de carga na interface eletrodo/eletrólito, resultando em alta densidade de potência, como esperado para materiais de rápida transferência de carga, além de alta estabilidade química e mecânica. Infelizmente, apesar de todas essas propriedades muito interessantes, a densidade de energia não é suficientemente alta para a maioria das aplicações. Consequentemente, os processos faradáicos também devem ser explorados para superar essa desvantagem. De fato, os óxidos de metais de transição como RuO₂[105] e MnO₂ [156] são materiais pseudocapacitores com alta capacitância específica, mas suas velocidades de carga-descarga são geralmente limitadas pela condutividade eletrônica/iônica [50]. Além disso, eles tendem a ser menos duráveis, fornecendo dispositivos com ciclos de vida mais curtos[199], utilizam materiais raros e consequentemente

Josué M. Gonçalves

Tese de doutorado

de alto custo como o rutênio, e sua produção e fornecimento são suscetíveis a alguns fatores que não estão sob controle. Nesse contexto, os supercapacitores híbridos são alternativas interessantes.

Por outro lado, os supercapacitores híbridos são dispositivos de armazenamento de energia obtidos unindo um supercapacitor e um eletrodo do tipo bateria. Este tipo de dispositivo é comumente acoplado a um eletrodo de dupla camada elétrica para combinar as características favoráveis das baterias (alta densidade de energia) com as de supercapacitores (alta potência) [200]. O armazenamento de energia em materiais de eletrodo tipo bateria, como Co_3O_4 , NiO , ZnCo_2O_4 , Fe_2O_3 , NiCo_2O_4 e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, também é baseado em processos faradáicos, mas sua capacitância específica é fortemente dependente da janela de tensão, em contraste com materiais supercapacitores. Portanto, a capacidade específica (em unidade: $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) deve ser adotada como a métrica de armazenamento de energia[201].

Baterias e supercapacitores híbridos de íon-lítio (LiBs e LIHSs, respectivamente) já estão superando todos os outros dispositivos de armazenamento de energia, e são os que têm a curva de desenvolvimento mais rápida, sendo a tecnologia dominante nos dias de hoje. Na verdade, eles apresentam a maior densidade de carga e estão se tornando cada vez mais confiáveis e eficientes. No entanto, as fontes de lítio são limitadas[202] e localizadas em poucos países, como Chile, Argentina e Bolívia (triângulo do lítio da América do Sul)[203], alguns com problemas geopolíticos frequentes que podem dificultar iniciativas de longo prazo. Nesse sentido, é importante continuar o desenvolvimento de alternativas tecnológicas confiáveis como apoio estratégico em eventualidades, pois há um prognóstico de que a maior parte da produção anual de lítio será suficiente para a fabricação de apenas cerca de meio milhão de carros elétricos por ano.

Nesse contexto, o hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) tem sido extensivamente investigado como potencial material de eletrodo para supercapacitores híbridos[128, 204] e baterias[205],

Josué M. Gonçalves

devido a sua alta capacidade de carga, confiabilidade, abundância, baixa toxicidade e segurança quando comparados com os dispositivos contendo materiais inflamáveis à base de lítio. O hidróxido de níquel pode ser encontrado na fase alfa mais desorganizado (α -Ni(OH)₂) e na fase beta mais cristalina (β -Ni(OH)₂). O β -Ni(OH)₂ é o material termodinamicamente mais estável que é convertido em β -NiOOH no processo de carregamento das baterias[206]. Entretanto, o potencial β (II)/ β (III) inicialmente encontrado em 530 mV é continuamente deslocado para potenciais mais positivos em função do tempo e do número de ciclos de carga/descarga, levando finalmente à reação de evolução de oxigênio molecular (O₂) e consequente perda de eficiência[206].

Assim a melhor escolha para o armazenamento eficiente de energia seriam os materiais a base de α -Ni(OH)₂, pois apresentam uma condutividade muito maior e uma capacidade de carga específica teórica tão alta quanto 433 mA·h·g⁻¹. De fato, estratégias baseadas na incorporação de diferentes cátions metálicos (Al[52], Mn[207], Fe[208, 209], Co[210], Cu[211], Zn[212], Pt [192], Y[213], Pb[191], Ce[214]), intercalação de ânions (nitrato[47, 215, 216], cloreto[216], sulfato[216], cianato[36], carbonato[36, 43], acetato[43], succinato[43], glutarato[43] e adipato[43]) e a preparação de nanocompósitos (com argilas [48, 49], grafite[217], nanotubos de carbono[50, 218] e óxido de grafeno reduzido[219, 220], etc) foram explorados na tentativa de melhorar as propriedades eletroquímicas e/ou estabilidade do hidróxido de níquel na fase alfa.

A substituição reticular de Ni²⁺ por outros cátions M²⁺ pode induzir defeitos localizados, mas quando a substituição envolve cátions M³⁺, o excesso de carga positiva deve ser neutralizado por OH⁻ ou outros ânions intercalados, ou pela liberação de prótons. O nitrato é o ânion mais comumente intercalado [15] entre todos os outros materiais geradores com a fórmula geral Ni(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}.nH₂O, onde A é um contra-íon de carga m⁻ [221]. Entretanto, Lee et al.[47] demonstraram que ânions volumosos intercalados podem inibir a difusão de íons e

prejudicar as propriedades eletroquímicas, principalmente no que concerne ao armazenamento de energia.

Neste contexto, materiais leves de carbono, de alta condutividade e área superficial como grafite, nanotubos de carbono e grafeno são mais promissores para o desenvolvimento de materiais de eletrodos para dispositivos de armazenamento de carga[128]. De fato, são vários os relatos de materiais baseados em Ni(OH)_2 incorporados em óxido de grafeno reduzido (rGO) exibindo capacidade de armazenamento de carga aumentada[24, 26, 131, 210, 222-226]. Por exemplo, Zhu et al descreveram um material compósito $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ para ânodo de bateria, com capacidade específica de 1110 e 1500 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ para os primeiros ciclos de carga e descarga, respectivamente, mas a capacidade de descarga diminuiu 33% após apenas 40 ciclos de carga/descarga[226]. A falta de estabilidade das nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ incorporadas em rGO foi confirmada por Gonçalves et al.[210], onde uma queda de 50% na energia armazenada foi observada após 500 ciclos de carga/descarga. Resultados semelhantes foram observados para nanocompósitos análogos contendo grafeno, sugerindo que os nanomateriais de carbono não podem estabilizar o hidróxido de níquel na fase alfa. Felizmente, este não foi o caso para os nanocompósitos baseados em nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e óxido de grafeno (GO), exibindo comportamento eletroquímico bem distinto, bem como capacidade específica aumentada, como descrito abaixo.

4.1.2. Materiais e Métodos

4.1.2.1. Sínteses

Todos os reagentes e solventes usados foram de grau analítico e utilizados como recebidos das respectivas distribuidoras. Glicerina anidra, álcool isopropílico, ácido sulfúrico, nitrato de sódio, borohidreto de sódio, permanganato de potássio e hidróxido de potássio foram

adquiridos da Synth Brazil. O acetato de níquel tetra-hidratado foi adquirido da Sigma-Aldrich e o álcool n-butílico foi adquirido da Vetec. Grafite foi comprada da Vonder.

O sol de nanopartículas de alfa-Ni(OH)₂ foi preparado de acordo com o método descrito por Rocha et al. [227] e adaptado por Danczuk et al.[206] fazendo reagir acetato de níquel com KOH, numa relação molar de 1:2. Tipicamente, 9,68 g (0,389 mol·L⁻¹) de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O foram dissolvidos em 100 mL de glicerina a 50 °C, e após a total dissolução, o sistema foi arrefecido sob agitação vigorosa até à temperatura ambiente. Em seguida, 100 mL de solução de KOH em ButOH (0,973 mol·L⁻¹) foram adicionados, e a mistura agitada por 6 h para a preparação das nanopartículas de hidróxido de níquel [227-229].

- Preparação da Dispersão de Óxido de Grafeno (GO)

O Óxido de Grafite (Gr-O) foi preparado pelo método de Hummers modificado[72, 76] seguindo os seguintes passos: a) H₂SO₄ (115 mL) concentrado foi adicionado a uma mistura de grafite (5,0 g) e NaNO₃ (2,5 g) e deixado por 20 minutos sob agitação mecânica; b) KMnO₄ (15,0 g) foi adicionado lentamente, produzindo uma reação ligeiramente exotérmica (35-40 °C); c) a mistura reacional foi aquecida para 50 °C e deixada em agitação por 6 h; d) a reação foi resfriada até a temperatura ambiente, e 400 mL de água foi adicionada lentamente, produzindo um processo extremamente exotérmico (aproximadamente 98 °C); e) a mistura reacional foi resfriada em banho de gelo e H₂O₂ 30% (20 mL) foi adicionado produzindo um outro processo exotérmico; f) a mistura foi centrifugada (5000 rpm por 10 min), e o sobrenadante foi descartado; g) o material sólido remanescente foi intensamente lavado com 800 mL de HCl 30%, e 400 mL de etanol e separado por centrifugação (5000 rpm por 10 min), onde o sobrenadante foi descartado. Após esse extenso processo de múltiplas lavagens, o material remanescente foi precipitado com 400 mL de éter, e o sólido filtrado utilizando uma membrana

de PTFE com poros de 0,45 μm . O sólido obtido foi seco a vácuo durante 12 horas em temperatura ambiente.

- Preparação da Dispersão de Óxido de Grafeno (GO)

A dispersão de GO foi preparada por esfoliação de 500 mg de óxido de grafite em 500 ml de água deionizada em banho ultrassônico por duas horas, enquanto o pH foi ajustado para 8,0 pela adição de uma solução saturada de KOH. Em seguida, concentrou-se dez vezes utilizando um evaporador rotatório para obter uma dispersão de GO de 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Preparação dos Nanocompósitos $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$

Os nanocompósitos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ foram preparados seguindo uma nova metodologia priorizando a interação entre as nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e as folhas de GO. Dessa forma, foram testadas algumas proporções entre os materiais dispersos em glicerol a fim de otimizar as propriedades do novo material. Assim, o sol de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ foi lentamente adicionado a uma suspensão de GO em diferentes proporções, como descrito na tabela abaixo, e depois a mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Tabela 3. Proporção da dispersão de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e GO em glicerol, utilizada na preparação de nanocompósitos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$.

Nanocompósito	GO (mL)	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (mL)	Glicerol (mL)	Ni/GO (m/m)
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	-	5,0	5,0	-
$\alpha 1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$	1,0	5,0	4,0	5,70
$\alpha 2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$	2,0	5,0	3,0	2,85

4.1.2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) em um

difratômetro Bruker D2 (ou D8) Phaser equipado com fonte Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), na faixa de 2θ de 5 a 70° . Espectros de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bruker ALPHA FTIR. A concentração de Ni nos materiais nanocompósitos foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF, Bruker PICOFOX S2).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-2100 com tensão de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas em grids de cobre (TedPella) pela dispersão de 3 μL de suspensão diluída em água.

Imagens de microscopia Raman confocal foram obtidas usando um microscópio WITEC Alpha 300R equipado com laser de íon Ar ($\lambda = 488 \text{ nm}$, WITec), objetiva 100x (NA 0,80), grade de 600 linhas $\cdot\text{mm}^{-1}$ e tempo de integração de 0,2 s. As imagens Raman foram obtidas mapeando áreas de $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ (2500 pontos) usando uma mesa xyz piezoelétrica, ajustando a potência do laser para $1,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o tempo de integração para 0,2 s por ponto. As imagens foram geradas com base na área sob os picos de 3665 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} atribuídos aos domínios de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e GO, respectivamente. As amostras preparadas em bolachas de silício recobertos com filme de platina também foram usadas para obter as imagens de mapeamento químico Raman.

As medidas de voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EcoChemie Autolab PGSTAT30 e uma célula convencional de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl, $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), um contra eletrodo de platina na forma de placa e eletrodos de FTO modificados como eletrodo de trabalho. Os espectros de EIS foram registrados modulando a frequência da onda senoidal de potencial na faixa de 0,01 a 50.000 Hz, usando uma amplitude de potencial AC de 10 mV sobreposta a um potencial DC.

Os CVs e os dados de EIS foram registrados usando eletrodos de vidro FTO modificados, com área $A = 1 \text{ cm}^2$, definida com fita adesiva e modificada por spin-coating a 2500 rpm, imediatamente após a transferência de $25 \mu\text{L}$ de uma suspensão do nanomaterial para a superfície e secagem a vácuo por 96 horas à temperatura ambiente, a fim de produzir filmes aderentes de forma reprodutível.

As curvas de carga/descarga galvanostática (GCD) foram registradas usando eletrodos de vidro FTO modificados com áreas maiores ($A = 4 \text{ cm}^2$), preparados como descrito acima, por spin-coating, após a transferência de um volume adequado da suspensão dos nanocompósitos ou nanopartículas para a superfície (contendo 3-6 mg), e submetido a secagem a vácuo por 96 horas à temperatura ambiente.

4.1.3. Resultados e Discussão

4.1.3.1. Caracterização Físico-química

O óxido de grafeno (GO) constituído por folhas micrométricas com uma larga faixa de tamanho, variando desde algumas dezenas de nanômetros a dezenas de micrômetros, foram preparadas com sucesso, como confirmado por imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) (**Figura 38A-B**), mostrando folhas finas bem distribuídas sobre um eletrodo de carbono vítreo extensivamente polido. Essa mesma morfologia foi observada em imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (**Figura 38C**). Por microscopia de força atômica (**Figura 38D-E**) confirmou-se a presença de folhas de GO com diferentes tamanhos e com $\sim 1,0 \text{ nm}$ de espessura, uniformemente distribuídas na superfície de mica. Isto pode ser atribuído a monocamadas de GO distribuída sobre um substrato de mica, como esperado para um nanomaterial de carbono completamente disperso em solução aquosa alcalina.

Figura 38. Imagens de folhas GO obtidas por SEM com aumento de 5.000X (A) e 10.000X (B), TEM (C) e AFM (D), bem como o perfil de altura obtido por AFM (E).

A oxidação bem-sucedida da grafite a óxido de grafeno também foi confirmada pela conversão do pico de XRD fino e intenso em $26,6^\circ$ ($d = 3,4 \text{ \AA}$, **Figura 39**) no primeiro para um pico (001) largo em $13,0^\circ$ (**Figura 40**, difratograma b), correspondendo a um espaçamento basal (d) igual a $6,8 \text{ \AA}$, como esperado para a presença de defeitos estruturais decorrentes dos grupos oxigenados presentes no GO. Os picos de baixa intensidade em $2\theta = 12,5^\circ$ e $24,9^\circ$ podem ser atribuídos a impurezas presentes na Grafite Vonder. Apesar das impurezas presentes, a mesma demonstrou ser um excelente precursor para a preparação de óxido de grafeno (GO), uma vez que o grafite oxidado pode ser facilmente esfoliado por um processo ultrassônico. De fato, quando um grafite obtido da Empresa Sigma-Aldrich foi submetido ao mesmo processo de oxidação e esfoliação, não foi observado a formação de uma suspensão estável, indicando baixo rendimento de GO em monocamadas.

Figura 39. Difratoograma de raios-X da grafite (Gr) adquirido da Vonder.

As nanopartículas de hidróxido de níquel exibiram vários picos atribuídos às reflexões (003), (006), (101) e (110) característicos do α -Ni(OH)₂ visualizados em valores de $2\theta = 9,06^\circ$ ($d = 9,79 \text{ \AA}$), $18,38^\circ$, 23° e 60° , respectivamente (**Figura 40.i**, linha preta). O pico (003) foi alargado e deslocado para $10,66^\circ$ ($8,33 \text{ \AA}$) e $10,46^\circ$ ($8,49 \text{ \AA}$) nos compósitos $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO e $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO, respectivamente (**Tabela 4**), indicando uma forte interação das folhas do GO com as nanopartículas de α -Ni(OH)₂, levando a uma diminuição na distância do plano basal e provavelmente aumentando o grau de desordem na estrutura do hidróxido de níquel turbostrático. Os picos (003), (006), (101) e (110) foram indexados de acordo com a carta cristalográfica de número JCPDS # 38-0715 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS).

Figura 40. Difratomogramas de raios-X dos materiais (i) α -Ni(OH)₂, (ii) GO, α 1-Ni(OH)₂@GO (iii) e α 2-Ni(OH)₂@GO (iv). O pico de baixa intensidade em torno de $2\theta = 12,5^\circ$ foi relacionado a uma impureza oriunda da grafite da Empresa Vonder.

Tabela 4. Valores de 2θ dos picos de reflexão nos planos (003), (006), (101) e (110) e suas respectivas distâncias basais para os materiais α -Ni(OH)₂, α 1-Ni(OH)₂@GO e α 2-Ni(OH)₂@GO.

Materiais	$2\theta(003)$ - d(Å)	$2\theta(006)$ - d(Å)	$2\theta(101)$ - d(Å)	$2\theta(110)$ - d(Å)
α -Ni(OH) ₂	9,06° - 9,79 Å	18,38° - 4,89Å	34,32° - 2,73Å	60,39° - 1,77Å
α 1-Ni(OH) ₂ @GO	10,66° - 8,33 Å	21,69° - 4,17Å	34,97° - 2,69Å	60,84° - 1,76Å
α 2-Ni(OH) ₂ @GO	10,46° - 8,49 Å	21,59° - 4,19Å	35,32° - 2,68Å	61,05° - 1,76Å

Os nanomateriais também foram caracterizados por espectroscopia Raman confocal, uma técnica indispensável para indicar a presença de bandas características de materiais gráfiticos. Como esperado, os espectros exibiram picos intensos, típicos das bandas D, G, D', G' e D+G que confirmaram o sucesso da reação de oxidação da grafite (Gr) e obtenção do óxido de grafite, Gr-O, **Figura 41A**, precursor do óxido de grafeno, GO (**Figura 42A.ii**). A banda D referente a modos vibracionais ativos no Raman de dupla ressonância, centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} foi atribuída aos modos de respiração dos anéis de carbono sp^2 aromáticos em regiões com desordem estrutural, aos defeitos e ao efeito de borda (**Figura** Josué M. Gonçalves Tese de doutorado

42A.ii); enquanto a banda G centrada em aproximadamente 1600 cm^{-1} está relacionado com o espalhamento de primeira ordem dos fônons associados ao estiramento das ligações dos átomos de carbono sp^2 no plano E_{2g} [230]. A posição e intensidade desta banda estão diretamente relacionadas ao grau de grafitação, e o alargamento indica maior desordem estrutural. Na **Figura 42A.ii** (linha vermelha), é evidente a presença das bandas G', D' e D+G do GO visualizadas respectivamente em 2720 , 2940 e 3190 cm^{-1} , onde a banda G' está relacionada com a organização bidimensional no plano do grafeno. De fato, a razão $I_{D'}/I_G$ igual a 1,0 após a reação de oxidação de Hummers e obtenção do GO indica um alto teor de “falhas estruturais”, causadas pela transformação de carbonos sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédricos) na estrutura do grafite[231].

Figura 41. Espectros Raman do A) grafite, do óxido de grafite (Gr-O) e (B) do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

Em contraste com o GO, o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta uma seção transversal de espalhamento Raman relativamente baixa, provavelmente como consequência da grande desordem estrutural (**Figura 41B**), e forte interação com moléculas de água, ânion acetato e moléculas de glicerol, tornando muito difícil detectar o hidróxido de níquel nos nanocompósitos por essa técnica (**Figura 42A.iii-iv**). A presença de acetato intercalado e glicerina foi confirmada pela presença de bandas típicas em 1064 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$ de poliol), 1458 cm^{-1} (δCOO^-), 1600 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 2855

cm^{-1} (νCH_2) e 2930 cm^{-1} (νCH_3), como mostrado na **Figura 41B**, indicando a existência de interações bastante fortes, impedindo a sua remoção completa do material mesmo após várias etapas de lavagem com uma mistura de água Milli-Q/isopropanol.

O melhor resultado foi obtido por microscopia Raman confocal do $\alpha 1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ que permitiu a identificação dos píxeis ricos em hidróxido de níquel, mostrados em verde na **Figura 42B**, com base na área sob a banda em 3665 cm^{-1} , atribuído ao modo de estiramento do OH^- ligado ao íon Ni(II) . De fato, a imagem fornece um mapeamento químico da área digitalizada, onde cada pixel é um espectro Raman completo. Como nenhuma característica similar foi observada para $\alpha 2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$, esse resultado é uma forte indicação de que a presença de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ em concentrações mais altas, podem estar formando pequenos agregados sobre as folhas de GO.

Figura 42. Espectros Raman (A) dos materiais $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro (i), GO (ii), $\alpha 1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ (iii) e $\alpha 2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ (iv), e (B) imagem de microscopia Raman confocal do composto $\alpha 1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$.

A espectroscopia infravermelho mostrou ser uma técnica mais adequada para monitorar a presença de hidróxido de níquel nos nanocompósitos. O espectro do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (**Figura**

43C.i), mostrou uma banda intensa e larga em 3435 cm^{-1} característico do modo de deformação axial do grupo -OH , e uma banda de estiramento simétrico do grupo metila em 2853 cm^{-1} que indica e confirma a presença de glicerina. A banda intensa em 638 cm^{-1} está associada à deformação angular no plano da ligação O-Ni-O . Por outro lado, GO (Figura 3C.ii) mostrou uma banda intensa e larga em 3445 cm^{-1} atribuída à deformação axial do grupo -OH , confirmando o grau de oxidação relativamente alto de suas folhas. Além disso, a banda em 1635 cm^{-1} é típica de ligações C=C aromáticas, enquanto a banda em 1340 cm^{-1} pode ser atribuída a modos de alongamento C-OH [232]. Os espectros de FTIR dos compósitos foram semelhantes, mas a maior proporção de GO aumentou a intensidade relativa das bandas em 3445 e 1635 cm^{-1} características dos modos de estiramento -OH e C=C , respectivamente. A presença das bandas em 1411 , 1117 e 1060 cm^{-1} atribuídas aos modos de deformação angular C-C e C-C-H e C-C-O também foram claramente observadas. Além disso, a presença de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ decorando as folhas de GO foi confirmada pela banda em 638 cm^{-1} associada à deformação angular no plano da ligação Ni-O (Figura 3C.iii-iv).

Figura 43. Espectros FTIR dos materiais $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro (i), GO (ii), $\alpha1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ (iii) e $\alpha2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ (iv).

Os nanocompósitos também foram caracterizados em detalhes por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as imagens correspondentes ao nanocompósito $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO (Ni/GO = 2,85 m/m) mostram claramente um material onde as folhas de GO estão densa e homogeneamente decoradas com uma monocamada de nanopartículas de hidróxido de níquel (**Figura 44C**). Mas, alguns pequenos agregados são esperados no caso do $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO (**Figura 44A-B**, Ni/GO = 5,70 m/m), em vista da maior relação nanopartículas/GO, de acordo com a respectiva imagem de microscopia Raman confocal. Esses resultados, associados ao fato de que nenhuma quantidade significativa de hidróxido de níquel é liberada em água ou solução de KOH, confirmam a forte interação das nanopartículas de α -Ni(OH)₂ com a superfície de GO, uma característica muito importante considerando-se aplicações eletroquímicas.

Figura 44. Imagens de TEM dos nanocompósitos (A-B) $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO com aumento do grau de ampliação da esquerda para a direita e (C) $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO, (D) imagem de HRTEM típica de uma nanopartícula de NiO em $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO, após a reação de desidroxilação/ desidratação induzida pelo feixe de elétrons. (E) padrão de difração de área selecionada (SADP) do NiO gerado *in situ* pelo aquecimento local induzido pelo feixe de elétrons.

Espaçamento interplanar igual a 2,05 Å foi determinado pela análise das franjas de interferência em nanopartículas individuais micrografadas por HRTEM (Figura 4D-E). Este valor contrasta com o esperado para o hidróxido de níquel (α -Ni(OH)₂ d = 7,5 Å e β -Ni(OH)₂ d = 4,6 Å), mas está de acordo com o NiO[233] de estrutura cúbica de face centrada, como confirmado pela presença dos planos (111), (200), (220) e (311) características no padrão de difração da área selecionada (SADP, do inglês “selected area diffraction pattern”, **Figura 44E**). Esse material é produzido por processos *in situ* de desidroxilação/desidratação do Ni(OH)₂, como consequência do aquecimento local causado pelo feixe de elétrons focado na amostra durante a geração de imagens de TEM e a baixa pressão dentro da câmara de análise microscópica.

Por outro lado, as tentativas de se obter o mapeamento de EDS dos nanocompósitos foram dificultadas pelo movimento contínuo das folhas frágeis dos compósitos sob a influência do feixe de elétrons. No entanto, o nanocompósito α 1-Ni(OH)₂@GO foi caracterizado com sucesso por EDS (**Figura 45B**, linha azul), confirmando a presença de níquel, oxigênio e carbono na área 2 (**Figura 45A**) confirmando a presença de nanopartículas de hidróxido de níquel e GO, enquanto nenhum desses sinais (**Figura 45B**, linha vermelha) foi encontrado em uma região sem nanocompósito (**Figura 45A**, área 1), como esperado.

Figura 45. Imagem de TEM de uma folha do compósito α 1-Ni(OH)₂@GO (A) e respectivo espectro EDS (B) de uma área na ausência (1) e presença (2) das NPs de NiO.

4.1.3.2. Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados com nanopartículas de α -Ni(OH)₂ e com os nanocompósitos $\alpha 1$ e $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO foram avaliados por voltametria cíclica (CV), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e carga/descarga galvanostática (GCD). Os eletrodos foram submetidos a 500 ciclos de varredura de potencial, no intervalo de +0,1 a +0,55 V, tendo como eletrólito suporte KOH 1 mol·L⁻¹ e velocidade de varredura 50 mV·s⁻¹. Em todos os casos, houve um deslocamento do potencial de pico de oxidação (E_{ap}) correspondente ao processo Ni^{II}(OH)₂/Ni^{III}(OOH) em função do número de ciclos de varredura. Esta tendência é mais evidente para o α -Ni(OH)₂ puro que também exibiu uma diminuição significativa das correntes de pico anódico (i_{ap}) e catódico (i_{cp}) após 500 ciclos voltamétricos (**Figura 46A**), que foi atribuído à conversão lenta da fase alfa para a fase beta do hidróxido de níquel [2].

Os compósitos $\alpha 1$ e $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO exibiram comportamento semelhante, atingindo a corrente de pico máxima ($i_{pa} (max)$) após cerca de 100 ciclos, que foi mantido até o 500º ciclo redox, como mostrado na **Figura 46B-D**. Ambos apresentaram maior capacidade de carga e estabilidade que a nanopartícula pura. Esse comportamento sugere que a forte interação do hidróxido de níquel com GO está estabilizando-o na fase alfa, retardando sua transformação para a fase beta. Também é interessante notar que a presença de maiores quantidades relativas de GO prejudicou em algum grau as propriedades eletroquímicas, provavelmente como consequência da presença de folhas de GO de baixa permeabilidade atuando como barreiras para a difusão do eletrólito (íons K⁺ e OH⁻). Isso está refletido no fato de que apenas 80% dos sítios redox parecem ser alcançados e ativados no nanocompósito $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO após 100 ciclos voltamétricos (**Figura 46C**). Uma perspectiva mais detalhada pode ser realizada analisando a **Figura 46D** onde os gráficos da quantidade de carga sob as curvas voltamétricas anódica e catódica foram plotados em função do número de ciclos voltamétricos, evidenciando

a maior estabilidade dos nanocompósitos, bem como a ativação mais lenta dos sítios redox no $\alpha 2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$. A maior estabilidade desse material ($\text{Ni/GO} = 2,85 \text{ m/m}$) pode estar relacionada à distribuição mais homogênea das nanopartículas nas folhas de GO, e consequente maior interação entre o átomo de oxigênio das nanofolhas com o Ni(OH)_2 nanoparticulado.

Figura 46. Evolução dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com (A) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, (B) $\alpha 1\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ e (C) $\alpha 2\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ ao longo de 500 ciclos voltamétricos, em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, velocidade de varredura = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (D) Capacidade de carga determinada sob as curvas anódicas e catódicas dos voltamogramas em função do número de ciclos de varredura de potencial até o 500º ciclo.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados podem ser melhor compreendidas na análise por EIS (**Figura 47**). Os diagramas de Nyquist e os espectros de Bode

fase do α -Ni(OH)₂ após 0, 50, 100 e 350 ciclos redox sucessivos na faixa de +0,1 a +0,55 V, exibiram dois semicírculos (**Figura 47A**). O primeiro processo ativado em altas frequências foi atribuído ao processo $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}(\text{OOH})$, enquanto o segundo em menor frequência foi associado ao processo de transferência de elétrons na interface filme/solução, mais especificamente à reação de oxidação de água catalisada pelos nanomateriais, uma vez que o potencial DC aplicado de +0,55 V está próximo do potencial de início (onset potential) dessa reação em meio alcalino. É interessante observar que a impedância do primeiro processo aumentou de forma constante, enquanto que a impedância do segundo diminuiu significativamente, especialmente do 100º ciclo até o 500º ciclo, como confirmado pela diminuição do diâmetro do semicírculo correspondente.

Os nanocompósitos exibiram maior resistência associada ao processo $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ e diminuição contínua da resistência da OER (**Figura 47C e D**), demonstrando que a atividade catalítica dos nanomateriais é potencializada pelo envelhecimento e ativação de um número maior de sítios ativos, como confirmado pelo o crescimento das ondas voltamétricas, uma vez que a atividade eletrocatalítica do material é proporcional à concentração dos sítios ativos e melhor difusão do eletrólito através do material. Isso é refletido no deslocamento do pico associado no gráfico de Bode fase para frequências mais altas e diminuição significativa do ângulo de fase. Além disso, a simulação de espectros de Nyquist revelou um processo controlado por difusão nos espectros de $\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2@\text{GO}$, representado por um segmento linear curto com uma inclinação de aproximadamente 0,5 na região entre os dois semicírculos, atribuído à difusão de elétrons através do filme nanocompósito, como esperado para uma difusão de eletrólito mais lenta neste material.

A maior estabilidade do nanocompósito $\alpha 1\text{-Ni}(\text{OH})_2@\text{GO}$ é confirmada pela invariância do diâmetro do pequeno semicírculo visualizado em altas frequências, em comparação com o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2@\text{GO}$. A diminuição da resistência na região

controlada por difusão em função do número de ciclos voltamétricos é evidente, como esperado para a ativação do aumento do número de sítios redox no filme, provavelmente como consequência da difusão do eletrólito.

Figura 47. Diagramas de Nyquist (A,C,D) e espectros Bode fase (B,D,F) obtidos para o α -Ni(OH)₂ (A-B), α 1-Ni(OH)₂@GO (C-D) e α 2-Ni(OH)₂@GO (E-F) durante 350 ciclos de CV em KOH 1 mol·L⁻¹, intercalados por medidas de EIS em potencial DC de 0,55 V, aplicando uma perturbação AC ($\Delta E=10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 50.000 Hz.

As propriedades eletroquímicas obtidas por EIS podem ser facilmente compreendidas mediante análise dos diagramas de Nyquist obtidos após 350 ciclos voltamétricos, como mostrado na **Figura 48**. Claramente, a incorporação do GO de baixa condutividade está aumentando a resistência do processo $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}(\text{OOH})$ (**Tabela 5**), como confirmado pelo maior ângulo de fase e menor frequência do processo correspondente ao espectro Bode fase (**Figura 48B**). Em contraste, o GO diminuiu significativamente a resistência à transferência de carga para a oxidação da água, isto é, para reação de evolução de oxigênio (OER), como confirmado pela tendência de diminuição do diâmetro do semicírculo do processo obtido em frequências mais baixas (**Figura 48A**). No entanto, a atividade foi maximizada no $\alpha 1\text{-Ni}(\text{OH})_2@GO$ e diminuiu no nanocompósito $\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2@GO$. Os diagramas de Nyquist e Bode fase foram simulados usando o circuito equivalente mostrado na **Figura 48C**, para obter os parâmetros R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu 1}$, R_{TC2} e $C_{\mu 2}$ listados na **Tabela 5**.

Figura 48. (A) Diagrama de Nyquist e (B) Bode fase registrados para $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\alpha 1\text{-Ni}(\text{OH})_2@GO$ e $\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2@GO$ após 350 ciclos de CV em $\text{KOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, intercalado por medidas EIS com potencial DC de 0,55 V, sobrepondo uma perturbação AC de $\Delta E = 10 \text{ mV}$, na faixa de 0,01 a 50.000 Hz. O circuito equivalente usado para ajustar todos os dados de EIS é mostrado em (C).

Tabela 5. Valores de resistência e capacitância (R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu1}$, R_{TC2} e $C_{\mu2}$) determinados usando o circuito equivalente mostrado na **Figura 48C**.

Eletrodo	R_s (Ω)	R_{TC1} (Ω)	R_w (Ω)	$C_{\mu1}$ (μF)	R_{TC2} (Ω)	$C_{\mu2}$ (mF)
α-Ni(OH)₂	16,1	6,72	7,75	8,28	74,5	3,43
$\alpha 1$-Ni(OH)₂@GO	18,5	9,97	17,9	0,168	28,4	5,25
$\alpha 2$-Ni(OH)₂@GO	14,7	16,3	21,6	0,153	42,6	6,54

Uma das aplicações possíveis dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel em eletrodos do “tipo bateria” é em supercapacitores híbridos (por exemplo, emparelhados com um eletrodo de carvão ativado), onde a elevada capacidade de carga desses materiais pode ser utilizada para atender aos requisitos de alta densidade de energia em várias condições de trabalho, associado a processos de operação em uma ampla faixa de densidades de corrente (isto é, rápida velocidade de carga/descarga) e ciclo de vida longo dos supercapacitores. As curvas de capacidade de carga específica em função da densidade de corrente mostrada na **Figura 50D** indicam uma tendência de decréscimo constante em função da densidade de corrente, um perfil comumente encontrado em materiais de eletrodo do tipo bateria. Além disso, para os compósitos o tempo de descarga foi bem maior após 500 ciclos voltamétricos, indicando uma melhora da capacidade de carga em relação à massa de níquel. De fato, a capacidade de carga dos nanocompósitos $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO e $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO em 100 A·g⁻¹, isto é, em uma densidade de corrente bastante elevada, foi de 639 e 553 C·g⁻¹, respectivamente, e significativamente maior do que para as nanopartículas de Ni(OH)₂ puro (351 C·g⁻¹). Este resultado é consistente com a maior estabilidade das nanopartículas de hidróxido de níquel na fase alfa nos nanocompósitos, e demonstra claramente a contribuição sinérgica da capacitância da dupla camada do GO para a capacidade de carga. De fato, a **Figura 49** e **Figura 50A-C** mostram curvas de descarga com platôs (comportamento do tipo bateria) e regiões inclinadas

característica do comportamento capacitivo[81]. As pequenas áreas associadas a esse comportamento (**Figura 49**) indicam a pequena contribuição da capacitância da dupla camada elétrica do GO, como esperado para um material com condutividade elétrica mais baixa, e confirmado por relatos anteriores[157, 234]. A grande área de superfície das nanopartículas de α -Ni(OH)₂ com 5-6 nm de diâmetro favorecem processos redox rápidos, assim como a difusão de elétrons e eletrólito em materiais nanoestruturados[210]. Além disso, o material pode ser carregado e descarregado em altas densidades de corrente como um capacitor, sendo capaz de suportar altas densidades de corrente, de até 100 A·g⁻¹ por tempo suficiente para ser utilizado para a maioria das aplicações (**Figura 50E**). O conjunto de resultados revelam claramente a contribuição sinérgica das nanofolhas de GO na estabilização nas NPs de α -Ni(OH)₂ e aumento da capacidade de carga, assim como na diminuição das resistências da OER, que caracteriza uma nova estratégia de estabilização por formação de nanocompósito análogo aos resultados obtidos por Nunes Jr. et al[48, 49].

Figura 49. Curva de descarga determinada para o α -Ni(OH)₂@rGO a 8 A·g⁻¹ em KOH 1,0 mol·L⁻¹, mostrando as regiões com platôs (comportamento do tipo bateria) e regiões de declive características do comportamento capacitivo.

Figura 50. Gráficos mostrando os perfis de descarga do α -Ni(OH)₂ (A), α 1-Ni(OH)₂@rGO (B) e α 2-Ni(OH)₂@rGO (C) em diferentes densidades de corrente (8, 16, 32, 50, 75 e 100 A·g⁻¹), além dos respectivos (D) gráficos de capacidade de carga específica em função da densidade de corrente, e (E) perfis de carga/descarga a 100 A·g⁻¹ em KOH 1,0 mol·L⁻¹.

4.1.4 Conclusão Parcial

Os nanocompósitos α -Ni(OH)₂@GO exibiram alta capacidade de carga específica em elevadas densidades de corrente, além de boa estabilidade mesmo após 500 ciclos redox, em contraste com as NPs de α -Ni(OH)₂ puras ou na forma de compósito com óxido de grafeno reduzido, em que o processo de conversão para a fase beta parece ser acelerada, demonstrando claramente o sinergismo entre a carga e a matriz hospedeira. Esse resultado inesperado foi atribuído à interação muito mais forte das nanopartículas de α -Ni(OH)₂ com a superfície do GO gerando nanocompósitos em que cada folha é coberta com o nanomaterial eletroquimicamente ativo, como revelado por TEM, XRD, FTIR, EDS e microscopia Raman confocal. O empacotamento das partículas de α -Ni(OH)₂@GO gera filmes nanoestruturados homogêneos e estáveis, com baixa resistência elétrica, capazes de suportar densidades de corrente de até 100 A·g⁻¹, como demonstrado por CV, EIS e medidas de GCD.

4.2. Nanocompósitos Baseados em α -NiCo(OH)₂ e Óxido de Grafeno Reduzido

4.2.1. Preâmbulo

Recentemente, os capacitores/supercapacitores eletroquímicos (ECs) tornaram-se candidatos promissores para sistemas de armazenamento de energia devido ao seu excelente desempenho em condições de alta densidade de potência e energia, associadas a um longo ciclo de vida [26]. Existem dois tipos de supercapacitores: a) os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) e b) os pseudocapacitores eletroquímicos caracterizado por alta capacidade de armazenamento, onde o primeiro armazena carga por um processo capacitiva e o último através de um mecanismo faradáico [24]. Capacidade específica, densidade de corrente e estabilidade em função dos ciclos de carga/descarga são parâmetros importantes para se estimar o desempenho de materiais para armazenamento de energia. Por exemplo, os materiais à base

de carbono possuem alta capacidade de armazenamento de carga na interface eletrodo/eletrólito, responsável por altas densidades de potência e excelente velocidade de carga/descarga, mas densidades de energia relativamente baixas [50]. Em contrapartida, os óxidos/hidróxidos metálicos e os polímeros condutores podem atingir altas capacidades de carga/capacitâncias específicas e proporcionar reações redox rápidas, mas sua condutividade eletrônica/iônica limita a velocidade e o desempenho referente aos ciclos de carga/descarga dos eletrodos [50, 235].

Sabe-se que as dimensões e a morfologia dos materiais dos eletrodos são bastante importantes para o seu desempenho como supercapacitores, especialmente para a capacidade de carga/descarga em altas densidades de corrente, uma vez que o tempo de difusão dos íons (t) é proporcional ao quadrado do comprimento de difusão (G) ($T \approx L^2/D$) [26, 236]. Consequentemente, grandes esforços foram focados na preparação de materiais nanoestruturados que exibem comprimentos de difusão de carga mais longos e alta densidade de sítios ativos, maximizando o desempenho eletroquímico [26]. No entanto, a maioria dos relatos foram focados principalmente no aprimoramento da capacitância específica absoluta, e menos atenção foi dada em atributos como a capacidade de carga/descarga em altas densidades de corrente, isto é, o aumento da densidade de potência dos eletrodos[50].

O hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) recebeu interesse crescente como material de eletrodo do tipo bateria, uma vez que o mesmo possui alta capacidade de carga específica (uma capacidade de carga específica teórica tão alta quanto $433 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) e processos redox bem definidos [22, 223, 237]. Além disso, é conhecido que os dispositivos baseados em $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ terão melhor desempenho, mas sua estrutura turbostrática metaestável é mais ou menos facilmente convertida na fase beta termodinamicamente mais estável e cristalina, espontaneamente ou após alguns ciclos de carga/descarga em meio alcalino [48, 206, 227, 229], impedindo seu uso em dispositivos eletroquímicos. No entanto, a incorporação de cobalto

mostrou melhorar a condutividade, a estabilidade e as propriedades eletroquímicas [238-241], uma vez que os cátions de cobalto (Co^{2+}) pode substituir isomorficamente os íons de níquel (Ni^{2+}) no material e formar sal de hidróxido duplo (DHS), contendo o $\text{Co}(\text{OOH})$ mais condutor gerado durante o processo de carga. Na verdade, vários eletrodos de hidróxido bimetálicos de níquel/cobalto foram preparados, e seu desempenho eletroquímico melhorado foram relatados [50, 241-243].

Grafeno e seus derivados são interessantes nanoestruturas de carbono que traz novas perspectivas em muitos campos, devido à sua área superficial extremamente alta e a sua excepcional condutividade elétrica associada ao menor peso e boas propriedades mecânicas [55, 58, 77]. Assim, o grafeno pode aumentar a condutividade elétrica e melhorar as propriedades dos materiais compósitos [24-26, 128, 129, 224-226, 244, 245]. No entanto, não há muitos exemplos de materiais que combinam as propriedades desses materiais de forma sinérgica, maximizando a capacitância específica/capacidade de carga em altas densidades de corrente. De fato, a viabilidade dos materiais de armazenamento de energia é definida por ambos, alta densidade de energia específica e densidade de potência específica, dois parâmetros críticos que devem ser abordados simultaneamente [50]. Por conseguinte, serão relatados aqui nanocompósitos baseados em nanopartículas de DHS denominadas de $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2$ estabilizadas (empregando as estratégias de incorporação de cátions e intercalação de ânions) e fortemente ancoradas em folhas de óxido de grafeno reduzidas (rGO), formando materiais de eletrodo caracterizados por altas densidades de energia e de potência para dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

4.2.2. Materiais e Métodos

4.2.2.1. Sínteses

Todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e utilizados como recebidos. Glicerina anidra, álcool isopropílico, acetato de cobalto tetrahidratado, ácido sulfúrico, nitrato de sódio, borohidreto de sódio, permanganato de potássio e hidróxido de potássio foram adquiridos da Synth Brasil. O acetato de níquel tetrahidratado foi adquirido da Sigma-Aldrich e o álcool n-butílico foi adquirido da Vetec. Grafite foi comprada da Vonder.

Suspensões de nanopartículas de hidróxido de níquel e nanopartículas de DHS de níquel/cobalto estabilizadas na fase cristalina alfa foram preparadas de acordo com o método descrito anteriormente, dissolvendo 4,8 mmol dos respectivos acetatos metálicos em 25 mL de glicerina e adicionando-se 9,6 mmol de KOH em n-butanol à temperatura ambiente. No caso da suspensão de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{OH})_2$ -DHS, denominadas apenas por $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2$ (uma vez que o cátion Co^{2+} foi incorporado na estrutura do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$), foram preparadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente, porém contendo 40% em mol de cobalto na estrutura do hidróxido bimetalico.

Gr-O foi preparado pelo método de Hummers modificado[72, 76] de modo análogo ao reportado no subtópico 4.1.2.1. do trabalho anterior.

A dispersão de GO foi preparada por esfoliação de 500 mg de óxido de grafite em 500 ml de água deionizada em banho ultrassônico por duas horas, enquanto o pH foi ajustado para 8,0 pela adição de uma solução saturada de KOH. Em seguida, concentrou-se dez vezes utilizando um evaporador rotatório para obter uma dispersão de GO de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

O óxido de grafeno reduzido, rGO, foi preparado por refluxo de 500 mL de dispersão de GO ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) em solução de KOH pH = 13, com 2,0 g de NaBH_4 durante 3 horas. Esta

mistura foi concentrada para 75 mL num evaporador rotatório e diluída para 250 mL com glicerol, de modo a obter uma suspensão-mãe de $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ de rGO.

Os nanocompósitos Ni@rGO e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ @rGO foram preparados pela adição lenta de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ em uma suspensão de rGO ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) gerando uma mistura 1:2 (v/v), e mantendo sob agitação por 24h, à temperatura ambiente.

4.2.2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por XRD em um difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com uma fonte Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), na faixa de 2θ de 5 a 70° . Espectros infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bruker ALPHA FTIR. Os espectros de absorção no UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro com detector de matriz de diodos da marca Hewlett Packard modelo 8453A, na faixa de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo de 10,0 mm. A concentração de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ no sol foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF) usando um equipamento Bruker PICOFOX S2.

As imagens de TEM foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-2100 com tensão de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas em grades de cobre (TedPella), dispersando 3 μl da suspensão diluída em água. Imagens de SEM dos eletrodos de FTO modificados com nanocompósitos foram obtidas em um equipamento JEOL JSM 7401F (FEG). Imagens de microscopia de varredura por sonda (SPM) foram obtidas em equipamento PicoSPM I, com controlador PicoScan 2100, utilizando cantilevers de silício, sob regime atrativo com ponto de ajuste de amplitude em torno de 6,5 V. O raio típico da ponta foi menor que 10 nm. A espessura dos filmes após tratamento térmico a 240°C foi medida usando um perfilômetro Dektak Stylus.

Os espectros Raman confocal foram registrados usando um microscópio Raman WITec 300R Alpha equipado com um laser de Ar 488 nm (WITec, $0,37 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), objetiva com ampliação de 20X (0,2 NA), grade de 600 linhas $\cdot\text{mm}^{-1}$ e tempo de integração de 120 s. Imagens Raman foram obtidas mapeando áreas de $50\times 50 \mu\text{m}$ (2500 pontos) ponto-a-ponto usando uma mesa piezoelétrica xyz, ajustando a potência do laser para $4,70 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o tempo de integração para 1s por ponto. As bandas em 499, 522 e 1357 cm^{-1} foram selecionadas, respectivamente, para a geração de imagens Raman dos domínios de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ e rGO.

As medidas de CV e EIS foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EcoChemie Autolab PGSTAT30 e uma célula convencional de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), um eletrodo auxiliar de placa de platina e eletrodos de trabalho de FTO modificados. Os espectros de EIS foram registrados na faixa de frequência de 0,01 a 1.000.000 Hz, modulando a onda de potencial senoidal com amplitude de 10 mV, sobreposta a um potencial DC.

4.2.3 Resultados e discussão

4.2.3.1. Caracterização Físico-Química

GO constituído por folhas micrométricas foi preparado com sucesso, como confirmado por imagens de AFM (**Figura 51**) mostrando grandes quantidades de folhas de GO na faixa de $1,5 \mu\text{m}$ de largura e 0,9 nm de espessura, uniformemente distribuídas na superfície de mica. Isto pode ser atribuído a monocamadas de GO sobre um substrato de mica, como esperado para um nanomaterial de carbono completamente disperso em solução aquosa alcalina ($\text{pH} = 13$).

Figura 51. Imagem topográfica de AFM no modo contato intermitente (tapping mode) e perfil de altura do GO em mica (direita).

A redução de GO a rGO foi monitorada espectrofotometricamente seguindo o deslocamento da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de 232 nm para 261 nm (**Figura 52A**), indicando a redução de grupos hidroxilas, cetonas e epóxidos pelo NaBH_4 , restaurando as ligações $\text{C}=\text{C}$ do grafeno. A absorbância em 1000 nm aumentou de 0,15 para 0,52 durante a reação indicando a presença de partículas relativamente grandes na suspensão do material reduzido. Interessantemente, dispersões de rGO mais ou menos estáveis em água podem ser preparadas na faixa de concentrações de 0,025 a 1,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (**Figura 52B**), permitindo assim a reação com $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ de forma mais controlada para gerar os nanocompósitos $\text{Ni(OH)}_2@\text{rGO}$ e $\text{NiCo(OH)}_2@\text{rGO}$.

Vale destacar que na síntese das NPs de $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ já reportadas por Martins et al[238, 239], empregou-se as estratégias de estabilização pela incorporação de cátions metálicos, no caso o íon Co^{2+} , além da intercalação de ânions e moléculas, como por exemplo, íons acetato e glicerol. Por outro lado, com a incorporação da matriz condutora de rGO buscou-se a formação de compósitos com propriedades sinergicamente melhoradas, como confirmadas nos experimentos a seguir.

Figura 52. Espectro UV-vis de suspensões de GO e rGO em água na concentração de $0.05 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. (B) Fotografia mostrando suspensões de rGO em água nas concentrações de $1,0$ e $0,025 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Os nanomateriais também foram caracterizados por espectroscopia Raman, mas a baixa seção de espalhamento do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ associada a alta intensidade do sinal Raman ressonante do rGO, impediu a detecção dessas nanopartículas nos materiais nanocompósitos por essa técnica. Felizmente, quando a potência do laser foi aumentada visando aumentar a relação sinal-ruído, tipicamente acima de $3,2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, ocorreu um processo de desidroxilação/desidratação gerando os respectivos óxidos, isto é, NiO e $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ nanoparticulados. Este processo pode ser facilmente confirmado pela elevação de uma banda de estiramento intensa de Ni-O em 499 cm^{-1} nos espectros Raman do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Processo semelhante foi observado para o $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ (**Figura 53B**), exceto que duas bandas intensas atribuídas aos modos $\nu(\text{Ni-O})$ e $\nu(\text{Co-O})$ surgiram em 522 e 467 cm^{-1} respectivamente. Este resultado indica que foi formado um óxido bimetálico e os íons Co(II) foram incorporados na rede cristalina, aumentando a força da ligação Ni-O. Finalmente, as bandas Raman em 1075 ($\nu\text{C-O}$ de polioli), 1460 (δCOO^-), 2872 (νCH_2) e 2930 cm^{-1} (νCH_3) indicam a presença de acetato e glicerina adsorvidos e/ou intercalados nos nanomateriais, como esperado para NPs

obtidas empregando estratégias de estabilização pela incorporação de cátions metálicos e intercalação de ânions e moléculas [206].

Figura 53. (A) Espectros Raman do a) α -Ni(OH)₂ b) α -Ni(OH)₂@rGO, c) α -NiCo(OH)₂ e d) α -NiCo(OH)₂@rGO; e (B) visão expandida do espectro do α -NiCo(OH)₂ na faixa de 300-700 cm⁻¹.

A fim de avaliar a distribuição das nanopartículas sobre as folhas de rGO, uma área selecionada da amostra de α -NiCo(OH)₂@rGO foi primeiramente varrida, ajustando-se a potência do laser para 4,0 mW·cm⁻² para converter o hidróxido em nanopartículas de óxido (**Figura 54A**), e em seguida os espectros Raman foram adquiridos na mesma área. Obtiveram-se espectros de óxidos de níquel e níquel-cobalto. Curiosamente, a banda ν (Ni-O) deslocou de 499 cm⁻¹ no NiO puro para 509 cm⁻¹ no NiO@rGO provavelmente como consequência da interação das nanopartículas com as folhas de rGO, enquanto que no NiCoO@rGO permaneceu em 522 cm⁻¹. Uma imagem típica de microscopia Raman confocal de (NiCo)O@rGO ponderada pela banda ν (Ni-O) é mostrada na **Figura 54B**. Observou-se um sinal significativo ao redor, mas as áreas vermelho-laranja aparentemente concentram mais nanopartículas,

provavelmente como consequência da orientação das folhas de rGO perpendiculares a região de varredura. As folhas levantadas ou inclinadas expõem uma camada mais espessa de nanopartículas no volume focal do microscópio, gerando assim, sinais mais fortes, como sugerido pelas formas geralmente lineares. Como esperado, para o rGO foram encontradas as bandas D e G relativamente fortes típicas em 1357 e 1595 cm^{-1} .

Figura 54. (A) Imagem óptica do nanocompósito $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ na forma de pó após uma varredura de microscopia Raman confocal na área quadrada mais clara (potência do laser $4,0 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), e (B) imagem química obtida por microscopia Raman confocal para o nanocompósito NiCoO@rGO .

Os espectros de infravermelho do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ exibiram uma banda de absorção ampla e forte em 3415 cm^{-1} característica dos modos de estiramento O-H, bem como bandas em 2925 e 2864 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento -CH_2 antissimétrico e simétrico, respectivamente, característicos da glicerina intercalada e/ou adsorvida (**Figura 55**). As bandas acopladas de deformação dos grupos metileno e C-OH foram encontradas em 1450 cm^{-1} , enquanto que a banda antissimétrica $\nu(\text{Co-O})$ foi encontrada em 1115 cm^{-1} . As bandas em 677 e 444 cm^{-1} foram atribuídas respectivamente à deformação angular O-Ni-O no plano e aos modos de deformação axial Ni-O. Os nanocompósitos $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@rGO}$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ exibiram bandas adicionais em 1558 e 993 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C-O})$, respectivamente, característicos da presença do rGO.

Figura 55. Espectros FTIR comparativos do a) α -Ni(OH)₂, b) α -Ni(OH)₂@rGO, c) α -NiCo(OH)₂ e d) α -NiCo(OH)₂@rGO.

O difratograma de pó do α -Ni(OH)₂ exibiu um padrão de difração característico, com um pico em 2θ em $9,35^\circ$ ($9,49 \text{ \AA}$) e $19,05^\circ$ ($4,72 \text{ \AA}$), atribuídos aos planos de reflexão (003) e (006), respectivamente, bem como os picos de baixa intensidade atribuídos aos planos (101) e (110) (**Figura 56A**). É interessante notar a diminuição significativa do grau de cristalinidade no α -NiCo(OH)₂, conforme confirmado pelo desaparecimento dos picos (006), (101) e (110), refletindo o efeito dos íons cobalto na estrutura do α -Ni(OH)₂ (**Tabela 6**).

Figura 56. Difratogramas de raio-X de pó do a) α -Ni(OH)₂, b) α -Ni(OH)₂@rGO, c) α -NiCo(OH)₂ e d) α -NiCo(OH)₂@rGO. Os principais planos de reflexão foram indicados na figura.

Tabela 6. Ângulos de difração de raios-X correspondentes aos picos de reflexões (003), (006), (101) e (110), e suas respectivas distâncias basais calculadas a partir dos picos (003) e (006) do α -Ni(OH)₂, α -NiCo(OH)₂, α -Ni(OH)₂@rGO e α -NiCo(OH)₂@rGO. As distâncias calculadas referentes as reflexões (101) e (110) também foram incluídas.

Amostras	2 θ (003) - d(Å)	2 θ (006) - d(Å)	2 θ (101) - d(Å)	2 θ (110) - d(Å)
α -Ni(OH) ₂	9,25° - 9,59 Å	19,05° - 4,72 Å	34,00° - 2,75 Å	60,25° - 1,77 Å
α -Ni(OH) ₂ @rGO	9,25° - 9,59 Å	-	34,55° - 2,72 Å	60,60° - 1,76 Å
α -NiCo(OH) ₂	9,35° - 9,49 Å	-	-	-
α -NiCo(OH) ₂ @rGO	9,35° - 8,33 Å	-	-	-

Os materiais nanocompósitos também foram caracterizados por TEM (**Figura 57**) revelando a presença de folhas de rGO cobertas por uma monocamada mais ou menos homogênea e densamente empacotada de nanopartículas eletroquimicamente ativas de α -Ni(OH)₂ (**Figura 57A**) e de α -NiCo(OH)₂ (**Figura 57B**). Uma inspeção mais detalhada confirmou a presença de estruturas do tipo α -NiCo(OH)₂@rGO, ou seja, folhas de rGO

completamente recobertas por nanopartículas de α -NiCo(OH)₂. Essa estrutura bem definida é possível somente quando o material é preparado a partir de óxido de grafeno reduzido totalmente esfoliado, onde nanopartículas de α -NiCo(OH)₂ completamente dispersas interagem relativamente forte com o rGO, ou quando a interação entre as folhas de rGO é fraca o suficiente para permitir a dispersão dos aglomerados com NPs de hidróxido de níquel ligados à superfície do rGO. A última hipótese é a mais provável, pois confirma a linha base relativamente alta dos espectros UV-vis da **Figura 52A**, que indicam a presença de aglomerados relativamente grandes em meio aquoso.

Figura 57. Imagens de TEM dos nanocompósitos (A) α -Ni(OH)₂@rGO e (B) α -NiCo(OH)₂@rGO com aumento do grau de ampliação da esquerda para a direita. Uma imagem de HRTEM de uma nanopartícula de NiO em α -Ni(OH)₂@rGO, após a reação de desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons, é mostrado na inserção (parte superior direita).

As nanopartículas são relativamente cristalinas, conforme verificado por HRTEM (inserção na **Figura 57A**) e SAED, que apresentou padrões de difração de elétrons (**Figura 58A-B**) consistentes com a estrutura cúbica de face centrada (fcc) do NiO e (NiCo)O, com anéis

de difração difusos correspondente aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222) (cartão JCPDS nº 73-1523). Os parâmetros da rede $a = b = c = 4,17 \text{ \AA}$ para células unitárias, determinadas para as nanopartículas de NiO são consistentes com a literatura. A conversão de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ em NiO e (NiCo)O, respectivamente, foi induzida pelo feixe de elétrons, pois o mesmo promove o aquecimento local, gerando nanopartículas de 4 nm de diâmetro dos óxidos correspondentes. O alto vácuo na câmara de amostra também deve favorecer esse processo. Processo similar de desidratação dos hidróxidos também foi observado quando a potência do laser do microscópio Raman confocal foi aumentado, conforme discutido anteriormente.

Figura 58. Padrão de difração de área selecionada do (A) NiO e (B) (NiCo)O gerados *in situ* por aquecimento local induzido pelo feixe de elétrons.

O nanocompósito $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ também foi caracterizado por EDS. De fato, nenhum sinal de níquel ou cobalto (**Figura 59B**) foi encontrado em uma região na ausência de NPs (área 1, **Figura 59A**), mas os sinais desses elementos foram claramente vistos na área 2 (**Figura 59C**) confirmando a presença de nanopartículas do óxido bimetálico (NiCo)O. A quantidade de C, O e K também foi maior nesta região como esperado para a presença de rGO

e provavelmente de sulfato de potássio e espécies orgânicas carboxiladas intercaladas nas NPs, oriundas dos precursores da síntese. Já o Si é uma impureza da grafite Vonder.

Figura 59. Imagem de TEM de uma folha de α -NiCo@rGO (A) e do espectro EDS de uma área sem (B) e com (C) NPs de (NiCo)O.

4.2.3.2. Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico do α -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂@rGO, α -NiCo(OH)₂ e α -NiCo(OH)₂@rGO foi avaliado por CV, EIS e GCD usando eletrodos de FTO modificados com esses nanomateriais. Eles foram depositados por spin-coating, variando a velocidade de rotação (1500, 2500 e 4000 rpm), a fim de avaliar a influência da espessura e da presença de rGO no comportamento eletroquímico do α -Ni(OH)₂ e do α -NiCo(OH)₂. O comportamento dos

eletrodos modificados a 1500 rpm são apresentados a seguir, quando não especificado de outra forma.

Os dados de CV e EIS dos eletrodos modificados com α -Ni(OH)₂ e α -NiCo(OH)₂ são mostrados na **Figura 60**. Os CV do primeiro exibem uma mudança súbita e aumento da carga da onda catódica após o primeiro ciclo e uma mudança progressiva da onda anódica em função do número de varreduras, ambos preservando a intensidade da corrente. Os diagramas de Nyquist e espectros Bode fase do α -Ni(OH)₂ após 1, 50, 100, 200 e 300 ciclos de redox sucessivos na faixa de 0,0 a 0,55 V, são mostradas respectivamente na **Figura 60B** e **Figura 60C**. O primeiro evento ativado em altas frequências foi atribuído ao processo $\text{Ni}^{2+}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{3+}\text{OOH}$, enquanto o segundo em frequências mais baixas foi associado a um processo de transferência de elétrons para a solução de eletrólito promovendo a oxidação da água, especificamente a reação de evolução de oxigênio (OER). Este evento aparece porque o potencial DC aplicado foi ajustado para 0,6 V, acima do potencial de início dessa reação. No entanto, é evidente que a impedância do processo $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ permaneceu inalterada e apenas a resistência do segundo evento diminuiu em função do número de varreduras, deslocando o pico no gráfico Bode fase para frequências mais altas para esse mesmo processo. A simulação dos espectros de Nyquist revelou uma região controlada por difusão entre esses arcs, caracterizados por um segmento linear curto com inclinação de 0,5 atribuído à difusão de elétrons no filme.

Figura 60. Voltamogramas cíclicos (A, D), espectros de Nyquist (B, E) e Bode fase (C, F) registrados para α -Ni(OH)₂ (A, C e E) e α -NiCo(OH)₂ (B, D e F) ao longo de 300 ciclos de CV em KOH 1,0 mol·L⁻¹, velocidade de varredura = 50 mV·s⁻¹, intercalados por experimentos de EIS em potencial DC de 0,6 V, submetidos a uma perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz (1500 rpm).

α -NiCo(OH)₂ mostrou um par de ondas na primeira varredura que se tornaram mais nítidas e aumentaram de intensidade em função do número de ciclos (**Figura 60B**). A resistência associada ao processo $(\text{NiCo})^{2+}(\text{OH})_2/(\text{NiCo})^{3+}(\text{OOH})$ permaneceu constante como observado no evento em altas frequências (**Figura 60F**), enquanto a resistência do processo de oxidação da água diminuiu progressivamente confirmado pela diluição do diâmetro do arco no diagrama de Nyquist (**Figura 60D**) e diminuição do ângulo no espectro de Bode fase para o evento em menores frequências (**Figura 60F**), analogamente ao α -Ni(OH)₂ puro. Curiosamente, a frequência deste evento permaneceu mais ou menos constante em 2-3 Hz, mas o pico associado ao primeiro deslocou para frequências mais baixas (3 a 0,8 kHz) no gráfico de Bode fase (**Figura 60F**), conforme esperado para um aumento de capacitância associado à ativação de mais sítios redox. Isso tende a aumentar a intensidade de corrente nos CV e a diminuir o diâmetro do arco associado à oxidação da água nos espectros de Nyquist, uma vez que a atividade eletrocatalítica do material é proporcional à concentração de sítios ativos e melhor difusão do eletrólito através do material. Assim, a EIS é uma técnica conveniente para monitorar em detalhes as mudanças nos materiais de hidróxido de níquel em função do número de ciclos redox e envelhecimento.

Os eletrodos modificados com α -Ni(OH)₂@rGO mostraram uma onda anódica em 0,4 V com tendência a deslocar para potenciais mais positivos e diminuir de intensidade. Com isso houve um aumento de ΔE_p (**Figura 61A** e **Tabela 7**), indicando o aumento da resistência do processo $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ em função do número de ciclos redox sucessivos, demonstrando claramente uma tendência maior de conversão para a fase beta quando comparado com o α -Ni(OH)₂ puro (**Figura 60A**). Isso é confirmado pelo aumento do ângulo de fase nos espectros de Bode fase em 10^3 - 10^4 Hz (**Figura 61E**) e aumento do diâmetro do primeiro arco no diagrama de Nyquist (**Figura 61C**), conforme confirmado pelos CVs. Esse comportamento pode estar relacionado à remoção parcial da glicerina, uma substância que desempenha um papel muito importante na

estabilização das nanopartículas de hidróxido de níquel na fase alfa, conforme mostrado na **Figura 62**, onde são comparados os CVs dos eletrodos modificados com a suspensão de sol e o mesmo material lavado com água. Observe que a intensidade da corrente diminui e que o potencial do pico muda rapidamente, aumentando ΔE_p , indicando claramente a conversão do material da fase alfa para a fase beta. De fato, este experimento revela a importância dos íons e moléculas intercaladas na estabilização das NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ obtidas em uma estratégia de estabilização por intercalação de ânions e/ou moléculas.

Figura 61. Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol·L⁻¹ e velocidade de varredura = 50 mV·s⁻¹. (A, B), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para α -Ni(OH)₂@rGO (A, C e E) e α -NiCo(OH)₂@rGO (B, D e F) ao longo de 300 ciclos de CV, intercalados por experimentos de EIS em potencial DC de 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz. O circuito elétrico equivalente usado para simular todos os dados EIS é mostrado em (G).

Figura 62. Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol·L⁻¹, velocidade de varredura = 50 mV·s⁻¹ de um eletrodo de FTO modificado com (A) sol de α-Ni(OH)₂ e (B) α-Ni(OH)₂ após lavagem com água, obtidos por spin-coating a 4000 rpm.

Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos determinados a partir dos CVs de todos os eletrodos modificados em solução de KOH 1,0 mol·L⁻¹ como eletrólito de suporte, velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹.

Amostra	Ciclo	Potencial de Pico (mV)		
		E _{pa}	E _{pa}	ΔE _p
N1	300°	388	233	155
N2	300°	415	203	212
N3	300°	436	179	257
NG1	300°	404	255	149
NG2	300°	408	251	157
NG3	300°	448	222	226
NC1	300°	386	285	101
NC2	300°	368	249	119
NC3	300°	392	209	183
NCG1	300°	390	256	134
NCG2	300°	399	255	144
NCG3	300°	417	255	162

Em contraste, as ondas de α-NiCo(OH)₂@rGO mostraram um aumento progressivo indicando a ativação de um número crescente de sítios redox no nanomaterial (**Figura 61B**)[238, 239], mas em diferentes ambientes químicos como sugerido pela mudança do

potencial de pico, e sem aumento significativo da resistência de transferência de carga e da velocidade do evento de alta frequência nos gráficos de Nyquist e Bode fase (**Figura 61D** e **Figura 61F**). Além disso, há uma diminuição significativa na resistência à oxidação da água em função da densidade dos sítios redox ativos, conforme confirmado pela diminuição do diâmetro do evento de transferência de carga na região de frequência mais baixa. No entanto, o grande aumento de capacitância (maior densidade de sítios redox ativos) parece ser compensado pela alta condutividade do rGO e apenas um aumento muito pequeno de resistência foi observado em contraste com α -NiCo(OH)₂. De fato, a presença de rGO diminuiu a resistência do processo $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ em 3 ohms gerando uma rede de alta condutividade no material. Assim, as propriedades eletroquímicas das nanopartículas de α -Ni(OH)₂ e α -NiCo(OH)₂ parecem ser preservadas nos respectivos nanocompósitos com rGO. Os dados de impedância visualizados nos diagramas de Nyquist e nos espectros de Bode fase foram simulados usando o circuito equivalente mostrado nos parâmetros da **Figura 61G** e os valores de R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu1}$, R_{TC2} e $C_{\mu2}$ estão listados na **Tabela 8**.

A quantidade de material depositada na superfície do eletrodo é proporcional à intensidade das ondas anódica e catódica (**Figura 64A-B**), conforme esperado, e tende a aumentar a resistência do processo $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (R_{TC1}) ($N3 = 5,8$, $N2 = 6,0$, $N1 = 8,4 \Omega$ e $NC3 = 6,7$, $NC2 = 7,7$, $NC1 = 8,2 \Omega$) no α -Ni(OH)₂ e α -NiCo(OH)₂ (**Figura 64C-D** e **Tabela 8**). Curiosamente, observou-se uma tendência inversa para os compósitos α -Ni(OH)₂@rGO e α -NiCo(OH)₂@rGO, conforme confirmado nos diagramas de Nyquist (**Figura 65C-D**), onde a resistência mudou da seguinte maneira: $NG3 = 10,8$, $NG2 = 9,4$, $NG1 = 9,2 \Omega$ e $NCG3 = 11,1$, $NCG2 = 6,1$, $NCG1 = 5,2 \Omega$, indicando que a resistência deste processo é menor para os filmes mais espessos. De fato, filmes finos do compósito α -NiCo(OH)₂@rGO com algumas poucas folhas de rGO cobertas com nanopartículas de α -NiCo(OH)₂ sobrepostas umas às outras são formadas a 4000 rpm (NCG 3) como revelado pelas imagens de SEM, nas quais os nanocristais

de FTO abaixo são vistos claramente (**Figura 63A**). O filme não é completamente homogêneo, mas há áreas mais escuras de maior espessura. Esta tendência de empilhamento torna-se mais pronunciada à medida que a concentração superficial aumenta, como mostrado nas **Figura 63B-C** e **Figura A1(A-B)**, levando à formação de ilhas com maior condutividade eletrônica, enquanto os espaços entre eles favorecem a difusão iônica. Ambos devem estar atuando sinergicamente para aumentar a velocidade de transferência de elétrons através do filme e do processo redox $\text{NiCo}(\text{OH})_2/\text{NiCoOOH}$ no material compósito.

Figura 63. Imagens de SEM de eletrodos de FTO com filmes de $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2@\text{rGO}$ depositados por spin-coating em (A) 4000 rpm (NCG3), (B) 2500 rpm (NCG2) e (C) 1500 rpm (NCG1), após tratamento térmico a 240 °C por 30 min.

Tabela 8. Valores de resistência e capacitância (R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu1}$, R_{TC2} e $C_{\mu2}$) determinados para os materiais $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (N1-N3), nanocompósito de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ com GO (NG1-NG3), e nanocompósito de $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2$ com GO (NCG1-NCG3) usando o circuito equivalente mostrado na **Figura 61G**.

Eletrodo	R_s (Ω)	R_{TC1} (Ω)	R_w (Ω)	$C_{\mu1}$ (μF)	R_{TC2} (Ω)	$C_{\mu2}$ (mF)
N1	15,2	8,40	1,55	5,89	6,93	3,26
N2	20,8	5,96	1,59	6,37	7,89	1,85
N3	18,8	5,83	1,39	6,09	7,64	1,17
NG1	12,9	9,21	2,04	7,12	6,48	1,65
NG2	16,1	9,40	1,45	6,10	6,84	1,08
NG3	17,1	10,8	0,943	6,54	6,76	0,976
NC1	21,9	8,22	1,77	27,2	10,2	5,52
NC2	17,5	7,67	2,22	5,60	10,6	2,95
NC3	15,2	6,73	1,69	8,08	10,5	1,29
NCG1	18,6	5,22	2,78	51,1	8,41	5,45
NCG2	18,6	6,09	2,64	7,13	8,68	3,05
NCG3	19,4	11,1	2,95	6,99	10,3	1,64

Figura 64. Voltamogramas cíclicos (A, D), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para α -Ni(OH)₂ (A, C e E) e α -NiCo(OH)₂ (B, D e F) em diferentes espessuras, após 300 ciclos de VC em KOH 1,0 mol·L⁻¹, velocidade de varredura = 50 mV·s⁻¹. Os experimentos de EIS foram realizados em potencial DC de 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz.

Figura 65. Voltamogramas cíclicos (A, B), diagramas de Nyquist (C, D) e espectro de Bode fase (E, F) registrados para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@rGO}$ (A, B, C) e $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ (D, E, F) em diferentes espessuras, após 300 ciclos de VC em KOH $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, velocidade de varredura = $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os experimentos de EIS foram realizados em potencial DC de $0,6\text{ V}$, sobrepondo uma perturbação AC ($\Delta E = 10\text{ mV}$) na faixa de frequência de $0,01$ a 100.000 Hz .

Para confirmar este resultado, as experiências de carga/descarga galvanostática foram realizadas conforme descrito abaixo. Os eletrodos modificados foram submetidos aos processos

de GCD por 5000 ciclos consecutivos sob uma densidade de corrente de $55 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (**Figura 66A-B**). O $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresentou a capacidade de carga máxima de $214 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ após cerca de 70 ciclos sucessivos de carga/descarga, mas diminuiu para $190 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ como consequência de sua conversão parcial para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. O nanocompósito $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@rGO}$ exibiu um perfil semelhante e atingiu a capacidade de carga máxima de $335 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ após cerca de 180 ciclos, mas infelizmente a transformação de fase ocorreu mais rapidamente estabilizando a $50 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$, sugerindo que o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro provavelmente não foi completamente convertido em $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. É importante destacar que após a transição de fase durante os ciclos de carga/descarga, o material resultante será praticamente o $\beta\text{-Ni(OH)}_2\text{@rGO}$, material esse de menor condutividade elétrica e com maior resistência a transferência de carga para o processo redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ como já demonstrado pelos diagramas de Nyquist (**Figura 61C**). Logo, é compreensível que em densidades de correntes tão elevadas quanto $55 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, a capacitância da dupla camada elétrica do material carbonáceo seja rapidamente carregada acarretando a elevação do potencial e atingindo o potencial de corte (cut-off) mesmo que nem todos os sítios de Ni^{2+} tenham sido oxidados.

Já a capacidade de carga das NPs de $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ e do nanocompósito $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ mostraram perfis semelhantes, aumentando mais ou menos rapidamente em função dos ciclos de varredura. A capacidade de carga do $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ aumentou até $509 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ enquanto que o nanocompósito alcançou $649 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ após 200 ciclos, um valor maior que reflete o efeito do rGO no material. Esta capacidade de carga maior é proporcional ao tempo de carga-descarga galvanostática, como mostrado nos cronopotenciogramas da **Figura 66A**. A alta capacidade de carga do $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2\text{@rGO}$ pode ser atribuída as contribuições sinérgicas da capacitância de dupla camada eletroquímica do rGO e a elevada densidade de sítios redox ativos do $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$, um material do tipo bateria, bem como a maior condutividade do material nanocompósito. Para atingir um efeito sinérgico tão alto, as nanopartículas de $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$

devem estabelecer um bom contato elétrico com as nanofolhas de rGO e as nanoestruturas resultantes entre si.

Figura 66. (A) Cronopotenciogramas mostrando os últimos dez ciclos de carga/descarga de um total de 5000 ciclos sucessivos em KOH 1,0 mol·L⁻¹ e (B) Gráfico da capacitância específica vs número de ciclos de carga/descarga para α -Ni(OH)₂ (linha preta), α -Ni(OH)₂@rGO (linha vermelha), α -NiCo(OH)₂ (linha azul) e α -NiCo(OH)₂@rGO (linha magenta).

Para aplicação em baterias, os materiais devem possuir elevada capacidade de carga preferencialmente em uma ampla faixa de densidades de correntes. As curvas mostradas na **Figura 67** indicam que a capacidade de carga diminuiu significativamente para α -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂@rGO em função da densidade de corrente aplicada, mas de forma mais drástica para α -Ni(OH)₂@rGO, de 583 C·g⁻¹ em 5 A·g⁻¹ para 222 C·g⁻¹ em 100 A·g⁻¹, indicando a retenção de apenas 38% da capacidade de carga total. Inesperadamente, a capacidade de carga aumentou rapidamente em função da densidade de corrente, atingindo um máximo em aproximadamente 25 A·g⁻¹ para as NPs de α -NiCo(OH)₂ e o nanocompósito α -NiCo(OH)₂@rGO, indicando que eles são materiais promissores para uso em supercapacitores híbridos devido a um rápido processo de carga/descarga em elevadas densidade de corrente.

Figura 67. Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente (5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 100 A·g⁻¹) para α-Ni(OH)₂ (linha preta), α-Ni(OH)₂@rGO (linha vermelha), α-NiCo(OH)₂ (linha azul) e α-NiCo(OH)₂@rGO (linha magenta).

Neste ponto, é importante notar que a maioria dos trabalhos recentes que descrevem materiais de alta capacidade de carga ou capacitância específica (Cs), geralmente relatam valores das cargas armazenadas medidas em baixas densidades de corrente (**Tabela 9**). Uma exceção é o trabalho de Liu et al[26], que descreveu a caracterização eletroquímica de nanocompósitos à base de Ni(OH)₂ e rGO em alta densidade de corrente. No entanto, em contraste com os materiais descritos na presente tese, observou-se perda de 89,4% da carga armazenada quando a densidade de corrente foi aumentada de 0,5 para 100 A·g⁻¹. Na verdade, todos os materiais apresentados na **Tabela 9**, exceto os descritos nesta tese, mostram a retenção de carga (geralmente a capacitância específica é apresentada, mesmo que erroneamente, para os materiais do tipo bateria) inferior a 86,3%, mesmo considerando menores densidades de corrente, indicando que o nanocompósito α-NiCo(OH)₂@rGO é muito promissor para aplicação em supercapacitores híbridos de alta eficiência.

Tabela 9. Comparação das capacidades de carga/capacitâncias específicas e porcentagem de retenção de carga em função da densidade de corrente de materiais à base de hidróxido de níquel e materiais carbonáceos.

Amostra	Capacidade de carga (C g ⁻¹)	Capacitância Específica (F g ⁻¹)	Retenção (%) Δ densidade de corrente (A g ⁻¹)	Ref.
rGO/Ni(OH) ₂ /PANI	-	514	86,3% (de 2 a 5)	[244]
FGN	-	820	63,9% (de 4 a 11,2)	[224]
Ni(OH) ₂ GS	-	1335	71,4% (de 2,8 a 45,7)	[128]
Ni(OH) ₂ -RGOCNT	-	1235	63,1% (de 1 a 20)	[225]
rGO&Ni(OH) ₂	-	1576	63,9% (de 6 a 42)	[24]
rGO-Ni(OH) ₂	-	1717	10,6% (de 0,5 a 100)	[26]
NiCo-LDH/RGO	-	1911,1	76,9% (de 2 a 20)	[245]
Co _{0,5} Ni _{0,5} (OH) ₂ /grafeno	-	1650	86% (de 0,5 a 20)	[242]
NiCo hidróxido/CNTs	-	1151,2	61% (de 1 a 70)	[50]
α-NiCo(OH)₂@rGO	674	-	96,9% (de 35 a 100)	Nesta Tese
α-NiCo(OH)₂	518	-	96,2% (de 35 a 100)	Nesta Tese

4.2.4 Conclusão Parcial

As nanopartículas de sais de hidróxido duplo α-NiCo(OH)₂ e o correspondente nanocompósito α-NiCo(OH)₂@rGO, onde cada folha de rGO é decorada com nanopartículas de α-NiCo(OH)₂ estabilizadas pelas incorporação de cátions e intercalação de ânions, exibem alta capacidade de carga em elevadas densidades de corrente, capacidade de retenção de carga superior a 96% (de 35 para 100 A·g⁻¹) e estabilidade para suportar mais de 5000 ciclos de

carga/descarga galvanostática sem alterações significativas nas propriedades eletroquímicas. O armazenamento de carga em condições de elevadas densidades de corrente confere ao material processos de carga/descarga muito rápidos, como em capacitores combinados, associados com as altas densidades de energia das baterias, sendo assim adequadas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho. A estrutura e a morfologia do material foram reveladas por TEM, XRD, FTIR e Raman confocal, e as propriedades eletroquímicas caracterizadas por medidas de CV, EIS e GCD para determinação da capacidade de carga, resistência interna e retenção de carga. α -NiCo(OH)₂@rGO apresentou desempenho superior em comparação com nanopartículas de α -Ni(OH)₂ e α -NiCo(OH)₂ estabilizadas e α -Ni(OH)₂@rGO, o compósito análogo do primeiro com rGO. Isso se deve a contribuição sinérgica das nanofolhas de rGO que desempenham um papel importante no processo de transferência de carga principalmente em filmes espesso.

4.3. Efeitos Sinérgicos em Materiais Nanocompósitos Baseados α -Ni(OH)₂-FeOCPc@rGO Para a Reação de Evolução de Oxigênio

4.3.1. Preâmbulo

O desenvolvimento de fontes de energia renováveis, sem a emissão de carbono dos combustíveis fósseis [83, 246-249], é fundamental para a manutenção dos padrões de vida na sociedade moderna. O desenvolvimento da fotossíntese artificial objetivando armazenar energia solar como produtos químicos de alta energia [87, 250], como por exemplo o hidrogênio, atraiu a atenção devido à sua alta densidade de energia [251] e a não geração de poluentes quando utilizados diretamente em motores de combustão interna ou em células a combustível. Consequentemente, a busca de catalisadores robustos e eficientes para a decomposição/eletrólise da água em H₂ e O₂ foi intensamente reportado. De fato, muitos esforços foram realizados nas últimas décadas e vários catalisadores promissores,

principalmente à base de metais nobres, foram desenvolvidos para o processo de redução. Menos atenção, no entanto, foi dedicada à reação de evolução de oxigênio (OER). A oxidação da água representada pela semi-reação $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ($E^\circ = 1.23 \text{ V}$ em $\text{pH} = 0$) continua a ser bastante desafiadora [87, 250]. De fato, a transferência multieletrônica e multiprotônica que leva à formação de uma espécie gasosa, característica da reação de evolução do oxigênio, tende a ser bastante lenta e associada a um sobrepotencial consideravelmente elevado. Os metais nobres, particularmente os complexos e óxidos de Ru e Ir de alta valência [250, 252-254] podem melhorar a cinética dessa reação, aumentando assim a eficiência da conversão de energia.

Um dos desafios atuais é encontrar materiais robustos com boas propriedades catalíticas, baseados em elementos mais baratos e mais abundantes, especialmente óxidos e hidróxidos de metais da primeira série dos elementos de transição (Mn, Co, Fe, Ni) [255-260]. Recentemente, as nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ foram relatadas como sendo catalisadores estáveis e efetivos, exibindo um padrão superior nas propriedades eletrocatalíticas para OER em comparação com $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e RuO_2 em solução alcalina[20]. Por outro lado, Corrigan [261] demonstrou em seu trabalho que a atividade catalítica do óxido de níquel é melhorada quando dopado com ferro, reduzindo significativamente o sobrepotencial para OER. Esse mesmo comportamento também é válido para o hidróxido de níquel aditivado com íons Fe^{3+} [255, 262-264].

Embora haja alguma controvérsia sobre o papel do ferro nos materiais dopados, ele pode atuar facilitando na formação de estruturas do tipo hidróxido duplo lamelares (HDLs), aumentando a condutividade, diminuindo a afinidade do oxigênio nos sítios de níquel, que por sua vez acelera o processo de evolução de oxigênio e aumenta o desempenho catalítico pela formação de sítios ativos de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ [255, 256]. Por exemplo, Klaus e colaboradores [265] mostraram recentemente que impurezas de Fe na solução de KOH utilizada como eletrólito, melhora significativamente a atividade OER de eletrocatalisadores de Ni(OH)_2 . Além disso, a

atividade catalítica de tais nanopartículas de Ni(OH)_2 dopadas com Fe pode ser melhorada adicionalmente através da interação com nanomateriais de carbono, como o grafeno[208, 220, 263], a fim de aumentar a condutividade e resistência mecânica sem impactar significativamente no peso e estabilidade química.

Analogamente, Xia et al. [208] demonstraram que compósitos de grafeno e hidróxidos duplos lamelares de Ni-Fe (rGO-NiFe-LDH) podem ser eletrocatalisadores altamente ativos e duráveis para OER, apresentando baixo sobrepotencial. Tais evidências sugerem que a seleção adequada de componentes pode levar a materiais nanocompósitos que exibem efeitos sinérgicos e desempenho aprimorado. Por outro lado, nos últimos anos esforços consideráveis têm sido focados na preparação de nanopartículas de hidróxido de níquel eletroquimicamente mais ativas estabilizadas na fase alfa[46, 48, 49]. Além disso, complexos de ftalocianina dos elementos metálicos da primeira série de transição são conhecidos por apresentar propriedades eletrocatalíticas, bem como alta estabilidade química e térmica, flexibilidade química e baixo custo [266-269]. Consequentemente, aqui relatamos o aprimoramento do desempenho de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ como eletrocatalisadores para OER em função de seu tamanho e efeitos sinérgicos após a interação com o óxido de grafeno reduzido (rGO) e octacarboxiftalocianinas de ferro(II), FeOCPC, gerando materiais binários $\alpha\text{-Ni@rGO}$ e ternários $\alpha\text{-NiFeOCPC@rGO}$.

4.3.2. Materiais e Métodos

4.3.2.1. Sínteses

Foram utilizados reagentes e solventes de grau analítico, tal como foram recebidos. Glicerina anidra, álcool isopropílico, ácido sulfúrico, nitrato de sódio, borohidreto de sódio, permanganato de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio foram adquiridos da Synth Brasil. O acetato de níquel tetra hidratado foi adquirido da Sigma-Aldrich e o álcool n-

butílico da Vetec. Grafite foi obtida da Vonder. O FeOCPc foi preparado de modo análogo ao procedimento previamente relatado [270], sendo o processo de síntese protegido sob número de patente BR1020160233070.

Nessa parte da tese, analisamos também o efeito do tamanho frente as propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas. Nesse sentido, foram sintetizadas NPs de α -Ni(OH)₂ com dois tamanhos, as menores denominadas de α -Ni(OH)₂-Na e as maiores de α -Ni(OH)₂-K.

O sol das nanopartículas maiores de α -Ni(OH)₂-K foi preparado como relatado anteriormente [227], dissolvendo 4,8 mmol do acetato do metal em 25 mL de glicerina a 50 °C e adicionando, após o arrefecimento desta solução, 9,6 mmol de KOH dissolvido em 18,23 mL de n-butanol e agitando-se por 6 h. A suspensão coloidal foi armazenada à temperatura ambiente antes da utilização.

A suspensão de nanopartículas de α -Ni(OH)₂-Na foi preparada de acordo com o método descrito por Danczuk et al. [206], por reação de acetato de níquel com hidróxido de sódio em proporção 1:2, em vez de KOH. Tipicamente, foram dissolvidos 9,68 g de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O em 100 mL de glicerina (0,389 mol·L⁻¹) a 50 °C, sob agitação vigorosa e arrefecidos até a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 100 ml de solução de NaOH em n-ButOH (0,778 mol·L⁻¹), a mistura mantida sob agitação durante 6 h e armazenada à temperatura ambiente.

Gr-O foi preparado pelo método de Hummers modificado[72, 76] de modo análogo ao reportado no subtópico 4.1.2.1. A dispersão de GO foi obtida pela esfoliação total de 100 mg de Gr-O em 100 mL de água deionizada sob banho ultrassônico por uma hora. Em seguida, o pH da dispersão foi ajustado para ≈ 13 pela adição de uma solução saturada de NaOH ou KOH.

Os nanocompósitos binários α -Ni@rGO-Na e α -Ni@rGO-K foram preparados misturando-se respectivamente 3,15 g de α -Ni(OH)₂-Na e 6,06 g de α -Ni(OH)₂-K na forma de

sol em 100 mL de uma suspensão aquosa de GO completamente disperso ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) sob agitação. Desta forma, foram obtidos nanocompósitos em que cada folha de GO está recoberta com uma monocamada de nanopartículas de hidróxido de níquel eletroquimicamente ativas. A fim de aumentar a condutividade e a atividade eletrocatalítica, este material intermediário foi refluxado com 400 mg de NaBH_4 durante 3h, gerando os nanocompósitos desejados com rGO ($\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$). Então, realizou-se a lavagem dos nanocompósitos binários com água deionizada (DI) e mantidos como uma suspensão na concentração de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Estes materiais foram então funcionalizados com octacarboxiftalocianinato de ferro(II), FeOCPc, gerando os nanocompósitos ternários $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$, fazendo reagir 15 mL de suspensão de $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$ com 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de uma solução de FeOCPc $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ sob agitação. Eles foram denominados $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ (0,5:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ (1:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ (2:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ (4:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ (0,5:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ (1:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ (2:15) e $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ (4:15), e mantidos como suspensões coloidais durante uma semana à temperatura ambiente antes da utilização.

4.3.2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por XRD num difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com uma fonte de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), na faixa de 2θ de 5 a 70° . O tamanho médio de grão foi estimado a partir do pico de reflexão (101) do $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, respectivamente, utilizando a equação Debye-Scherrer (Eq. 12),

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde D é o tamanho médio de grão (tamanho do cristalito), λ o comprimento de onda da radiação de raios-X ($1,5418 \text{ \AA}$), B é a largura do pico a meia altura (FWHM, do inglês full

width at half maximum) em radianos e $K = 0,9$ foi usado como constante de Scherrer. A distribuição de tamanho das nanopartículas de α -Ni@rGO-Na e α -Ni@rGO-K nas dispersões coloidais também foi monitorada por DLS usando um equipamento Zetasizer Nano-ZS da Malvern.

Os espectros de absorção UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro de matriz de diodos Hewlett Packard 8453A, na faixa de 190-1100 nm, usando cubetas de quartzo de 10,0 mm de caminho óptico. A concentração de α -Ni(OH)₂-Na e α -Ni(OH)₂-K nas dispersões de sol foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X de reflexão total, TXRF, utilizando um espectrômetro Bruker PICOFOX S2. As quantidades relativas de níquel e ferro foram medidas por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-OES (Arcos/Spectro) usando as dispersões concentradas de α -NiFeOCpC@rGO-Na e α -NiFeOCpC@rGO-K. As amostras foram pesadas em cadinho de platina, e o solvente foi evaporado em chapa aquecedora a 100 °C. Na sequência, a digestão da amostra foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com ácido nítrico.

As análises químicas de superfície dos nanocompósitos foram realizadas por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS), utilizando um espectrômetro de fotoelétrons de raio-X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, Reino Unido), equipado com um analisador de elétrons hemisférico e uma fonte de Al K α monocromática microfocada, com resolução de 0,1 eV. Os espectros de pesquisa (na faixa completa) e de alta resolução para o carbono foram adquiridos usando um tamanho de ponto de 400 nm e energia de 200 e 50 eV, respectivamente. Os dados foram analisados usando o software Thermo Advantage (Versão 5.921).

Os espectros Raman foram registrados num microscópio Raman Confocal WITec Alpha 300R acoplado a uma mesa xyz controlada por piezoelétricos, equipado com um laser de Ar (WITec, 633 nm, 2,75 mW·cm⁻²), lente objetiva com aumento de 20x (0,2 NA) e ajustando o tempo de integração para 32 s.

As imagens de TEM foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-2100 FEG com tensão de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas em grades de cobre (TedPella), dispersando 3 μL de uma suspensão de amostra previamente diluída com água. Imagens de SPM foram obtidas usando um equipamento Molecular Imaging PicoSPM I com um controlador PicoScan 2100 no modo contato intermitente, usando um cantilever de silício sob regime atrativo, com ponto de ajuste de amplitude de 6,5 V. O raio típico da ponta era menor que 10 nm. As amostras para SPM foram preparadas por *drop-casting* de suspensões dos nanocompósitos, sobre mica, e secas ao ar.

4.3.2.3. Preparação de eletrodos e caracterização eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EcoChemie Autolab PGSTAT30, em uma célula convencional de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), um eletrodo auxiliar de placa de platina e um eletrodo de GC modificado como eletrodo de trabalho. Os potenciais são todos relatados *versus* RHE, determinado usando a equação $E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 1,025 \text{ V}$. Os espectros de impedância eletroquímica foram registrados de 0,01 a 10.000 Hz, modulando a frequência de uma onda de potencial elétrica senoidal (amplitude = 10 mV) sobreposta a um potencial DC constante. Os experimentos em eletrodo de disco rotatório (RDE) foram realizados usando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N da Autolab (Metrohm Pensalab), um rotor analítico AFMSRX (Pine Instrument Co.), com um sistema de eletrodos de anel-disco modelo 636 EG&G/PAR com 7,5 mm de diâmetro. O eletrodo 28M 29T GC/GC RRDE AFMT 28T (sem modificação e modificado) foi usado como eletrodo de trabalho em experimentos de voltametria RDE realizados a 1600 rpm para ajudar a dispersar as bolhas de gás O_2 geradas na superfície do eletrodo.

O eletrodo de GC foi polido com um tecido de polimento usando pó de alumina de 0,05 μm e limpo em um banho de ultrassom por 5 minutos em água. Posteriormente, 10 μL de uma dispersão de $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$, $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ foram usados para modificar a superfície do eletrodo de GC, e seco ao ar por 4 horas.

2,0 mL dos nanocompósitos $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$ foram centrifugados, após serem ressuspensos em 2,0 mL de água-DI e novamente centrifugados. Em seguida, o sólido foi ressuspensão em uma mistura de 660 μL de água-DI, 200 μL de etanol e 140 μL de solução de 5% (m/m) de Nafion®. 2,0 mL da suspensão de $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ e $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ foram centrifugados (14.000 rpm), ressuspensos em 2 mL de água-DI e novamente centrifugados para remover o excesso de moléculas de FeOCPc fracamente ligadas presentes nos materiais nanocompósitos ternários. Quando a solução sobrenadante saiu incolor, o sólido foi ressuspensão numa mistura de 660 μL de água-DI, 200 μL de etanol e 140 μL de solução de Nafion® a 5% (m/m). Os eletrodos de GC foram modificados transferindo-se 10 μL destas suspensões para a superfície e deixando-os secar ao ar à temperatura ambiente, formando filmes homogêneos e aderentes.

4.3.3. Resultados e Discussão

4.3.3.1. Caracterização Físico-Química

As propriedades dos compósitos são altamente dependentes das características dos materiais de partida e do método de preparação, uma vez que suas estruturas microscópicas são fortemente dependentes do grau de agregação dos componentes e da micro-organização, ou seja, como são montados juntos. Os materiais descritos nesta tese possuem estruturas e propriedades bem definidas, e são constituídos por folhas isoladas de rGO cobertas por NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, nas quais uma monocamada de FeOCPc foi depositada para obter nanocompósitos ternários exibindo sítios eletrocatalíticos ativos na superfície e facilmente acessíveis. A

estratégia empregada para montar os materiais compósitos é mostrada na **Figura 68**, e a estrutura foi confirmada como descrito abaixo. Vale destacar que a hipótese da presença de FeOCPc estaqueada por interações π - π (interações não-covalentes entre anéis aromáticos) com as folhas de rGO não foi descartada. De fato, ftalocianinas na ausência de grupos funcionais carregados negativamente (exemplo: ftalocianinas de cobalto ou de ferro), apresentam alta afinidade com materiais carbonáceos do tipo GO[271] e rGO[272] e tendem a formar materiais compósitos por interação π .

Figura 68. Esquema mostrando a estratégia usada para montar os materiais nanocompósitos ternários, α -NiFeOCPc@rGO, como discutido em detalhes na seção experimental.

O tamanho médio dos nanocristais de α -Ni(OH)₂ foi significativamente influenciado pelo hidróxido alcalino utilizado na síntese, NaOH ou KOH (**Figura 69**). É importante destacar também, que a maior concentração dos reagentes na síntese de α -Ni(OH)₂-K pode interferir no crescimento das NPs e resultar em partículas maiores, como de fato foi observado.

O sol de α -Ni(OH)₂-Na é essencialmente constituído por NPs quase esféricas de ~1,8 nm de diâmetro, como mostrado no histograma de distribuição de tamanho obtido por TEM ($1,8 \pm 0,3$ nm) e imagens de TEM do nanocompósito α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) mostradas

na **Figura 69A** e **Figura 70E**. Este resultado é confirmado por AFM do nanocompósito α -NiFeOCPc@rGO-Na depositado sobre mica **Figura 70A**, demonstrando uma estrutura de folhas rugosas, caracterizada por um perfil de altura de cerca de 3,5 nm (**Figura 70B**). Isto é muito maior do que a espessura esperada para uma única folha de rGO ($\sim 0,8$ nm) e consistente com a presença de NPs de α -Ni(OH)₂ de aproximadamente 1,0-1,5 nm homogeneamente depositados em ambos os lados. Esses resultados indicam que as moléculas de FeOCPc estão se ligando através dos grupos carboxilatos, provavelmente formando uma monocamada, mas sem alterar significativamente o tamanho das NPs ou a espessura das folhas de α -Ni(OH)₂-rGO- α -Ni(OH)₂.

Figura 69. Histograma de distribuição de tamanho de (A) α -Ni(OH)₂-Na e (B) α -Ni(OH)₂-K obtido a partir das imagens de TEM.

Em contraste, as NPs de α -Ni(OH)₂-K são relativamente maiores e têm um diâmetro médio de ~ 5 nm (**Figura 70F**), como confirmado pelo histograma de distribuição de tamanho de TEM ($4,7 \pm 1,8$ nm, **Figura 69B**), de tal forma que a espessura média de uma folha isolada de α -Ni(OH)₂-rGO- α -Ni(OH)₂ deve ser proporcionalmente maior. Isso se refletiu na altura do degrau de cerca de 12 nm medido por AFM (**Figura 70C-D**), consistente com a presença de NPs com tamanhos maiores homogeneamente depositados em ambos os lados de uma única

folha de rGO ($\sim 0,8$ nm), em comparação com o caso anterior. A morfologia e a distribuição de tamanho são melhor visualizadas nas imagens TEM dos respectivos materiais compósitos ternários mostrados nas **Figura 70E-F**.

Figura 70. Imagem topográfica de AFM obtidas no modo contato intermitente e perfis de altura correspondentes a seção transversal dos nanocompósitos α -NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (A-B) e α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (C-D) depositados sobre mica. Imagens de TEM do α -NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (E) e α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (F). A imagem HRTEM de uma nanopartícula típica de NiO em α -NiFeOCPc@rGO-K, após reação de desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons, é mostrada na inserção na Figura F (canto superior esquerdo).

A imagem de HRTEM do α -NiFeOCPc@rGO-K mostrada na inserção da **Figura 70F** é consistente com NPs com um grau de cristalinidade relativamente elevado, como sugerido pela presença de franjas de interferência correspondentes aos planos de difração. Uma análise detalhada dessas franjas de interferência na imagem de HRTEM, revelam informações cristalográficas típicas de uma nanopartícula de NiO, dando indícios da ocorrência da reação de desidroxilação/desidratação induzida pelo feixe de elétrons, como mostrado em trabalhos anteriores. Deve-se notar também que as imagens de TEM fornecem informações principalmente sobre o núcleo das NPs de hidróxido de níquel.

O menor tamanho de NPs de α -Ni(OH)₂-Na é responsável pelo número relativamente maior de defeitos superficiais e caráter essencialmente amorfo quando comparado com NPs de α -Ni(OH)₂-K, como confirmado por XRD (**Figura 71**). De fato, seu perfil de difração de raios-X exibiu picos de difração (101) e (110) largas e de baixa intensidade associados às ligações Ni-O em $2\theta = 36,0^\circ$ e $60,0^\circ$, e um pico de difração mais intenso em $2\theta = 8,11^\circ$ ($10,9 \text{ \AA}$) atribuído ao plano de reflexão (003) do hidróxido de níquel na fase cristalina alfa. Por outro lado, α -Ni(OH)₂-K exibiu picos de difração (003), (006), (101) e (110) melhores definidos e intensos em $2\theta = 9,0, 17,0, 36,0$ e $60,0^\circ$, como esperado para um material contendo nanocristais maiores de α -Ni(OH)₂ (carta cristalográfica JCPDS # 38-0715). Os tamanhos médios das NPs de α -Ni(OH)₂-Na e α -Ni(OH)₂-K foram estimados em 1,7 e 5,1 nm, com base na equação de Debye-Scherrer, concordando com os resultados de AFM e TEM.

Figura 71. Difratogramas de raio-X do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Na}$ (linha vermelha) e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-K}$ (linha preta). As amostras foram preparadas por deposição do sol de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ sobre lamínula de vidro e aquecimento a 240 °C por 30 minutos.

O tamanho médio determinado por DLS foi significativamente maior (respectivamente 8 e 22 nm, **Figura 72**) do que os valores encontrados por TEM e AFM, provavelmente devido à viscosidade elevada da suspensão contendo glicerina. Esta suposição é reforçada pelo fato de que a razão do diâmetro médio das NPs preparadas com KOH e NaOH, $d_K/d_{Na} = 2,75$, consistente com o resultado determinado por técnicas de microscopia, como por exemplo, por TEM onde o valor de d_K/d_{Na} foi de 2,61.

Figura 72. Histograma de distribuição de tamanho das NPs de (A) α -Ni(OH)₂-Na (vermelho) e (B) α -Ni(OH)₂-K (azul) em meio preponderantemente aquoso (há a presença de glicerol).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma ferramenta poderosa comumente usada para estudar o grau de oxidação e defeitos estruturais em materiais de carbono como GO e rGO, monitorando as transições de fotoelétrons oriundos dos átomos de C e O. Os picos que aparecem em 530 e 284 eV nos espectros global (survey) das amostras de GO (**Figura 73A**) e rGO (**Figura 73B**) correspondem às transições O1s e C1s, respectivamente. A razão das intensidades de pico de C1s e O1s nos espectros XPS (C1s/O1s) pode ser usada para estimar o conteúdo relativo de oxigênio nesses derivados de grafeno. Por exemplo, a razão foi de 2,1 para GO, mas aumentou para 3,5 após a redução com NaBH₄, como esperado para a diminuição da concentração de grupos contendo oxigênio no material final de carbono (rGO).

Por outro lado, os espectros de XPS de alta resolução na região do C1s e as respectivas deconvoluções estão mostrados na **Figura 74A**. Esses resultados indicam claramente a presença de quantidades consideráveis de carbonos oxigenados, especialmente fazendo ligações do tipo C-O (46,6%) associadas a grupos hidroxilas e epóxidos na superfície do GO. No entanto, após a redução química com borohidreto, a quantidade de tais ligações C-O diminuiu para 11,5%, restabelecendo as ligações C=C, aumentando sua percentagem relativa de 0,6% para 77,2%, como mostrado na **Figura 74B**. Além disso, a percentagem relativa de

Josué M. Gonçalves

grupos carbonila (C=O) aumentou de 5,2% no GO para 11,3% no rGO[273, 274], indicando que as ligações C-O no plano das folhas são preferencialmente reduzidas pelo NaBH₄.

Figura 73. Espectros de XPS global do (A) óxido de grafeno (GO) e (B) óxido de grafeno reduzido (rGO).

Figura 74. Espectro XPS de alta resolução na região do C1s do (A) GO e (B) rGO, confirmando a presença de diferentes grupos funcionais no plano e nas bordas do GO.

Óxido de grafeno reduzido, α -Ni(OH)₂, FeOCPc e os nanocompósitos α -NiFeOCPc@rGO-K foram caracterizados por espectroscopia Raman. O rGO apresentou a banda D característica em 1330 cm⁻¹ e a banda G em 1595 cm⁻¹ (**Figura 75A**), onde a banda D é atribuída aos modos de respiração dos anéis de carbono sp² aromáticos em regiões com

desordem estrutural e defeitos, enquanto a banda G está relacionado com o espalhamento de primeira ordem dos fônons E_{2g} dos movimentos de estiramento das ligações no plano de átomos de carbono sp^2 [275]. Por outro lado, a baixa seção transversal de dispersão do α -Ni(OH)₂ impediu sua detecção nos materiais nanocompósitos por essa técnica. Isso foi contornado, quando a potência do laser foi aumentada para melhorar a relação sinal-ruído, tipicamente para acima de $4,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, onde um processo de desidroxilação/desidratação ocorreu gerando nanopartículas de NiO. Comportamento semelhante foi observado durante os experimentos de TEM. Este processo pode ser facilmente confirmado pelo aparecimento de uma intensa banda atribuída ao modo de estiramento de Ni-O em 325 cm^{-1} no espectro Raman do α -Ni(OH)₂ (**Figura 76**)[276]. A presença de acetato e glicerina absorvida e/ou intercalada no α -Ni(OH)₂ foi confirmada por suas bandas vibracionais típicas em $1630 \text{ (}\nu\text{C=O)}$, $1458 \text{ (}\delta\text{COO}^-)$, $1352 \text{ (}\delta\text{C-OH)}$ e $1063 \text{ cm}^{-1} \text{ (}\nu\text{C-O de poliol)}$, como mostrado na **Figura 76**, indicando a existência de interações bastante fortes, impedindo sua remoção completa do material mesmo após várias etapas de lavagem com mistura de água Milli-Q/isopropanol. O espectro Raman da FeOCPc apresentou bandas em $685 \text{ e } 750 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas à ligação $\phi\text{C-C}$ de deformação do anel macrocíclico e dos modos de deformação $\gamma\text{C-H}$ fora do plano, respectivamente, enquanto a banda em 1185 cm^{-1} foi atribuída ao modo de estiramento $\nu\text{C-N}$ no plano. As bandas em $1320 \text{ (}\nu\text{C-C)}$, $1427 \text{ (modo de dobramento no plano } \nu\text{C-H)}$ e $1530 \text{ cm}^{-1} \text{ (}\nu\text{C-N)}$ foram atribuídos aos grupos isoindol da FeOCPc[277-280]. Consequentemente, o óxido de grafeno reduzido e FeOCPc exibem perfis espectrais contrastantes e bandas típicas que podem ser facilmente encontradas nos materiais nanocompósitos ternários, particularmente no α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15) (**Figura 75B**, linha azul). A presença de bandas da FeOCPc também pode ser observada no espectro do α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15), como mostrado na (**Figura 75B**, linha vermelha). De fato, todos os espectros são a soma das características espectrais de cada componente nos materiais compósitos, e proporcional às suas quantidades relativas, como

esperado para componentes que interagem fracamente. A baixa concentração relativa de FeOCPc no α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) inviabilizou sua identificação por microscopia Raman confocal.

Figura 75. (A) Espectros Raman do a) α -Ni(OH)₂ (linha preta), b) rGO (linha vermelha) e c) FeOCPc (linha azul). (B) Espectro Raman dos nanocompósitos a) α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (linha preta), b) α -NiFeOCPc@rGO-K 2:15 (linha vermelha), e c) α -NiFeOCPc@rGO-K 4:15 (linha azul) obtidos usando laser de hélio-neônio em $\lambda_{\text{exc}}=633$ nm.

Figura 76. Espectro Raman do a) α -Ni(OH)₂-K em 4,43 mW·cm⁻² (linha preta) e b) α -Ni(OH)₂-K em 9,9 mW·cm⁻² (linha vermelha), usando laser de hélio-neônio, $\lambda_{\text{exc}}=633$ nm.

As quantidades relativas de FeOCPc nos compósitos α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) e α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) foram determinadas pela comparação dos sinais de Ni e Fe pela técnica de ICP-OES.

Tabela 10. Determinação em duplicata das quantitativa de ferro e níquel nos nanocompósitos ternários α -NiFeOCPc@rGO-K por ICP-OES.

Amostra	Resultado	Fe (ppm)	Ni (ppm)
α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15)	1	5,01	678,79
	2	3,82	620,81
α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15)	1	8,00	676,40
	2	8,24	667,83

4.4.3.2. Caracterização Eletroquímica

Nanopartículas de α -Ni(OH)₂ exibem boa atividade eletrocatalítica para oxidação de água em solução de KOH 1,0 mol·L⁻¹, como mostrado na **Figura 77** e discutido nos trabalhos anteriores. No entanto, a velocidade de tal processo eletroquímico pode ser aumentada pela incorporação de materiais cataliticamente ativos e a contribuição sinérgica de outros materiais de alta condutividade como rGO[281], e derivados de ftalocianinas metaladas (MPcs)[282]. Assim, a superfície dos eletrodos de carbono vítreo foi modificada com α -Ni@rGO-K, α -Ni@rGO-Na, α -NiFeOCPc@rGO-K e α -NiFeOCPc@rGO-Na para posterior avaliação da atividade eletrocatalítica dos materiais imobilizados. Para este propósito, a quantidade de material nanocompósito depositado no eletrodo de GC foi cuidadosamente controlada pelo volume de suspensão transferido para a superfície. Após a secagem, os eletrodos modificados foram montados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos e obtida a curva de polarização em solução eletrolítica de KOH 1,0 mol·L⁻¹ por voltametria RDE, em velocidade de varredura de 5 mV·s⁻¹. Os voltamogramas foram registrados em uma varredura no sentido

anódico na faixa de potencial entre 1,0 e 3,0 V *vs* RHE (**Figura 77**), e os respectivos gráficos de Tafel são mostrados na **Figura 78**. Uma velocidade de rotação de 1600 rpm foi empregada para assegurar a remoção eficiente de bolhas de oxigênio eventualmente formadas. Estes experimentos de voltametria RDE foram realizados em colaboração com o Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEME).

Figura 77. Curvas de polarização LSV obtidas em $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, após 70 a 200 ciclos de CV, em solução de KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A) dos materiais precursores e seus respectivos nanocompósitos $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$, $\alpha\text{-NiFeOCpC@rGO-K}$, e $\alpha\text{-NiFeOCpC@rGO-Na}$.

A inspeção das curvas mostradas na **Figura 77** revela claramente a atividade electrocatalítica bastante baixa da FeOCpC para a oxidação da água, uma vez que o potencial de início foi de cerca de 2,25 V *vs* RHE. Por outro lado, rGO mostrou atividade muito pronunciada e um deslocamento catódico de cerca de 0,7 V foi observado, consistente com relatos anteriores descrevendo as características notáveis deste material de carbono[208, 220]. O eletrodo de GC apresentou a menor atividade catalítica (potencial de início de 2,3 V *vs* RHE), mas o sobrepotencial foi consideravelmente reduzido após modificação com NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-K}$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Na}$ (potencial de início de 1,7 V *vs* RHE). A incorporação de rGO a

esses materiais, gerando o nanocompósito binário α -Ni@rGO-Na, deslocou o potencial de início para 1,60 V, indicando uma atividade catalítica intrínseca superior resultante das interações sinérgicas entre α -Ni(OH)₂ e rGO para eletrocatalise da OER. No entanto, o potencial de início foi deslocado para 1,54 V no α -Ni@rGO-K, um potencial 90 mV menos positivo que para o respectivo derivado de Na, indicando claramente que este material supera o anterior.

Considerando o baixo desempenho da FeOCPc para OER e o fato de que esta molécula é depositada na superfície, os resultados obtidos com os compostos ternários α -NiFeOCPc@rGO-K e α -NiFeOCPc@rGO-Na foram surpreendentemente melhores que os dos compostos binário, como indicado pelo deslocamento das respectivas curvas J- η para valores positivos ainda mais baixos. O papel da FeOCPc no mecanismo eletrocatalítico ainda não está muito claro, mas em todos os casos, os nanocompósitos contendo NPs de α -Ni(OH)₂-K maiores e mais cristalinos foram mais positivamente afetados pela incorporação de rGO e FeOCPc, sugerindo um efeito catalítico dependente do tamanho dos nanocristais e a quantidade relativa de FeOCPc.

Informações mecanísticas e cinéticas podem ser obtidas por LSV empregando eletrodos de disco rotatório e examinando-se cuidadosamente as inclinações de Tafel. De fato, os valores de inclinação de Tafel por definição nos diz “quão rápido a corrente aumenta em função do sobrepotencial (η)”. Nesse sentido, uma menor inclinação de Tafel indica que a densidade de corrente pode aumentar mais rapidamente com pequenas variações de sobrepotencial (isto é, velocidade de reação mais rápida), o que implica uma boa cinética eletrocatalítica. Além disso, a inclinação de Tafel fornece informações valiosas em relação ao mecanismo da reação, especialmente para elucidar a etapa determinante. Isso pode ser muito útil para entender a interação fundamental entre eletrocatalisador e reagente.

Como detalhado no trabalho de Suen e colaboradores[96], em uma reação de transferência de um único elétron, geralmente obtém-se uma inclinação de Tafel com um valor de $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, onde a etapa determinante no sistema eletroquímico é controlada pela transferência desse único elétron. Em uma variedade de sistemas eletroquímicos, a situação é muito mais complexa e os sistemas eletroquímicos geralmente consistem em uma série de etapas de reações consecutivas. Estas etapas podem ser etapas de transferência de elétrons ou etapas químicas tais como reações de associação ou dissociação. Se a etapa determinante da velocidade for uma reação química após a reação de transferência de um elétron, a tangente de Tafel se torna igual a $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Em alguns sistemas, como OER (um sistema de transferência de quatro elétrons), se a etapa determinante da velocidade for a terceira etapa de transferência de elétrons, isto pode resultar em uma tangente de Tafel de até $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$.

No contexto dos resultados desta tese, curiosamente, a incorporação de rGO gerando os materiais nanocompósitos com $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, induziu tangentes de Tafel relativamente maiores, quando comparados com as NPs puras. Como mostrado na **Figura 78**, as NPs de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ apresentaram tangentes de Tafel na faixa de $120\text{-}130 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, comparado com $170\text{-}220 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ do $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$ e $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$. No entanto, a incorporação de FeOCPc reverteu parcialmente essa tendência negativa e as tangentes diminuíram para $140\text{-}150 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ no $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ e $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$, como confirmado pelos resultados de LSV (**Figura 78**). A tangente de Tafel de $140 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ determinada para $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ também indica que a etapa determinante da velocidade do processo OER é a adsorção de OH^- na superfície do catalisador, em vez da difusão de íons hidróxido para a superfície do eletrodo [42].

Figura 78. Gráficos de Tafel correspondentes (mesma cor) dos materiais precursores e seus respectivos nanocompósitos α -Ni@rGO-K, α -Ni@rGO-Na, α -NiFeOCPc@rGO-K, e α -NiFeOCPc@rGO-Na.

O efeito prejudicial da rGO na condutividade de nanocompósitos binários provavelmente foi induzido pelo fato de sua estrutura relativamente grande, hidrofóbica e de baixa permeabilidade estar inibindo a difusão eletrolítica em nível microscópico, fundamental para o processo eletroquímico e condutividade de NPs de hidróxido de níquel pelo mecanismo de hopping (saltos). No entanto, são notáveis os efeitos sinérgicos na atividade eletrocatalítica para OER, como indicado pelo deslocamento do sobrepotencial de cerca de 1,6 para 1,5 V vs RHE, provavelmente associado à formação de sítios ativos mais eficientes resultantes da interação de α -Ni(OH)₂, rGO e FeOCPc nos nanocompósitos ternários.

Neste ponto, é importante ressaltar que os K-derivados sempre exibiram propriedades eletrocatalíticas muito melhores do que os respectivos análogos de Na-derivados (**Figura 77**), indicando a relevância do tamanho das NPs de α -Ni(OH)₂ e da estrutura cristalina nas propriedades eletrocatalíticas. A maior reatividade dos compósitos α -Ni(OH)₂-K pode estar relacionada ao maior grau de cristalinidade e maior espaçamento entre as folhas de rGO empilhadas (até 12 nm), favorecendo a difusão/transporte de ânions hidróxidos e cátions

alcalinos, assegurando maiores concentrações de reagentes nos sítios ativos durante o processo eletroquímico.

Figura 79. Curvas de polarização LSV obtidas em $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, após 70 a 200 ciclos de CV, em solução de KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, para os nanocompósitos $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ preparados por adição de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de FeOCPc a 15 mL da suspensão de $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$. O eletrodo de trabalho foi submetido a rotação constante de 1600 rpm para remover as bolhas de O_2 geradas.

Nesse sentido, um estudo cuidadoso foi realizado para avaliar a influência das quantidades relativas de FeOCPc sobre a atividade eletrocatalítica do nanocompósito ternário $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ para OER. Bons resultados foram obtidos com uma proporção de 0,5:15, mas o melhor desempenho foi alcançado quando 1,0 mL do complexo macrocíclico ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) foi adicionado a 15 mL de suspensão de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@rGO-K}$ (FeOCPc/rGO 1:15); em seguida, diminuindo acentuadamente quando maiores quantidades do macrocíclico foram incorporadas (**Figura 79**). O aumento do sobrepotencial e a diminuição da corrente eletrocatalítica dos nanocompósitos contendo maiores quantidades de FeOCPc entre as folhas de rGO, provavelmente podem ser associados à difusão do eletrólito no nível microscópico, particularmente dos íons OH^- , dificultados pela repulsão eletrostática por esse macrocíclico altamente carregado negativamente. No entanto, quantidades muito menores do que as ótimas não são tão eficazes, sugerindo fortemente um efeito eletrocatalítico sinérgico, uma vez que o

número de sítios ativos diminui quando a proporção de FeOCPc/rGO diminui de 1:15 para 0,5:15 v/v.

Um comportamento consistente com as observações anteriores também foi obtido por EIS, como mostrado nas Figuras 7A-7B, onde os diagramas de Nyquist e espectros de Bode fase de eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (0,5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) e α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15) são apresentados. Um arco relativamente grande é facilmente perceptível nos gráficos de Nyquist, mas uma análise mais detalhada revelou a presença de dois processos ativados (**Figura 80A**). O arco nas frequências mais altas (baixa impedância) foi atribuído ao processo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), enquanto o segundo nas frequências mais baixas foi atribuído à oxidação da água a oxigênio molecular (**Figura 80B**). Além disso, uma linha reta a 45° entre esses dois arcos, característica do processo de difusão, foi atribuída ao transporte de carga através dos materiais eletroativos. Os processos em altas e baixas frequências apareceram no gráfico de Bode fase na faixa de 10^3 - 10^4 Hz e 10^{-2} - 10^2 Hz, respectivamente (**Figura 80B**). É importante notar que as resistências mais baixas relacionadas ao processo de oxidação da água foram medidas para os materiais com menores quantidades de FeOCPc. Em geral, houve um aumento na resistência à medida que a quantidade do macrocíclico aumentou, como discutido acima e confirmado pelo aumento do arco correspondente nos espectros de Nyquist (**Figura 80A**). A menor resistência de transferência de carga foi medida para o composto α -NiFeOCPc-rGO-K 1:15, como pode ser confirmado na **Tabela 11**.

Figura 80. Dados de EIS para eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (0,5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) e α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15). (A) Gráficos de Nyquist e as respectivas curvas simuladas, (B) espectros de Bode fase em potencial DC de 1,525 V vs RHE e as respectivas curvas simuladas, e (C) o circuito equivalente usado nas simulações. As medidas do EIS foram obtidas aplicando-se uma perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz, após 200 ciclos de CV sucessivos na faixa de potencial de 1,025 a 1,625 V vs RHE, em KOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 11. Parâmetros de EIS do α -NiFeOCPc@rGO-K (0,5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) e α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15) determinados por simulação dos dados experimentais usando o circuito equivalente mostrado na **Figura 80C**. As medidas de EIS foram registradas aplicando-se perturbação AC ($\Delta E = 10$ mV) em um potencial DC de 1,525 V vs RHE, na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz, após 200 ciclos de CV sucessivos na faixa de potencial de 1,025 a 1,625 V vs RHE, em KOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Materiais	R_s (Ω)	R_{ct1} (Ω)	R_{ct2} (kΩ)
α -NiFeOCPc@rGO-K (0.5:15)	48,6	12,9	2,73
α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15)	54,6	16,3	1,01
α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15)	14,4	14,7	6,46
α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15)	20,8	15,4	10,4

Os espectros de impedância foram simulados usando o circuito equivalente mostrado na

Figura 80C e os parâmetros calculados estão listados na **Tabela 11**. A oxidação de α -Ni(OH)₂ a γ -NiOOH foi simulada por um resistor (R_1) e um capacitor (C_1) conectados em paralelo, representando a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada, respectivamente, enquanto R_2 e C_2 em paralelo representam a oxidação catalítica da água na superfície do eletrodo modificado. Finalmente, os parâmetros R_s e W estão respectivamente associados à resistência da célula em série e à resistência à difusão de elétrons através dos materiais nanocompósitos.

Finalmente, os experimentos de eletrólise (j - t) foram realizados em um potencial constante de 1,64 V *vs* RHE, empregando solução de KOH 1,0 mol·L⁻¹, para avaliar o desempenho eletrocatalítico e a robustez dos nanocompósitos ternários. Como mostrado na **Figura 81A**, a densidade de corrente dos eletrodos de GC modificado com α -NiFeOCPc@RGO-K foi mantida durante 8 horas de operação contínua, com apenas uma ligeira deterioração, indicando a elevada durabilidade dos nanocompósito ternário, como confirmado por LSV antes e depois do experimento de eletrólise (**Figura 81B**). De fato, não houve mudanças significativas ou oxidação das folhas de rGO no material compósito após a eletrólise como observado nos espectros globais da **Figura 82**, uma vez que as razões de C/O determinadas a partir daqueles espectros de XPS foram de 2,37 e 2,27, respectivamente, antes e após o experimento de eletrólise.

Em contraste, uma diminuição significativa da corrente foi observada após 3 horas para o eletrodo de GC modificado com α -NiFeOCPc@rGO-Na. Isso pode estar relacionado a uma conversão mais ou menos rápida de Ni(OH)₂-Na da fase alfa para a beta, como confirmado pelo deslocamento anódico e grande decréscimo da corrente de pico após 8 horas de eletrólise (**Figura 81C**).

Figura 81. (A) Densidade de corrente em função do tempo registrado durante a eletrólise (OER) usando eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) e α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) a um potencial constante de 1,64 V e 1,67 V vs RHE, respectivamente. LSVs de eletrodos de GC modificados com (B) α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) e (C) α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) em KOH 1,0 mol·L⁻¹, antes (linha preta) e depois (linha vermelha) de 8 horas de eletrólise contínua são também mostrados. O eletrodo de trabalho foi mantido sob rotação a 1600 rpm para remover as grandes quantidades de bolhas de O₂ geradas no processo, como mostrado na foto (D).

Além disso, uma fotografia digital (Figura 8D) tirada durante o processo de eletrólise mostra a formação vigorosa de bolhas na superfície, como esperado para a evolução de grandes quantidades de gás oxigênio. A durabilidade superior do eletrocatalisador em densidades de corrente relativamente altas indica sua potencialidade como uma nova plataforma para eletrodos para reação de evolução de oxigênio.

Figura 82. Espectros de XPS de eletrodos de GC modificados com α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) (A) antes (linha preta) e (B) após (linha vermelha) 8 horas de eletrólise contínua a 1,64 V vs RHE.

4.3.4. Conclusão Parcial

A estrutura e a morfologia dos compósitos ternários de α -NiFeOCPc@rGO foram investigadas por TEM, AFM, XRD, DLS, XPS e ICP-OES e as propriedades eletroquímicas avaliadas por medidas de CV, LSV e EIS. As NPs de α -Ni@rGO-K ($4,7 \pm 1,8$ nm) maiores e mais cristalinas e dos respectivos nanocompósitos com rGO e FeOCPc demonstraram possuir propriedades eletrocatalíticas superiores para OER quando comparados com os respectivos derivados de α -Ni(OH)₂-Na ($1,8 \pm 0,3$ nm), indicando a relevância do tamanho do nanocristal de α -Ni(OH)₂ na estrutura do nanocompósito e consequentemente nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas. Além disso, a maior atividade OER dos materiais compósitos foi originada dos efeitos sinérgicos resultantes da interação de α -Ni(OH)₂ com rGO e FeOCPc, uma vez que os materiais isolados, particularmente FeOCPc, possuem atividade muito menor que os respectivos materiais nanocompósitos ternários. De fato, o α -NiFeOCPc@rGO-K superou todas os demais, sendo capaz de sustentar uma corrente estável de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 8 h de eletrólise contínua a 1,64 V, em solução de KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.3. Sensor Amperométrico Baseado em α -NiCe(OH)₂

4.3.1. Preâmbulo

Corticosteróides são conhecidos por influenciar vários eventos bioquímicos e celulares no corpo, desempenhando papéis fundamentais na fisiologia humana. Por exemplo, a prednisona (**Figura 83**) é um corticosteróide sintético prontamente disponível como comprimidos, cápsulas, injeções, pomadas e cremes prescritos por médicos para o tratamento de uma grande variedade de doenças inflamatórias tais como asma, artrite reumatoide, algumas doenças renais incluindo a síndrome nefrótica, alergias e dor de cabeça. No entanto, a prednisona é apenas o precursor da espécie bioativa real a prednisolona, que é gerada no fígado por redução do grupo 11-oxo pela enzima 11-hidroxi-desidrogenase. Um dos aspectos mais conhecidos associados com a prednisolona é o seu uso não autorizado como agente anabólico para melhorar o desempenho atlético. Assim, o Comitê Olímpico Internacional e a Agência Internacional Antidoping têm proibido o uso de prednisolona por atletas participantes de jogos oficiais[283].

Figura 83. Representação da estrutura da prednisona (esquerda) e prednisolona (direita).

Considerando a alta relevância clínica e o uso abusivo conhecido, é importante desenvolver métodos analíticos mais baratos e mais sensíveis para monitorar a concentração de prednisona/prednisolona em fluidos corporais, bem como em formulações farmacêuticas. Por exemplo, vários métodos baseados em cromatografia líquida (LC) e cromatografia líquida de

alta eficiência (HPLC)[284] foram desenvolvidos por associação com métodos convencionais de detecção, como LC-MS[283, 285-287], LC-UV[288] e LC-fluorescência[289]. A cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (GC-MS), cromatografia eletrocínica capilar micelar (MCEC)[290] e quimioluminescência associada a técnicas de injeção de fluxo [291] também foram utilizadas para essa finalidade. No entanto, todos estes métodos requerem procedimentos de preparação de amostras bastante laboriosos que geralmente exigem solvente(s) tóxico(s) e etapas de extração demoradas. Mazurek *et al* [292] descreveram um método para determinação quantitativa de prednisona em comprimidos por espectroscopia infravermelho no modo reflexão total atenuada e por espectroscopia Raman. No entanto, as medidas de espectroscopia FTIR-ATR têm de ser repetidas várias vezes para se obter dados suficientemente precisos. Há também relatos sobre a determinação de prednisona e prednisolona por métodos eletroquímicos como a polarografia [293, 294], mas as ondas são sobrepostas dificultando as análises. Mais recentemente, a determinação simultânea de ambos os analitos em fluidos corporais humanos e formulações farmacêuticas foi realizada com sucesso [295] por voltametria de onda quadrada usando eletrodos de grafite pirolítico (PGE) modificados com nanotubos de carbono de parede simples (SWNT). O eletrodo modificado apresentou intensos sinais de redução, mas somente em potenciais bastante negativos, respectivamente de -1,23 e -1,33 V *vs* Ag/AgCl (3,0 mol·L⁻¹ NaCl).

O uso de nanomateriais para preparação de eletrodos modificados para fins eletroanalíticos é uma tendência que vem ganhando impulso, pois novos materiais com excelente condutividade, estabilidade química e mecânica, elevada área superficial e propriedades eletrocatalíticas podem ser preparados sob medida, traduzindo-se em sensores eletroquímicos com resposta aprimorada, incluindo alta sensibilidade e seletividade.

Nessa área, o hidróxido de níquel é um material que tem sido explorado para análises amperométricas de compostos orgânicos e farmacêuticos[296], como ácido ascórbico [297],

ácido úrico [297], dopamina [218, 297], serotonina[218], hidralazina[192], acetilcisteína[191] e glicose [35, 298-300], que ganhou novas perspectivas quando projetado na forma de NPs, particularmente devido à possibilidade de estabilizá-las na fase alfa eletroquimicamente mais ativa e responsiva, inibindo sua conversão para a fase β -Ni(OH)₂ termodinamicamente mais estável [48, 49]. De fato, recentemente foi reportado a preparação de materiais nanoestruturados à base de sais de hidróxidos duplos de níquel e cobalto, denominados de α -Ni_xCo_y(OH)_{2x+3y} (onde $x + y = 1$), com maior estabilidade e propriedades eletroquímicas melhoradas[238, 239], bem como seu uso para preparação de eletrodos modificados com melhor desempenho para oxidação e quantificação de isoniazida por voltametria cíclica e amperometria [296].

Considerando que o Ce^{4+} é um catalisador bem conhecido para reações de oxidação, bem como potencial candidato como agente estabilizador quando substituindo isomorficamente sítios de Ni^{2+} na fase cristalina alfa do hidróxido de níquel, decidiu-se gerar um material de hidróxido duplo lamelar (LDH, do inglês Layered Double Hydroxide) que pode ser ativado eletroquimicamente gerando $\text{Ni}^{3+}(\text{OOH})$ e espécies de Ce^{4+} , abrangendo assim os efeitos catalíticos sinérgicos para a oxidação de peróxido de hidrogênio e moléculas orgânicas. De fato, o CeO_2 nanoestruturado tem atraído muita atenção para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos e biossensores devido à sua biocompatibilidade, alta estabilidade química e excelente condutividade elétrica[301-303]. Yagati et al. relataram um biossensor enzimático para H_2O_2 baseado em filmes de CeO_2 nanoestruturados depositados em eletrodos de ITO[304]. Jha e colaboradores prepararam um sensor eletroquímico não-enzimático para H_2O_2 baseado em um compósito 3D contendo CeO_2 sobre um xerogel poroso de óxido de grafeno reduzido (CeO_2/rGO 3D). Mais recentemente, nanoplacas de CeO_2 foram ligadas à superfície de nanofolhas de β -Ni(OH)₂ gerando um compósito que se auto montou *in situ* resultando em estruturas hierárquicas tridimensionais adequadas para a preparação de sensores não enzimáticos de H_2O_2 [301].

Assim, nesse tópico da tese é descrito um material nanoestruturado exibindo estabilidade aumentada e atividade eletrocatalítica para reações de oxidação, graças à incorporação de íons Ce^{3+} na matriz de hidróxido de níquel (estratégia de estabilização pela incorporação de cátions), como demonstrado pela alta sensibilidade e ampla faixa dinâmica para quantificação amperométrica de prednisona em produtos farmacêuticos. O novo nanomaterial foi cuidadosamente caracterizado por métodos espectroscópicos e eletroquímicos, incluindo espectroscopia de impedância, imagem por microscopia eletrônica de transmissão convencional (TEM) e por varredura (STEM).

4.4.2. Materiais e Métodos

4.4.2.1. Sínteses

Todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e utilizados como recebidos. Glicerina anidra, álcool isopropílico e hidróxido de potássio foram adquiridos da Synth Brasil. Acetato de níquel(II) tetrahidratado e acetato de cério(III) tetrahidratado foram adquiridos da Sigma-Aldrich, e o álcool n-butílico adquirido da Vetec.

Suspensões de nanopartículas de hidróxido de níquel puro e hidróxido duplo lamelar (LDH) de níquel e cério foram preparadas e estabilizadas na fase cristalina alfa, reagindo-se 4,8 mmol dos acetatos metálicos, dissolvidos em 25 mL de glicerina, com quantidade estequiométrica de KOH em solução de n-butanol, à temperatura ambiente, de acordo com um procedimento previamente descrito. A suspensão contendo apenas as NPs de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ foram preparadas com 100% em mol de acetato de Ni^{2+} , enquanto o sol de $\alpha\text{-Ni}_x\text{Ce}_y\text{-LDH}$, onde $x = 0,8$ e $y = 0,2$, denominado de $\alpha\text{-NiCe}$, foi preparado empregando-se 80% em mol de acetato de Ni^{2+} e 20% em mol de acetato de Ce^{3+} em glicerina. O $\text{Ce}(\text{OH})_3$ foi preparado de maneira similar apenas substituindo 100% do acetato de níquel(II) pelo acetato de cério(III).

4.4.2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por XRD em um equipamento Bruker D8 Phaser com uma fonte Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), contendo uma tela para barrar os raios-X espalhados pelo ar e evitar espalhamento difuso em baixos ângulos. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 5 a 70° e 3 a 20° . A concentração de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCe}$ no sol foi determinada por TXRF usando um equipamento Bruker PICOFOX S2.

As análises químicas de superfície das NPs foram realizadas por XPS utilizando um espectrômetro de fotoelétrons de raio-X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, Reino Unido), equipado com um analisador de elétrons hemisférico e uma fonte monocromática microfocada de Al K α , com resolução de $0,1 \text{ eV}$. Os espectros globais (survey) e de alta resolução para os íons de níquel e cério foram adquiridos usando um tamanho de ponto de 400 mm e energia de 200 e 50 eV , respectivamente. Os dados foram analisados usando o software Thermo Advantage (Versão 5.921). Os resultados de XPS apresentados neste trabalho correspondem a uma média de pelo menos três medições independentes realizadas em diferentes regiões de cada amostra.

As imagens de TEM e STEM dos nanomateriais foram obtidas em equipamento JEOL JEM-2100 FEG, com tensão de aceleração de 200 kV , do LNNano. Vale destacar que para evitar o processo de agregação das NPs pelo processo de lavagem para retirada do excesso de glicerol, preparou-se nanocompósitos de NPs de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-NiCe}$ ancoradas sobre nanofolhas de GO, de modo análogo aos obtidos nos trabalhos discutidos anteriormente. Tendo em mãos os nanocompósitos $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{@GO}$ e $\alpha\text{-NiCe@GO}$, realizou-se o processo de lavagem com água DI, de modo a manter as partículas isoladas sobre o substrato GO. As amostras foram preparadas em grades de cobre recobertas com um filme de carbono (Lacey carbon, Ted Pella, Prod. No. 01895) pela dispersão de 3 mL de suspensões dos nanocompósitos

diluídas em água DI. Dessa forma confirmou-se uma metodologia importante para caracterização de NPs de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtidas pelo método sol-gel por TEM/STEM.

Espectros infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bruker ALPHA FTIR usando amostras dispersas em pastilhas de KBr. Os espectros Raman foram registrados em um microscópio confocal WITEC Alpha 300R equipado com um laser de íon Ar ($\lambda = 488$ nm, potência = $0,06 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), usando uma objetiva de 20x (NA 0,25), grade de 600 linhas e tempo de integração de 60s. Raios cósmicos foram filtrados e a linha de base subtraída de cada espectro original. Os espectros de absorção UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro com detector de matriz de diodos Hewlett Packard modelo 8453A, na faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo de 10,0 mm.

Estudos de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS) foram realizadas em um instrumento CTO-20A Shimadzu/Amazon Speed ETD, equipado com uma coluna de fase reversa Phenomenex Luna® C-18 de 5 μm (250 X 4,6 mm), a 40 °C. As amostras foram eluídas com ácido fórmico 0,1% v/v, em fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em uma mistura de acetonitrila/água com 30% (18 min), 60% (55 min) e 100% (60 min), tendo água como fase móvel. O detector UV-vis foi ajustado para operar em 240 nm e o detector MS em modo positivo.

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT30) na janela de potencial de 0 a +0,60 V, usando um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($E = +0,222 \text{ V vs EPH}$) e um placa de platina de platina como eletrodo auxiliar. O eletrólito utilizado foi KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os estudos de EIS foram conduzidos utilizando-se um sistema convencional de três eletrodos, constituído por um eletrodo de FTO modificado (eletrodo de trabalho), um eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E = +0,222 \text{ V vs EPH}$) e um eletrodo auxiliar de

placa de platina. Estes estudos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT30) em potencial DC de 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 V, sobrepondo uma perturbação AC na faixa de frequência de 0,1 a 10^6 Hz e amplitude de 10 mV.

As medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N e uma célula de três eletrodos constituída por quatro placas de acrílico montadas com parafusos e porcas, conforme ilustrado na **Figura 84**. Uma delas (D) tem um tubo cilíndrico como reservatório de solução ligado a um eletrodo de trabalho de FTO modificado (A) através de um orifício de 3 mm na placa (E). O filme polimérico (F) foi utilizado para evitar vazamento da solução e definir uma área geométrica do eletrodo exposta ao eletrodo ($0,0707 \text{ cm}^2$). A placa (H) foi utilizada para aumentar a robustez da célula. Além disso, adicionou-se os eletrodos de referência Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$) (C) e o eletrodo auxiliar de fio de platina (B) dentro do reservatório da solução.

Figura 84. Diagrama esquemático da célula de três eletrodos utilizada nas medições amperométricas: (A) Eletrodo de trabalho (FTO modificado), (B) eletrodo auxiliar, (C) eletrodo de referência, (D) placa acrílica com reservatório de solução, (E) placa acrílica com uma abertura, (F) uma película de polímero com uma abertura de 3 mm de diâmetro que define a área do eletrodo ($0,07 \text{ cm}^2$), (G) Placa acrílica com reentrância para eletrodo de trabalho, (H) placa acrílica, (I) parafusos e (J) porcas para montar a célula.

As análises por injeção em fluxo (FIA) foram realizadas em parceria com o Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (LAIA), utilizando um potenciostato/ galvanostato μ Autolab Tipo III e uma célula eletroquímica de três eletrodos constituída por um eletrodo de trabalho de FTO modificado com α -Ni(OH)₂ ou α -NiCe, um eletrodo auxiliar de tubo de aço e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 1,0 mol·L⁻¹), como mostrado na **Figura 85**.

Os eletrodos de vidro FTO modificados foram preparados definindo-se uma área geométrica de 1,0 cm² com fita adesiva. Os filmes foram obtidos pela adição de 25 μ L de uma suspensão do nanomaterial e submetido a rotação de 3000 rpm em um spin-coater, seguido pela remoção da fita e aquecimento em estufa a 240 °C por 30 min, para produzir filmes com aderência e mecanicamente estáveis. Eletrodos de FTO puros não mostraram resposta eletroquímica para a prednisona.

Figura 85. Fotografia da célula de análise amperométrica por injeção em fluxo montada. As partes principais indicadas são: a) eletrodo de trabalho de FTO (WE); b) eletrodo auxiliar (AE); c) eletrodo de referência (RE); e d) orifício para WE e filme polimérico com abertura que define a área geométrica do eletrodo de trabalho (0,35 cm²).

4.4.3. Resultados e Discussão

4.4.3.1. Caracterização Físico-química

Sóis concentrados de α -Ni(OH)₂ e α -Ni_{0,8}Ce_{0,2}-LDH foram preparados e a concentração de níquel e cério determinada por TXRF. A relação molar relativa de Ni:Ce para as NPs de α -Ni_{0,8}Ce_{0,2}-LDH (α -NiCe) sólidas foi de 81,4:18,6, em boa concordância com os valores esperados, enquanto a %m encontrada foi de 64,7:35,3 consistente com a maior massa atômica do Ce em comparação a do Ni.

A composição superficial das amostras de α -NiCe, α -Ni(OH)₂ e Ce(OH)₃ foi obtida por medidas de XPS (**Figura 86**). A percentagem atômica de cada elemento nesses materiais após lavagem com uma mistura 1:1 v/v de isopropanol/água está ilustrada na **Figura 86A**, onde a presença de carbono pode ser atribuída a moléculas de glicerina e íons acetato remanescentes no material. A razão atômica de Ni:Ce no α -NiCe foi de 4,13:1,00, semelhante à relação molar determinada por TXRF, revelando que a proporção de Ni:Ce na superfície é a mesma. Na verdade, devido ao tamanho nanométrico dos materiais (<10 nm), informações químicas composicionais confiáveis podem ser obtidas em profundidade na faixa de 10 nm (dependendo do equipamento). Logo, pode-se inferir que no caso daquelas NPs, a composição superficial é análoga a do interior, como confirmado pela boa relação entre as técnicas de XPS e TXRF.

Os espectros de alta resolução de Ni_{2p} do α -NiCe e α -Ni(OH)₂ (**Figura 86B**) estão em bom acordo com o espectro de referência de uma amostra padrão de Ni(OH)₂. No entanto, o pico de baixa intensidade detectado em 853 eV revela a presença de uma pequena quantidade de óxido de níquel (ver espectro de referência na **Figura 86B**), cuja quantidade diminuiu após o tratamento térmico a 240 °C, enquanto a concentração de Ce⁴⁺ aumentou proporcionalmente (uma comparação é mostrada para as NPs de α -NiCe) conforme discutido abaixo.

Figura 86. Comparação dos resultados de XPS do α -NiCe, α -Ni(OH)₂ e CeO₂/Ce(OH)₃. (A) % atômica determinada a partir dos espectros globais; (B) espectros de alta resolução Ni_{2p}; (C) espectros de alta resolução Ce_{3d} e (D) espectro do α -NiCe antes e após calcinação a 240 °C.

O método mais simples para atribuir os picos referente aos íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺ é comparando o conjunto completo de picos no espectro de alta resolução na região do Ce_{3d} com dados de referência (ver **Figura 86C**), uma vez que Ce³⁺ e Ce⁴⁺ exibem diferentes multipletos na faixa de 870 a 930 eV. Assim, foi demonstrado que a amostra de Ce(OH)₃ contém uma mistura de Ce³⁺ e Ce⁴⁺, indicando que Ce(OH)₃ e CeO₂ são formados simultaneamente na síntese, como confirmado por XRD. No entanto, as NPs de α -NiCe preparadas são essencialmente constituídas por Ce³⁺ uma vez que o pico em 917 eV (característica de Ce⁴⁺) está ausente nesse material. Curiosamente, as energias de ligação de Ni_{2p} e Ce_{3d} não foram deslocadas no hidróxido bimetalico, sugerindo que a estrutura eletrônica local do Ni e do Ce não foi afetada pela formação das NPs de LDH. Além disso, é importante notar que o aparecimento do pico em 917 eV concomitantemente com o desaparecimento do sinal em 853

Josué M. Gonçalves

Tese de doutorado

eV típico de NiO quando do tratamento térmico a 240 °C., sugere a oxidação de Ce(OH)₃ a CeO₂ (**Figura 86C-D**).

O XRD das NPs de Ni(OH)₂ em pó é típico do material na fase alfa pois exhibe picos de difração em $2\theta = 9,21^\circ$ (9,63 Å) e $18,93^\circ$ (4,75 Å) atribuídos aos planos de reflexão (003) e (006) desse material lamelar (**Figura 87A**). Os picos (101) e (110) de baixa intensidade associados aos comprimentos de ligação Ni-O também podem ser encontrados respectivamente em $2\theta = 34,17^\circ$ (2,74 Å) e $60,29^\circ$ (1,77 Å) (**Tabela 12**). A incorporação de íons Ce³⁺ deslocou a reflexão (003) para ângulos inferiores, de $2\theta = 9,21^\circ$ para $7,66^\circ$ (11,56 Å), consistente com uma maior distância de plano basal. Além disso, as proporções crescentes de cério nas nanopartículas diminuíram o grau de cristalinidade como confirmado pelo desaparecimento dos planos de reflexão (006), (101) e (110), provavelmente porque os íons Ce³⁺ com um raio duas vezes maior induz *stress* e desordem na estrutura turbostrática do alfa hidróxido de níquel.

Figura 87. Difratogramas de raios-X de pó das nanopartículas de α -Ni(OH)₂ e α -NiCe (insert: XRD na faixa de 3 a 20° com pico (003) bem definido, obtido com o acessório de dispersão de ar); e (B) difratograma de raios-X de pó do óxido/hidróxido de cério.

Tabela 12. Dados de XRD (ângulos dos planos de reflexão- 2θ e suas correspondentes distâncias interplanares) medidas para o α -Ni(OH)₂ puro e α -NiCe.

Amostra	20(003) - d(Å)	20(006) - d(Å)	20(101) - d(Å)	20(110) - d(Å)
α -Ni(OH) ₂	9,21° - 9,63 Å	18,93° - 4,75 Å	34,17° - 2,74 Å	60,29° - 1,77 Å
α -NiCe	7,66° - 11,56 Å	-	-	-

Por outro lado, não foi possível obter uma suspensão coloidal estável (sol) de NPs de hidróxido de cério puro, uma vez que um precipitado branco foi sempre formado após algumas horas. O padrão de XRD deste material foi consistente com a formação de CeO₂ (**Figura 87B**), onde os picos em $2\theta = 28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,1^\circ$ e $56,3^\circ$ podem ser atribuídos as reflexões nos planos (111), (200), (220) e (331) característicos da fase cúbica do CeO₂. É importante citar que os picos de difração atribuídos a fase Ce(OH)₃ podem estar presentes no difratograma da fase óxido, uma vez que a maioria dos picos de difração se encontram muito próximos, principalmente para estruturas na nanoescala onde a elevada quantidade de defeitos superficiais produz difratogramas com picos alargados. Outra justificativa para a não visualização de picos característicos do Ce(OH)₃ pode estar relacionado a formação de uma estrutura praticamente amorfa análoga ao α -NiCe.

As amostras de NPs de α -Ni(OH)₂ e α -NiCe foram analisadas por TEM, que foram convenientemente preparadas depositando-as sobre folhas de GO como explicado na seção experimental. O primeiro é constituído por NPs esféricas de cerca de 6 nm de diâmetro (**Figura 88A-B**), mas as NPs de LDH são significativamente menores, exibindo um diâmetro médio de aproximadamente 2,5 nm (**Figura 88C-D**). Isto pode ser uma consequência do stress e desordem estrutural causada pelo cátion Ce³⁺ muito maior, que pode melhorar o desempenho eletrocatalítico deste material em comparação com o hidróxido de níquel puro, não apenas como consequência da área de superfície aumentada, mas também devido a possibilidade de gerar *in situ* a espécie Ce⁴⁺ bastante ativa. A formação de NPs de hidróxido bimetálico foi confirmada

por STEM, uma vez que a imagem de campo claro (**Figura 88E**, elétrons transmitidos, BF) e de campo escuro (**Figura 88F**, imagens de campo escuro com elétrons espalhados em alto ângulo anular, HAADF) mostram que as NPs apresentam contraste bastante semelhante, indicando que não houve a segregação de Ni(OH)_2 ou Ce(OH)_3 .

Também foram obtidas por TEM/STEM informações que corroboram com os processos visualizados a olho nu. De fato, as imagens de TEM revelam que logo no início da síntese, há a formação de NPs de $\text{Ce(OH)}_3/\text{CeO}_2$ (**Figura 89A**), no entanto em poucas horas observou-se a formação de um precipitado, como confirmado pela presença de agregados grandes (**Figura 89B**). O $\alpha\text{-NiCe}$ também apresentou um processo de agregação, porém de forma lenta e formação de agregados menores, sendo possível ver mudanças significativas apenas após quatro semanas, como visualizados nas imagens de STEM no modo HAADF (**Figura 89** e **Figura A2**).

Figura 88. Imagens de TEM do α -Ni(OH)₂ (A-B) e α -NiCe (C-D) depositado em folhas de GO em diferentes magnificações, na faixa de 20.000x a 100.000x. (E-F) Imagens de STEM do α -NiCe sobre GO. A figura 79E mostra uma imagem de campo claro no modo STEM (usando elétrons transmitidos) mostrando NPs escuras de α -NiCe homogeneamente dispersas na superfície do GO, enquanto 79F mostra a mesma imagem de STEM no modo campo escuro, formada por elétrons difratados, onde as NPs de α -NiCe aparecem brancas.

Figura 89. Imagens de TEM para o $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{CeO}_2$ após a síntese: (A) 10 min e (B) 24 horas. Imagens de STEM para $\alpha\text{-NiCe}$ após quatro semana (C-D).

Informações cristalográficas foram obtidas por HRTEM, onde um espaçamento interplanar igual a $2,05 \text{ \AA}$ foi determinado para o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pela análise das franjas de interferência (**Figura 90A**). Este resultado contrasta com o esperado para o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($d = 7,5 \text{ \AA}$) e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($d = 4,6 \text{ \AA}$), mas está de acordo com o plano de reflexão (200) do $\text{NiO}[233]$ de estrutura cúbica de face centrada (cartão JCPDS nº 73-1523). Esse material é produzido por processos *in situ* de desidroxilação/desidratação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como consequência do aquecimento local causado pelo feixe de elétrons focado na amostra durante a geração de imagens de TEM e a baixa pressão dentro da câmara de análise. Analogamente, o $\alpha\text{-NiCe}$ apresentou franjas de interferência com distâncias igual a $0,18 \text{ \AA}$, que podem ser atribuídas ao plano de reflexão (220) do NiO (**Figura 90B**). Como esperado, o $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{CeO}_2$ apresentou

franjas de interferência que refletem a natureza cristalina do óxido, como indicado pela presença do plano (111) com distância de aproximadamente 0,32 Å (**Figura 90C-D**).

Figura 90. Imagens de HRTEM do α -Ni(OH)₂ (A), α -NiCe (B) e (C-D) Ce(OH)₃/CeO₂.

A possível interação e estabilidade do α -NiCe na presença de prednisona foi avaliada por FTIR e espectroscopia Raman, como mostrado na **Figura 91A**. O espectro FTIR da prednisona pura (linha preta) exibiu um pico largo em 3400 cm⁻¹ atribuído aos modos de estiramento O-H e vários picos finos na faixa de 3000 a 500 cm⁻¹ como esperado para uma molécula orgânica com grupos -OH. O conjunto de picos centrados em 2800 cm⁻¹ foi atribuído a modos de estiramento C-H alifáticos, os picos em 1709 e 1668 cm⁻¹ a modos de estiramento C=O, e em 1621 cm⁻¹ ao modo de estiramento C=C do cicloexadieno, enquanto que todos os picos abaixo de 1000 cm⁻¹ foram atribuídos a modos de deformação angular C-C-H. Em

contraste, o α -NiCe mostrou picos não bem resolvidos e seu espectro é dominado por um pico muito largo em 3500 cm^{-1} atribuído à água e moléculas de glicerina (linha vermelha). De fato, os picos podem ser essencialmente atribuídos aos modos de vibração desta molécula orgânica e os resultantes da sua decomposição, assim como moléculas de água adsorvidas e intercaladas, uma vez que o α -NiCe deve exibir picos IR apenas em números de onda inferiores (669 e 436 cm^{-1}), respectivamente atribuídas aos modos de estiramento no plano Ni-O e Ce-O e de deformação angular. Por conseguinte, os picos em 2917 e 2849 cm^{-1} foram respectivamente atribuídos a modos de estiramento simétricos e antissimétricos do metileno ($-\text{CH}_2$), enquanto os picos atribuídos aos modos de metileno acoplados e modos de deformação C-OH foram encontrados em 1450 cm^{-1} e de estiramento C-O em 1115 cm^{-1} , como esperado para a presença de glicerina no material. Finalmente, não foram encontradas diferenças significativas no espectro b e c da **Figura 91A**, indicando que a quantidade de prednisona adsorvida no α -NiCe é muito baixa, mas a espectroscopia Raman sugere claramente a presença de prednisona no material pela intensificação de poucas bandas típicas da prednisona pré-ressonantes com o laser incidente (488 nm). Os picos em 1607 cm^{-1} e 1658 cm^{-1} no espectro Raman da prednisona (**Figura 91B**) são seletivamente intensificados e atribuídos ao estiramento simétrico e antissimétrico de todos os seis átomos do sistema π , incluindo C=O e C=C, de modo que a sua presença no α -NiCe tratado é uma clara evidência de moléculas intercaladas ou adsorvidas. Assim, o aparecimento de novas bandas em 1081 e 1535 cm^{-1} é provavelmente resultante da interação da prednisona com NPs de α -NiCe.

Figura 91. Espectros (A) FTIR e (B) Raman de (a) prednisona (linha preta), (b) α -NiCe (linha vermelha) e (c) α -NiCe tratados com prednisona e copiosamente lavados com água (4x) para remover o excesso (linha azul). Note que os espectros FTIR b e c são quase idênticos, indicando uma interação muito pequena entre esses materiais.

Resultados semelhantes foram encontrados para α -Ni(OH)₂ onde o espectro de IR antes e depois do tratamento com prednisona eram quase indistinguíveis, mas uma intensa banda de fluorescência foi observada em 2250 cm⁻¹ no espectro Raman do material tratado (Figura 11C-11D).

Figura 92. Espectros (A) FTIR e (B) Raman usando laser de 488 nm do α -Ni(OH)₂ (a, linha preta) e α -Ni(OH)₂ tratados com prednisona e lavados com água (4x) para remover o excesso (b, linha vermelha). Os espectros quase idênticos em (A) indica uma interação muito fraca da prednisona com α -Ni(OH)₂.

4.4.3.2. Caracterização Eletroquímica

Os eletrodos de FTO modificados com α -Ni(OH)₂ e α -NiCe com área de 1 cm² foram tratados a 240 °C e submetidos a 2000 ciclos voltamétricos na faixa de 0,0 a 0,6 V. O potencial de pico de oxidação começou a se deslocar anodicamente e a intensidade das correntes de pico diminuiu mais ou menos rapidamente após 100 ciclos redox sucessivos (**Figura 93A**), indicando a conversão do material de eléctrodo de alfa para β -Ni(OH)₂. Em contraste, o hidróxido aditivado com cério exibiu uma corrente de pico anódica estável e quase nenhuma mudança em relação aos potenciais de pico, mesmo após 2000 ciclos redox, como esperado para um material de α -Ni(OH)₂ bastante estável (**Figura 93B**). Esta estabilidade aumentada, também foi observada para nanopartículas de de hidróxidos bimetálicos de níquel/cobalto (α -NiCo(OH)₂) [210, 238, 296]. Esse efeito benéfico deve ser uma consequência da desordem induzida pela presença de cátions de cério (IV/III) na estrutura do hidróxido de níquel.

Figura 93. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com (A) α -Ni(OH)₂ e (B) α -NiCe, em $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em solução de KOH 1,0 mol·L⁻¹.

As propriedades de transporte de carga de ambos os materiais foram comparadas por EIS, como mostrado nas **Figura 94A-D**, que mostra os diagramas de Nyquist e espectros de Bode fase para os eletrodos de FTO modificados com α -Ni(OH)₂ e α -NiCe na presença e

Josué M. Gonçalves

Tese de doutorado

ausência de prednisona, após 200 ciclos redox. Apenas um grande arco é visível à primeira vista, mas uma investigação mais detalhada revelou a presença de dois processos ativados. O arco de baixa impedância visualizado em altas frequências foi atribuído ao processo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), enquanto o segundo processo em frequências mais baixas foi atribuído à oxidação da água a oxigênio molecular (**Figura 94A** e C). Além disso, uma linha reta a 45° entre os dois arcos, característica do processo de difusão, foi atribuída à difusão de elétrons através do material eletroativo. O processo a altas e baixas frequências descrito acima pode ser visto no gráfico de Bode fase no intervalos de 10^1 - 10^4 Hz e 10^{-2} - 10^0 Hz (**Figura 94B** e D), respectivamente.

A adição de prednisona parece induzir pouco efeito sobre o comportamento eletroquímico do α - Ni(OH)_2 puro, levando ao aparecimento de um novo processo na faixa de 10^0 a 10^2 Hz, que se torna mais notável na inserção da **Figura 94A** e no gráfico de Bode fase (**Figura 94B**). Em contraste, a presença de um novo processo é mais evidente no eletrodo modificado com α - NiCe (**Figura 94C**), onde um grande pico apareceu em 10^2 Hz, sugerindo um material com atividade catalítica muito maior para a oxidação da prednisona, enquanto o ombro em torno de 1 Hz pode sugerir a presença de uma pequena quantidade de uma fase menos ativa como esperado para o elevado grau de desordem induzida pela presença de íons cério na estrutura (**Figura 94D**).

Figura 94. Dados de EIS do α -Ni(OH)₂ (A-B, preto) e α -NiCe (C-D, vermelho), em KOH 1,0 mol·L⁻¹ e potencial DC de 0,3 V; e espectros (E) Nyquist e (F) Bode fase em potencial DC de 0,5 V na presença e ausência de prednisona. Os dados de EIS foram obtidos após 200 ciclos sucessivos de CV, em velocidade de varredura de 0,1 V·s⁻¹, sobrepondo uma perturbação AC ($\Delta E=10$ mV) na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz.

A maior atividade eletrocatalítica do hidróxido duplo é ainda mais claramente evidenciada nos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica registrados a 0,5 V, na presença e ausência de prednisona (**Figura 94E e F**). Observe que o diâmetro do arco atribuído à oxidação da água diminuiu com a adição de prednisona tanto para α -Ni(OH)₂ como para α -NiCe. A maior condutividade associada a uma contribuição muito maior do processo eletrocatalítico, consequência da maior concentração relativa das espécies cataliticamente ativas do material no eletrodo, é responsável pelos gráficos de Nyquist e Bode fase dominados por esse processo. Diagramas de Nyquist caracterizados por pequenos arcos, isto é, com baixa resistência a transferência de carga na presença de prednisona (**Figura 94E**) indicam que a oxidação do fármaco é muito mais rápida do que a oxidação da água na superfície do eletrodo, como confirmado pelo deslocamento da banda no espectro de Bode fase para frequências mais elevadas (**Figura 94F**), sugerindo fortemente a formação de uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos a 0,5 V.

Os espectros de impedância foram simulados pelos circuitos equivalentes mostrados na **Figura 95**, e todos os parâmetros dos circuitos foram calculados e estão listados na **Tabela 13**. A oxidação de α -Ni(OH)₂ a γ -NiOOH foi simulada por um circuito em paralelo contendo os elementos R₁ e C₁, representando respectivamente a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica. O circuito paralelo contendo R₂ e C₂ foi atribuído à oxidação catalítica da água na superfície do eletrodo, promovendo a reação de evolução de oxigênio. O novo processo em 10⁰-10¹ Hz, observado para o eletrodo modificado com α -NiCe, foi modelado por um circuito em paralelo com os elementos R₃ e C₃. Finalmente, os parâmetros R_s e W foram associados respectivamente à resistência em série e à difusão de elétrons através do filme de nanopartículas.

Figura 95. Circuitos equivalentes de linha de transmissão utilizados para simular os dados de EIS do (A) α -Ni(OH)₂, α -NiCe e α -Ni(OH)₂ + Prednisona e (B) α -NiCe + Prednisona, num potencial DC aplicado de 0,3 V e potencial AC de 10 mV.

Tabela 13. Dados de EIS do α -Ni(OH)₂ e α -NiCe na presença e ausência de prednisona em potencial DC de 0,3 V e potencial AC de 10 mV.

Material	R_s (Ω)	R_{ct1} (Ω)	C_{dl1} (μF)	R_t (Ω)	R_{ct2} ($k\Omega$)	C_{dl2} (mF)	R_{ct3} ($k\Omega$)	C_{dl3} (μF)
α -Ni(OH) ₂	39,4	419,0	4,2	0,1	90,0	3,4	-	-
α -NiCe	47,8	60,8	3,7	0,01	100,0	18,6	-	-
α -Ni(OH) ₂ + Prednisona	37,9	661,0	5,5	0,4	52,6	1,3	-	-
α -NiCe + Prednisona	40,6	155,0	16,3	0,4	50,0	2,7	2,13	23,2

Por outro lado, o desaparecimento virtual do pequeno arco em altas frequências ($4,0 \times 10^2$ a $1,0 \times 10^3$ Hz) associado ao processo Ni(OH)₂/NiOOH e o deslocamento para frequências mais altas do processo associado a eletro-oxidação do fármaco (e da água) pelo hidróxido duplo (**Figura 94E e F**), também indicam o efeito positivo dos íons cério na condutividade deste material (os espectros de impedância da **Figura 94E e Figura 94F** foram simulados usando os circuitos equivalentes mostrados na **Figura 96** e os dados de EIS obtidos pela simulação encontram-se na **Tabela 14**). Em suma, o α -NiCe apresentou maior atividade eletrocatalítica do que o α -Ni(OH)₂ para reações de oxidação, motivando-nos a ir mais longe e testar os eletrodos modificados como sensores para determinação amperométrica da prednisona, bem

como identificar os produtos formados neste processo eletrocatalítico, conforme discutido abaixo.

Figura 96. Circuito equivalente de linha de transmissão utilizado para simular os dados do EIS do α -Ni(OH)₂, α -NiCe e α -Ni(OH)₂ + Prednisona e α -NiCe + Prednisona a um potencial DC aplicado de 0,5 V e potencial AC de 10 mV.

Tabela 14. Dados de EIS do α -Ni(OH)₂ e α -NiCe na ausência e presença de 80 μ M de prednisona em potencial DC de 0,5 V e potencial AC de 10 mV.

Material	R_s (Ω)	R_{ct2} (k Ω)	C_{dl2} (mF)
α -Ni(OH) ₂	41,9	2,40	1,41
α -NiCe	51,8	1,34	0,98
α -Ni(OH) ₂ + Prednisona	41,8	1,23	1,49
α -NiCe + Prednisona	44,7	0,89	0,97

Para determinar os produtos de oxidação da prednisona, 10 mL de solução de NaOH 1,0 mol·L⁻¹ foram desoxigenados por borbulhamento de N₂ gasoso em um banho de ultrassom durante 10 min, e depois foram adicionados 2 mg de prednisona. A análise por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS) realizada logo após mostrou apenas o sinal de prednisona (m/z 359,18; Tempo de Retenção (TR) 27,7 min). No entanto, a análise de LC-MS realizada após o contato com o ar (30 minutos) indicou que mais de 98% da prednisona foi oxidada para os produtos A e B (TR 24,4 e 25,1 min), ambos com m/z 375,2 (**Figura 97** e **Figura A3**). Isso indica uma hidroxilação oxidativa bastante rápida por O₂ do ar, muito provavelmente em carbono alílico, mesmo na ausência de catalisador. Esta solução foi eletrolisada a um potencial fixo de 0,5 V (vs. Ag/AgCl em 3,0 mol·L⁻¹ KCl) durante 5 h, utilizando um eletrodo de FTO modificado com α -NiCe, enquanto se monitorava a corrente. A análise de LC-MS da solução final indicou um novo produto C com m/z 299,2 (TR 31,7

minutos) formado por clivagem oxidativa do grupo alquil lateral, catalisada por α -NiCe, como mostrado na **Figura 97**.

Figura 97. Cromatograma líquido da solução gerada por eletrólise de 2 mg de prednisona em 10 mL de solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, a um potencial fixo de 0,5 V (vs. Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 mol·L⁻¹) durante 5 horas, usando um eletrodo de FTO modificado com α -NiCe. O esquema reacional e as estruturas das espécies correspondentes aos picos A, B e C foram também incluídas.

Finalmente, para melhor evidenciar a estabilidade e reprodutibilidade desses materiais para aplicação em sensores, foram realizadas medições baseadas na adição sucessiva de uma solução padronizada de prednisona em 5,0 mL de KOH 1,0 mol·L⁻¹, mantendo-se o potencial do eletrodo em 0,5 V, a fim de monitorar o desempenho do eletrodo em tempo real, como mostrado na **Figura 98A**. O eletrodo de FTO sem modificação não respondeu a adição de prednisona, como indicado pela linha azul horizontal, enquanto que uma corrente anódica significativa foi observada quando o eletrodo foi modificado com α -Ni(OH)₂ e a concentração de prednisona aumentada de 0 para 76,9 μ mol·L⁻¹. Como esperado, observou-se uma intensificação relativamente maior na resposta do eletrodo quando se usou o eletrodo de FTO modificado com NPs de α -NiCe, gerando uma resposta com formato análogo a uma escada, ou seja, um amperograma típico dessa técnica.

Figura 98. A) Resposta amperométrica obtida em 0,5 V por injeção sucessiva de uma solução padrão 8,0 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de prednisona com concentração crescente de 0,0 a 76,9 $\mu mol \cdot L^{-1}$ em 5,0 mL de KOH 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ usando eletrodo de FTO (linha azul), eletrodo de FTO modificado com α -Ni(OH)₂ (linha preta) e modificado com α -NiCe (linha vermelha). B) Gráfico de corrente vs. concentração de prednisona. C) FIAGRAMAS registrados em injeções sucessivas de 4, 6, 8 e 10 μM de solução de prednisona em solução de KOH 1,0 $mol \cdot L^{-1}$; e D) Gráfico de corrente vs. concentração de prednisona, na faixa de 4 a 10 μM .

A sensibilidade dos eletrodos modificados pode ser comparada mais precisamente no gráfico da corrente em função da concentração de prednisona, como mostrado na **Figura 98B**. Respostas lineares foram encontradas para ambos os eletrodos modificados até 76,9 $\mu mol \cdot L^{-1}$, mas α -NiCe mostrou uma sensibilidade cerca de uma ordem de magnitude maior ($3,92 \times 10^{-2} A \cdot mol^{-1} \cdot L$) do que α -Ni(OH)₂ ($4,35 \times 10^{-3} A \cdot mol^{-1} \cdot L$), que se refletiu num limite de detecção tão baixo quanto $4,8 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ de acordo com a equação $LOD = 3SD/m$.

Foram anteriormente descritos o uso de eletrodos de grafite pirolítico modificados com materiais de carbono como o fulereno (C60)[180] e nanotubos de carbono de parede única (SWCNT)[295] como sensores de prednisona por voltametria de onda quadrada (SWV). Em

contraste com o presente trabalho, Goyal *et al* utilizaram a reação de redução da prednisona à prednisolona para gerar o sinal, em vez da sua reação de oxidação. Um intervalo dinâmico de 0,5 a 40 e 0,5 a 60 μM foi conseguido utilizando respectivamente C60 e SWCNT aplicando-se um potencial de -1,4 V, em comparação com 0,0 a 80 μM realizado com α -NiCe a 0,5 V neste trabalho (**Tabela 15**). Os eletrodos modificados com fulereno proporcionaram um limite de detecção semelhante (LOD) de $4,8 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como esperado para materiais com área de superfície elevada, mas aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que aquela que atingiu o eletrodo modificado com SWCNT que exibiu uma área de superfície muito maior para reações de transferência eletrônica. Aqui é importante mencionar que nossas medições foram feitas não por uma técnica de pulso como SWV, mas por amperometria convencional enquanto se aumentava a concentração do analito. De fato, quando o mesmo eletrodo de α -NiCe foi montado em uma configuração de análise por FIA mais sensível (**Figura 98C**), foram obtidos sinais nítidos e reproduzíveis, exibindo uma relação sinal-ruído muito maior. Provavelmente, isso é consequência do nível de ruído muito menor e do aumento do sinal diferencial associado às condições hidrodinâmicas, aumentando assim a sensibilidade e diminuindo o LOD em uma ordem de magnitude para $8,4 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 98D**).

Tabela 15. Parâmetros eletroanalíticos mostrando o desempenho analítico de eletrodos modificados para determinação amperométrica de prednisona.

Eletrodo Modificado	Técnica	E_p (V vs Ag/AgCl (3,0 mol·L ⁻¹ NaCl or KCl*))	Faixa Linear (x 10 ⁻⁶ mol·L ⁻¹)	LOD (x 10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹)	Referência
Fulereo-C ₆₀ -modificado EPPGE	SWV	-1,467	0,5-40	4,8	[180]
SWNT modificado EPPGE	SWV	-1,338	0,5-60	0,45	[295]
α -NiCe	Amp	0,5*	0,0-76,9	3,8	Neste Trabalho

* Eletrodo de referência preparado em KCl 3,0 mol·L⁻¹.

4.4.4. Conclusão Parcial

Nanopartículas de hidróxido duplo de α -NiCe foram preparadas e caracterizadas, e avaliada a sua potencialidade como material ativo de sensor para determinação amperométrica de prednisona. Constatou-se que o Ce^{3+} foi incorporado na estrutura do α -Ni(OH)₂ aumentando o espaço interlamelar e induzindo uma forte estabilização do material nessa fase cristalina, enquanto o tamanho das NPs e a resistência elétrica do material nanoestruturado foi reduzido. Além disso, pode ser oxidado para Ce^{4+} , aumentando a atividade eletrocatalítica e a sensibilidade do hidróxido de níquel como material para sensor amperométrico. Esta propriedade foi revelada por EIS, que mostrou uma elevada sensibilidade dos eletrodos modificados como sensores de prednisona, tal como determinado a partir do gráfico de corrente *versus* concentração. De fato, um aumento de cerca de uma ordem de magnitude na sensibilidade foi alcançado com α -NiCe em comparação com α -Ni(OH)₂ puras, e LOD equivalente ao obtido anteriormente com eletrodos de EPPGE modificado com fulereno usando a técnica de SWV mais sensível quando comparada com medidas amperométrica convencionais. Em resumo, a incorporação de 20% em mols de íons Ce^{3+} em NPs de Ni(OH)₂ aumentou enormemente a estabilidade deste material na fase alfa, conferindo melhores propriedades eletrocatalíticas responsáveis pela rápida oxidação da prednisona em eletrodos de FTO modificados com NPs de α -NiCe, permitindo a preparação de sensores amperométricos com sensibilidade de até $2,5 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e LOD tão baixos quanto $8,4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ por FIA, na faixa dinâmica de 0,0 até 76,9 μM , operando num potencial de trabalho de +0,5 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

5. Conclusões Finais

Foram desenvolvidos e avaliados os efeitos sinérgicos de vários nanomateriais eletroativos a base de hidróxido de níquel estabilizados estrategicamente por incorporação de cátions, intercalação de ânions e/ou formação de compósitos, com potencial aplicação nas mais essenciais e urgentes áreas de atuação científica e tecnológicas, como por exemplo na conversão e armazenamento de energia. Além disso, o desenvolvimento de sensores de alta sensibilidade e seletividade são de fundamental importância, como no caso da detecção e quantificação de drogas proibidas pelo Comitê Olímpico Internacional (COI).

Visando obter materiais alternativos para baterias que possam competir com as baterias de lítio, foram desenvolvidos nanocompósitos baseados em α -Ni(OH)₂ e GO denominados α -Ni(OH)₂@GO. Esses compósitos exibiram elevadas capacidades de carga específica em densidades de corrente de até 100 A·g⁻¹, além de boa estabilidade mesmo após 500 ciclos redox, em contraste com as NPs de α -Ni(OH)₂ puras termodinamicamente instáveis. Esse resultado inesperado foi atribuído à interação sinérgica muito mais forte de NPs de α -Ni(OH)₂ com a superfície do GO gerando nanocompósitos em que cada folha é coberta com o nanomaterial eletroquimicamente ativo, como revelado por TEM, XRD, FTIR, EDS e microscopia Raman confocal.

Ainda para o armazenamento de energia, analogamente foram preparados nanopartículas de DHS de α -NiCo(OH)₂ e o correspondente nanocompósito α -NiCo(OH)₂@rGO, caracterizados por nanofolhas de rGO decoradas com NPs de α -NiCo(OH)₂, que exibiram alta capacidade de carga em elevadas densidades de corrente, capacidade de retenção de carga superior a 96% (de 35 a 100 A·g⁻¹) e estabilidade para suportar mais de 5000 ciclos de carga/descarga galvanostática sem alterações significativas nas propriedades eletroquímicas, com potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de alto

desempenho, como por exemplo, os supercapacitores híbridos. A estrutura e a morfologia do material foram reveladas por TEM, XRD, FTIR e Raman confocal, e as propriedades eletroquímicas caracterizadas por medidas CV, EIS e GCD para determinação da capacidade de carga, resistência interna e retenção de carga.

No campo da conversão de energia, um dos principais desafios concentra-se no desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e robustos para oxidação da água, especificamente para impulsionar a cinética intrinsecamente lenta da OER, que envolve etapas de transferência de elétrons acopladas a prótons[196]. Para isso, foram preparados nanocompósitos ternários baseados em NPs de α -Ni(OH)₂ de diferentes tamanhos, FeOCPc e rGO (α -NiFeOCPc@rGO), cuja estrutura e a morfologia foram investigadas por TEM, AFM, XRD, DLS, XPS e ICP-OES e as propriedades eletroquímicas avaliadas por medidas de CV, LSV e EIS. As nanopartículas de α -Ni@rGO-K ($4,7 \pm 1,8$ nm) maiores e mais cristalinas e seus respectivos nanocompósitos com rGO e FeOCPc demonstraram possuir propriedades eletrocatalíticas superiores para a OER quando comparados com os respectivos derivados de α -Ni(OH)₂-Na ($1,8 \pm 0,3$ nm), indicando a relevância do tamanho do nanocristal de α -Ni(OH)₂ na estrutura do nanocompósito e consequentemente nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas. Além disso, a maior atividade OER dos materiais compósitos foi originada dos efeitos sinérgicos resultantes da interação das NPs de α -Ni(OH)₂ com rGO e FeOCPc, uma vez que os materiais isolados, particularmente FeOCPc, possuem atividade muito menor que os respectivos materiais nanocompósitos ternários. De fato, o α -NiFeOCPc@rGO-K superou todos os demais, sendo capaz de sustentar uma corrente estável de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 8 h de eletrólise contínua a 1,64 V, em solução de KOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Finalmente, trabalhando com a versatilidade do α -Ni(OH)₂ e derivados, NPs de LDH de níquel e cério (α -NiCe) foram preparadas e caracterizadas, e avaliada a sua potencialidade como material ativo de sensores para determinação amperométrica de prednisona. Em resumo, a

Josué M. Gonçalves

estratégia de incorporação de 20% em mols de íons Ce(III) em nanopartículas de α -Ni(OH)₂ aumentou enormemente a estabilidade deste material na fase alfa, conferindo melhores propriedades eletrocatalíticas responsáveis pela rápida oxidação da prednisona em eletrodos de FTO modificados com NPs de α -NiCe, permitindo a preparação de sensores amperométricos com sensibilidade de até $2,5 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e LOD tão baixos quanto $8,4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ obtido por FIA, na faixa dinâmica de 0,0 até 76,9 μM , num potencial de trabalho de +0,5V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

6. Perspectivas Futuras

Baseados nas caracterizações eletroquímicas que revelaram nanocompósitos para supercapacitores híbridos com elevadas capacidades de carga específica em altas densidades de corrente e a necessidade de obtenção de materiais alternativos às tecnologias baseadas em lítio, realizar experimentos em célula completa, isto é, montar o dispositivo protótipo será de fundamental importância para facilitar o licenciamento do pedido de patente depositado (USP, BR 10 2016 011858 1 [305]). Além disso, esforços contínuos de pesquisa são necessários para permitir que estes e novos materiais bidimensionais de elevadas áreas superficiais (como por exemplo, MXenes[109, 110], MOFs[199, 306] e COFs[307, 308]) atendam às crescentes demandas de energia. Complementarmente, é essencial melhorar os parâmetros de síntese e as propriedades dos materiais para uma exploração completa da capacidade dos ECs.

Com relação aos materiais eletrocatalíticos para OER, deve-se testar hidróxidos bi e trimetálicos, assim como outras ftalocianinas e seus compósitos com grafeno, visando obter maior atividade eletrocatalítica, robustez e menor sobrepotencial. De fato, os hidróxidos bi e trimetálicos estão sendo amplamente estudados e provaram estar entre os eletrocatalisadores de OER mais ativos em soluções alcalinas, competindo e, em muitos casos, superando os óxidos de última geração[309]. No entanto, existem evidências inegáveis de transformações estruturais induzidas *in operando* em elevado potencial anódico, que resulta na perda de atividade[255]. Nesse sentido, os trabalhos futuros devem abordar os aspectos fundamentais que são controversos e ainda permanecem em aberto, como por exemplo, a determinação clara dos sítios cataliticamente ativos, permitindo uma estimativa mais precisa da atividade intrínseca. Outros desafios incluem a elucidação da dependência do estado de oxidação dos sítios ativos em diferentes teores dos cátions metálicos nos hidróxidos bi e trimetálicos e finalmente, o estabelecimento de testes de estabilidade a longo prazo em combinação com uma análise

detalhada dos mecanismos de desativação, visando a aplicação em sistemas de eletrolisadores industriais[255].

No campo dos sensores eletroquímicos, a aplicação de hidróxidos bi e trimetálicos contendo níquel e seus compósitos com grafeno, ainda foram pouco explorados, assim, é preciso testar novas nanopartículas/nanocompósitos e desenvolver dispositivos analíticos para a análise de drogas proibidas pelo COI e drogas de interesse clínico de modo geral. Para isso, as propriedades físicas e/ou químicas destes materiais ainda precisam ser melhor esclarecidas, de modo a compreender as respostas obtidas e projetar melhores estratégias de detecção. Além disso, os sensores eletroquímicos desenvolvidos precisam ser integrados em dispositivos *in situ* para testar seu desempenho na detecção de sistemas mais complexos, como em amostras reais.

Enfim, buscar o desenvolvimento de novas baterias, supercapacitores híbrido, eletrocatalisadores e sensores, ao meu ver, está voltado as mais estratégicas e urgentes áreas de atuação na sociedade moderna, sendo necessários e de grande relevância nos campos da conversão e armazenamento de energia, assim como em análises médicas e clínicas.

7. Referências Bibliográficas

- [1] R.P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, **Engineering and Science**, 23 (1960) 22.
- [2] P.R. Martins, Preparação de Hidróxido Mistos Nanoestruturados de Níquel/Cobalto e Desenvolvimento de Sensores FIA Amperométrico, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo-USP**, São Paulo, 2012, pp. 210.
- [3] M. Grego, IBM produz menor filme do mundo com átomos, **Exame**, 2013.
- [4] T.S. Rodrigues, Hollow metal nanostructures as the active phase in supported and unsupported catalysts: optimizing performances by controlled synthesis, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo**, Instituto de Química, 2017, pp. 231.
- [5] D.G. Silva, Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Hidrofílicas e Lipofílicas para Aplicação Nanotecnologia de Petróleo, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2014, pp. 249.
- [6] D.M. Fermino, Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, **Universidade de São Paulo**, Escola Politécnica, 2015, pp. 111.
- [7] W.J. Work, K. Horie, M. Hess, R.F.T. Stepto, Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004), **Pure and Applied Chemistry**, 2004, pp. 1985.
- [8] R.L. Lavall, Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada, Departamento de Química, **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte 2008.
- [9] M.A. Rocha, Síntese e Propriedades de Nanomateriais Baseados em Hidróxidos de Níquel Obtidos Pelo Método Sol-Gel, Dissertação, 2009.

- [10] C. Oriakhi, Nano sandwiches, **Chemistry in Britain**, 34 (1998) 59-62.
- [11] F. Hussan, M. Hojjayi, M. Okamoto, R.E. Gorga, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application, **Journal of Composite Materials**, 40 (2006).
- [12] L. Wang, X. Chen, C. Liu, W. Yang, Non-enzymatic acetylcholine electrochemical biosensor based on flower-like NiAl layered double hydroxides decorated with carbon dots, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 233 (2016) 199-205.
- [13] A.P. Huel, The Cadmium-Nickel Storage Battery, **Transactions of The Electrochemical Society**, 76 (1939) 435-452.
- [14] A.K. Robert, Alkaline electric storage battery cell, **Google Patents**, 1954.
- [15] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science**, 471 (2014).
- [16] J. Dahn, G.M. Ehrlich, T.B. Reddy, Linden's Handbook of Batteries, 4th ed ed., **McGraw-Hill**, New York, 2011.
- [17] J. McBreen, Nickel Hydroxides, in: D.-I.C.D.J.O. Besenhard (Ed.) Handbook of Battery Materials, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2011, pp. 149-168.
- [18] D.V. Markovskaya, E.A. Kozlova, E.Y. Gerasimov, A.V. Bukhtiyarov, D.V. Kozlov, New photocatalysts based on $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for hydrogen production from ethanol aqueous solutions under visible light, **Applied Catalysis A: General**, 563 (2018) 170-176.
- [19] Y.P. Xie, Y. Zheng, Y. Yang, R. Jiang, G. Wang, Y. Zhang, E. Zhang, L. Zhao, C.-Y. Duan, Two-dimensional nickel hydroxide/sulfides nanosheet as an efficient cocatalyst for photocatalytic H_2 evolution over CdS nanospheres, **Journal of Colloid and Interface Science**, 514 (2018) 634-641.

- [20] M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, Y. Yan, Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst, **Journal of the American Chemical Society**, 136 (2014) 7077-7084.
- [21] H. Yang, C. Wang, F. Hu, Y. Zhang, H. Lu, Q. Wang, Atomic-scale Pt clusters decorated on porous α -Ni(OH)₂ nanowires as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, **Science China Materials**, 60 (2017) 1121-1128.
- [22] J. Ji, L.L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, F. Zhang, R.S. Ruoff, Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor, **Acs Nano**, 7 (2013) 6237-6243.
- [23] M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, S. Dalvand, Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 18 (2014) 1569-1584.
- [24] J.L. Zhang, H.D. Liu, L.H. Huang, S.Z. Tan, W.J. Mai, X. Cai, Pre-stabilized reduced graphene oxide by ammonia as carrier for Ni(OH)₂ with excellent electrochemical property, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 19 (2015) 229-239.
- [25] H. Yan, J. Bai, B. Wang, L. Yu, L. Zhao, J. Wang, Q. Liu, J. Liu, Z. Li, Electrochemical reduction approach-based 3D graphene/Ni(OH)₂ electrode for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 154 (2015) 9-16.
- [26] Y. Liu, R. Wang, X. Yan, Synergistic Effect between Ultra-Small Nickel Hydroxide Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide sheets for the Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitor, **Scientific Reports**, 5 (2015) 11095.
- [27] R.J. Mortimer, M.Z. Sialvi, T.S. Varley, G.D. Wilcox, An in situ colorimetric measurement study of electrochromism in the thin-film nickel hydroxide/oxyhydroxide system, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 18 (2014) 3359-3367.

- [28] A.I. Inamdar, A.C. Sonavane, S.M. Pawar, Y. Kim, J.H. Kim, P.S. Patil, W. Jung, H. Im, D.-Y. Kim, H. Kim, Electrochromic and electrochemical properties of amorphous porous nickel hydroxide thin films, **Applied Surface Science**, 257 (2011) 9606-9611.
- [29] P.K. Sharma, M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, Synthesis, characterization and electrochromic properties of NiO_xH_y thin film prepared by a sol-gel method, **Solid State Ionics**, 113-115 (1998) 457-463.
- [30] P.R. Martins, A.G.N. Motta, M. Nakamura, K. Araki, L. Angnes, Nanostructured Alpha-Nickel Hydroxide Electrodes for High Performance Hydrogen Peroxide Sensing, **Electroanalysis**, 25 (2013) 2060-2066.
- [31] P.R. Martins, M.A. Rocha, L. Angnes, H.E. Toma, K. Araki, Highly Sensitive Amperometric Glucose Sensors Based on Nanostructured $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ Electrodes, **Electroanalysis**, 23 (2011) 2541-2548.
- [32] Y. Fan, Z. Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, Z. Cao, Hierarchical Macro-Mesoporous Ni(OH)_2 for Nonenzymatic Electrochemical Sensing of Glucose, **Journal of the Electrochemical Society**, 161 (2014) B201-B206.
- [33] H. Yang, G. Gao, F. Teng, W. Liu, S. Chen, Z. Ge, Nickel Hydroxide Nanoflowers for a Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor, **Journal of the Electrochemical Society**, 161 (2014) B216-B219.
- [34] M. Vidotti, R. Torresi, S.I.C.d. Torresi, Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias, **Química Nova**, 33 (2010) 2176-2186.
- [35] E.G.C. Neiva, M.M. Oliveira, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, One material, multiple functions: graphene/ Ni(OH)_2 thin films applied in batteries, electrochromism and sensors, **Scientific Reports**, 6 (2016) 33806.

- [36] L. Xu, Y.-S. Ding, C.-H. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S.L. Suib, 3D Flowerlike α -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, **Chemistry of Materials**, 20 (2008) 308-316.
- [37] A.L. Soares, L.F. Marchesi, M. Vidotti, Interfacial characterization and electrocatalytic response of sonoelectrodeposited $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ nanocomposites, **Electrochimica Acta**, 196 (2016) 670-679.
- [38] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, **Electrochimica Acta**, 11 (1966) 1079-IN1071.
- [39] A. Livingstone, D. Bish, On the new mineral theophrastite, a nickel hydroxide, from Unst, Shetland, Scotland, **Mineralogical Magazine**, 46 (1982) 1-5.
- [40] G.M. Bragagnolo, Estudo eletroquímico e estrutural do eletrodo de hidróxido de níquel modificado com cério para estabilização da fase α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2005, pp. 82.
- [41] R.S. McEwen, Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides, **The Journal of Physical Chemistry**, 75 (1971) 1782-1789.
- [42] C. Delmas, C. Faure, Y. Borthomieu, The effect of cobalt on the chemical and electrochemical behaviour of the nickel hydroxide electrode, **Materials Science and Engineering: B**, 13 (1992) 89-96.
- [43] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode, **Solid State Ionics**, 84 (1996) 239-248.
- [44] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, P. Willmann, Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxides stable in KOH medium Part I. α' -hydroxide with an ordered packing, **Journal of Power Sources**, 35 (1991) 249-261.

- [45] C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu, P. Hagenmuller, New families of cobalt substituted nickel oxyhydroxides and hydroxides obtained by soft chemistry, **Materials Research Bulletin**, 22 (1987) 741-751.
- [46] P.R. Martins, A.P. Gomes, J.M. Gonçalves, K. Araki, Enhancement of stability and specific charge capacity of α -Ni(OH)₂ by Mn(II) isomorphic substitution, **Energy Technology**, 0 (2018).
- [47] J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, Hierarchical Microspheres Based on α -Ni(OH)₂ Nanosheets Intercalated with Different Anions: Synthesis, Anion Exchange, and Effect of Intercalated Anions on Electrochemical Capacitance, **The Journal of Physical Chemistry C**, 115 (2011) 19445-19454.
- [48] C.V. Nunes Jr, M. Danczuk, A.A. Bortoti, J.M. Gonçalves, K. Araki, F.J. Anaissi, Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/ α -nickel hydroxide nanocomposite, **Journal of Power Sources**, 297 (2015) 408-412.
- [49] C.V. Nunes, M. Danczuk, A.A. Bortoti, R.R. Guimarães, J.M. Gonçalves, K. Araki, E.d.P. Banczek, F.J. Anaissi, Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites, **Journal of the Electrochemical Society**, 163 (2016) A2356-A2361.
- [50] M. Li, K.Y. Ma, J.P. Cheng, D. Lv, X.B. Zhang, Nickel–cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability, **Journal of Power Sources**, 286 (2015) 438-444.
- [51] R. Wang, A. Jayakumar, C. Xu, J.-M. Lee, Ni(OH)₂ Nanoflowers/Graphene Hydrogels: A New Assembly for Supercapacitors, **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 4 (2016) 3736-3742.

- [52] H.-Y. Wu, Y.-L. Xie, Z.-A. Hu, Synthesis, characterization and electrochemical properties of board-like Al-substituted alpha nickel hydroxides, **International Journal of Electrochemical Science**, 8 (2013) 1839.
- [53] P. Lu, Y. Lei, S. Lu, Q. Wang, Q. Liu, Three-dimensional roselike α -Ni(OH)₂ assembled from nanosheet building blocks for non-enzymatic glucose detection, **Analytica Chimica Acta**, 880 (2015) 42-51.
- [54] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, **Química Nova**, 36 (2013) 1533-1539.
- [55] K.S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, **Nature**, 490 (2012) 192-200.
- [56] H. Mehl, C.F. Matos, E.G.C. Neiva, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite, **Química Nova**, 37 (2014) 1639-1645.
- [57] E. Gerstner, Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov, **Nature Physics**, 6 (2010) 836.
- [58] C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene, the new nanocarbon, **Journal of Materials Chemistry**, 19 (2009) 2457-2469.
- [59] S. Ravula, S.N. Baker, G. Kamath, G.A. Baker, Ionic liquid-assisted exfoliation and dispersion: stripping graphene and its two-dimensional layered inorganic counterparts of their inhibitions, **Nanoscale**, 7 (2015) 4338-4353.
- [60] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, **Progress in Materials Science**, 56 (2011) 1178-1271.
- [61] J.P.C. Trigueiro, Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos, Departamento de Química, **Universidade Federal de Minas Gerais** Belo Horizonte, 2014, pp. 121.

- [62] S.-j. Li, S. Gan, H.-r. Mu, Q.-y. Xu, H. Qiao, P.-f. Li, Y.-z. Xue, Q.-l. Bao, Research progress in graphene use in photonic and optoelectronic devices, **Carbon**, 82 (2015) 608.
- [63] W. Xiaomu, G. Xuetao, Graphene integrated photodetectors and opto-electronic devices — a review, **Chinese Physics B**, 26 (2017) 034203.
- [64] C.-H. Kim, Nanostructured Graphene: An Active Component in Optoelectronic Devices, **Nanomaterials**, 8 (2018).
- [65] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, **Journal of Materials Chemistry**, 21 (2011) 3324-3334.
- [66] C.d.C.C.e. Silva, Desenvolvimento de biossensores do tipo transistor de efeito de campo a base de grafeno (GraFET) decorados com nanopartículas de ouro aplicados na detecção ultrasensível de biomarcadores de câncer de mama, Instituto de Química, **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2015, pp. 137.
- [67] M.A. Azam, N.N. Zulkapli, N. Dorah, R.N.A.R. Seman, M.H. Ani, M.S. Sirat, E. Ismail, F.B. Fauzi, M.A. Mohamed, B.Y. Majlis, Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices, **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, 6 (2017) M3035-M3048.
- [68] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, **Nature Nanotechnology**, 5 (2010) 574.
- [69] S.H. Domingues, Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno, Departamento de Química, **Universidade Federal do Paraná** Curitiba, 2013, pp. 102.
- [70] G. Lupina, J. Kitzmann, I. Costina, M. Lukosius, C. Wenger, A. Wolff, S. Vaziri, M. Östling, I. Pasternak, A. Krajewska, W. Strupinski, S. Kataria, A. Gahoi, M.C. Lemme, G.

Ruhl, G. Zoth, O. Luxenhofer, W. Mehr, Residual Metallic Contamination of Transferred Chemical Vapor Deposited Graphene, **Acs Nano**, 9 (2015) 4776-4785.

[71] F.J. Tölle, K. Gamp, R. Mülhaupt, Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene, **Carbon**, 75 (2014) 432-442.

[72] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, **Acs Nano**, 4 (2010) 4806-4814.

[73] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, **Nat Nano**, 3 (2008) 101-105.

[74] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, **Carbon**, 64 (2013) 225-229.

[75] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, **Advanced Materials**, 22 (2010) 3906-3924.

[76] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, **Journal of the American Chemical Society**, 80 (1958) 1339-1339.

[77] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, **Nature Materials**, 6 (2007) 183-191.

[78] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, **Chemical Society Reviews**, 39 (2010) 228-240.

[79] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, **Chemical Reviews**, 112 (2012) 6027-6053.

[80] L.P.H. Saravia, A. Sukeri, J.M. Gonçalves, J.S. Aguirre-Araque, B.B.N.S. Brandão, T.A. Matias, M. Nakamura, K. Araki, H.E. Toma, M. Bertotti, CoTRP/Graphene oxide composite as efficient electrode material for dissolved oxygen sensors, **Electrochimica Acta**, (2016).

[81] B. Mendoza-Sánchez, Y. Gogotsi, Synthesis of Two-Dimensional Materials for Capacitive Energy Storage, **Advanced Materials**, 28 (2016) 6104-6135.

- [82] F.C. Filho, Energia no Mundo, in: M.d.M.e. Energia (Ed.), 2017.
- [83] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 103 (2006) 15729.
- [84] D. Abbott, Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs?, **Proceedings of the IEEE**, 98 (2010) 42-66.
- [85] B. Metz, O. Davidson, P. Bosch, R. Dave, L. Meyer, Climate change 2007: mitigation of climate change, **Cambridge University Press**, New York, 2007.
- [86] J.R. Bolton, D.O. Hall, Photochemical conversion and storage of solar energy, **Annual Review of Energy**, 4 (1979) 353-401.
- [87] S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, Molecular artificial photosynthesis, **Chemical Society Reviews**, 43 (2014) 7501-7519.
- [88] T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, D.G. Nocera, Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds, **Chemical Reviews**, 110 (2010) 6474-6502.
- [89] H. Inoue, T. Shimada, Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, S. Takagi, H. Tachibana, The Water Oxidation Bottleneck in Artificial Photosynthesis: How Can We Get Through It? An Alternative Route Involving a Two-Electron Process, **Chemsuschem**, 4 (2011) 173-179.
- [90] X. Zou, J. Su, R. Silva, A. Goswami, B.R. Sathe, T. Asefa, Efficient oxygen evolution reaction catalyzed by low-density Ni-doped Co_3O_4 nanomaterials derived from metal-embedded graphitic C_3N_4 , **Chemical Communications**, 49 (2013) 7522-7524.
- [91] J. Landon, E. Demeter, N. İnoğlu, C. Keturakis, I.E. Wachs, R. Vasić, A.I. Frenkel, J.R. Kitchin, Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes, **Acs Catalysis**, 2 (2012) 1793-1801.

- [92] J. Wang, H.-x. Zhong, Y.-l. Qin, X.-b. Zhang, An Efficient Three-Dimensional Oxygen Evolution Electrode, **Angewandte Chemie International Edition**, 52 (2013) 5248-5253.
- [93] C. Li, X. Han, F. Cheng, Y. Hu, C. Chen, J. Chen, Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis, **Nature Communications**, 6 (2015) 7345.
- [94] L. Han, S. Dong, E. Wang, Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction, **Advanced Materials**, 28 (2016) 9266-9291.
- [95] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, **Nano Energy**, 37 (2017) 136-157.
- [96] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, **Chemical Society Reviews**, 46 (2017) 337-365.
- [97] D. Yan, Y. Li, J. Huo, R. Chen, L. Dai, S. Wang, Defect Chemistry of Nonprecious-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reactions, **Advanced Materials**, 29 (2017) 1606459.
- [98] H. Xu, B. Wang, C. Shan, P. Xi, W. Liu, Y. Tang, Ce-Doped NiFe-Layered Double Hydroxide Ultrathin Nanosheets/Nanocarbon Hierarchical Nanocomposite as an Efficient Oxygen Evolution Catalyst, **Acs Applied Materials & Interfaces**, 10 (2018) 6336-6345.
- [99] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects, **Advanced Science**, 4 (2017) 1600539.
- [100] R.S. Nishyama, Caracterização de supercapacitores à base de compósitos RuO₂/Polianilina, Departamento de Física, **Universidade Federal de Mato Grosso**, Cuiabá, 2007, pp. 62.
- [101] M. Mardonova, Y. Choi, Review of Wearable Device Technology and Its Applications to the Mining Industry, **Energies**, 11 (2018).

- [102] L.L. Carvalho, Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2014, pp. 62.
- [103] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, 45 (2000) 2483-2498.
- [104] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, **Nano Letters**, 10 (2010) 4863-4868.
- [105] V.K.A. Muniraj, C.K. Kamaja, M.V. Shelke, RuO₂·nH₂O Nanoparticles Anchored on Carbon Nano-onions: An Efficient Electrode for Solid State Flexible Electrochemical Supercapacitor, **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 4 (2016) 2528-2534.
- [106] M. Huang, F. Li, F. Dong, Y.X. Zhang, L.L. Zhang, MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors, **Journal of Materials Chemistry A**, 3 (2015) 21380-21423.
- [107] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance, **Nature**, 516 (2014) 78.
- [108] D. Choi, P.N. Kumta, Chemically Synthesized Nanostructured VN for Pseudocapacitor Application, **Electrochemical and Solid-State Letters**, 8 (2005) A418-A422.
- [109] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, **Nature Reviews Materials**, 2 (2017) 16098.
- [110] M. Okubo, A. Sugahara, S. Kajiyama, A. Yamada, MXene as a Charge Storage Host, **Accounts of Chemical Research**, 51 (2018) 591-599.
- [111] I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Conducting polymer-based flexible supercapacitor, **Energy Science & Engineering**, 3 (2014) 2-26.
- [112] A.K. Shukla, A. Banerjee, M.K. Ravikumar, A. Jalajakshi, Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, **Electrochimica Acta**, 84 (2012) 165-173.

- [113] S.R.C. Vivekchand, C.S. Rout, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Graphene-based electrochemical supercapacitors, **Journal of Chemical Sciences**, 120 (2008) 9-13.
- [114] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 66 (1997) 1-14.
- [115] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Russian Journal of Electrochemistry, 2002, pp. 1364-1365.
- [116] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, **Nature Materials**, 4 (2005) 366-377.
- [117] P. Kumar, K.-H. Kim, V. Bansal, P. Kumar, Nanostructured materials: A progressive assessment and future direction for energy device applications, **Coordination Chemistry Reviews**, 353 (2017) 113-141.
- [118] X. Peng, L. Peng, C. Wu, Y. Xie, Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors, **Chemical Society Reviews**, 43 (2014) 3303-3323.
- [119] J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance, **Science**, 329 (2010) 1637.
- [120] J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors, **Nano Letters**, 11 (2011) 1423-1427.
- [121] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, **Science**, 347 (2015).
- [122] L. Dai, Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage, **Accounts of Chemical Research**, 46 (2013) 31-42.

- [123] B.E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, **Journal of the Electrochemical Society**, 138 (1991) 1539-1548.
- [124] M.S. Halper, J.C. Ellenbogen, Supercapacitors: A Brief Overview, **MITRE Nanosystems Group**, (2006) 1-34.
- [125] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 58 (2016) 1189-1206.
- [126] C.-M. Chuang, C.-W. Huang, H. Teng, J.-M. Ting, Effects of Carbon Nanotube Grafting on the Performance of Electric Double Layer Capacitors, **Energy & Fuels**, 24 (2010) 6476-6482.
- [127] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, **Journal of the Electrochemical Society**, 162 (2015) A5185-A5189.
- [128] H. Wang, H.S. Casalongue, Y. Liang, H. Dai, Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials, **Journal of the American Chemical Society**, 132 (2010) 7472-7477.
- [129] Y. Tang, Y. Liu, W. Guo, T. Chen, H. Wang, S. Yu, F. Gao, Highly Oxidized Graphene Anchored Ni(OH)₂ Nanoflakes as Pseudocapacitor Materials for Ultrahigh Loading Electrode with High Areal Specific Capacitance, **The Journal of Physical Chemistry C**, 118 (2014) 24866-24876.
- [130] Z. Pu, Q. Liu, A.H. Qusti, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, Fabrication of Ni(OH)₂ coated ZnO array for high-rate pseudocapacitive energy storage, **Electrochimica Acta**, 109 (2013) 252-255.

- [131] J. Chang, H. Xu, J. Sun, L. Gao, High pseudocapacitance material prepared via in situ growth of Ni(OH)₂ nanoflakes on reduced graphene oxide, **Journal of Materials Chemistry**, 22 (2012) 11146-11150.
- [132] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, **Science**, 343 (2014) 1210.
- [133] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO₂ Electrode, **Journal of the American Chemical Society**, 129 (2007) 7444-7452.
- [134] M. Sathiya, A.S. Prakash, K. Ramesha, J.M. Tarascon, A.K. Shukla, V₂O₅-Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage, **Journal of the American Chemical Society**, 133 (2011) 16291-16299.
- [135] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, **Chemical Society Reviews**, 45 (2016) 5925-5950.
- [136] A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, 53 (2007) 1083-1091.
- [137] Z. Dai, C. Peng, J.H. Chae, K.C. Ng, G.Z. Chen, Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors, **Scientific Reports**, 5 (2015) 9854.
- [138] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution, **Electrochemistry Communications**, 12 (2010) 1275-1278.
- [139] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte, **Energy & Environmental Science**, 5 (2012) 9611-9617.

- [140] T.-H. Wu, C.-T. Hsu, C.-C. Hu, L.J. Hardwick, Important parameters affecting the cell voltage of aqueous electrical double-layer capacitors, **Journal of Power Sources**, 242 (2013) 289-298.
- [141] S. Shivakumara, B. Kishore, T.R. Penki, N. Munichandraiah, Symmetric supercapacitor based on partially exfoliated and reduced graphite oxide in neutral aqueous electrolyte, **Solid State Communications**, 199 (2014) 26-32.
- [142] H. Xia, Y.S. Meng, G. Yuan, C. Cui, L. Lu, A Symmetric RuO₂/RuO₂ Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte, **Electrochemical and Solid-State Letters**, 15 (2012) A60-A63.
- [143] S. Shi, C. Xu, C. Yang, Y. Chen, J. Liu, F. Kang, Flexible asymmetric supercapacitors based on ultrathin two-dimensional nanosheets with outstanding electrochemical performance and aesthetic property, **Scientific Reports**, 3 (2013) 2598.
- [144] F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, Y. Wu, Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors, **Rsc Advances**, 3 (2013) 13059-13084.
- [145] Z.S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, A brief review on electrode materials for supercapacitor, **International Journal of Electrochemical Science**, 11 (2016) 10628-10643.
- [146] T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger, A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte, **Journal of the Electrochemical Society**, 151 (2004) A614-A622.
- [147] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, R. Holze, Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors, **The Journal of Physical Chemistry C**, 113 (2009) 14020-14027.
- [148] J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes, **MRS Bulletin**, 36 (2011) 513-522.

- [149] A.-L. Brisse, P. Stevens, G. Toussaint, O. Crosnier, T. Brousse, Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices, **Materials**, 11 (2018).
- [150] N. Yu, L. Gao, Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor, **Electrochemistry Communications**, 11 (2009) 220-222.
- [151] J.-J. Yang, C.-H. Choi, H.-B. Seo, H.-J. Kim, S.-G. Park, Voltage characteristics and capacitance balancing for Li₄Ti₅O₁₂/activated carbon hybrid capacitors, **Electrochimica Acta**, 86 (2012) 277-281.
- [152] Y.-g. Wang, Y.-y. Xia, A new concept hybrid electrochemical surpercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system, **Electrochemistry Communications**, 7 (2005) 1138-1142.
- [153] J. Lang, X. Zhang, B. Liu, R. Wang, J. Chen, X. Yan, The roles of graphene in advanced Li-ion hybrid supercapacitors, **Journal of Energy Chemistry**, 27 (2018) 43-56.
- [154] H. Gu, Y.-E. Zhu, J. Yang, J. Wei, Z. Zhou, Nanomaterials and Technologies for Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors, **ChemNanoMat**, 2 (2016) 578-587.
- [155] Y. Ma, H. Chang, M. Zhang, Y. Chen, Graphene-Based Materials for Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors, **Advanced Materials**, 27 (2015) 5296-5308.
- [156] X. Zhao, L. Zhang, S. Murali, M.D. Stoller, Q. Zhang, Y. Zhu, R.S. Ruoff, Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for high-performance electrochemical capacitors, **Acs Nano**, 6 (2012) 5404-5412.
- [157] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors, **Acs Nano**, 4 (2010) 2822-2830.
- [158] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, P.M. Woi, M. Sookhakian, Facile preparation of MnO₂ nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of hydrogen peroxide, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 201 (2014) 526-534.

- [159] Z. Li, Y. An, Z. Hu, N. An, Y. Zhang, B. Guo, Z. Zhang, Y. Yang, H. Wu, Preparation of a two-dimensional flexible MnO₂/graphene thin film and its application in a supercapacitor, **Journal of Materials Chemistry A**, 4 (2016) 10618-10626.
- [160] L. Peng, X. Peng, B. Liu, C. Wu, Y. Xie, G. Yu, Ultrathin Two-Dimensional MnO₂/Graphene Hybrid Nanostructures for High-Performance, Flexible Planar Supercapacitors, **Nano Letters**, 13 (2013) 2151-2157.
- [161] Z.S. Wu, D.W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, H.M. Cheng, Anchoring Hydrous RuO₂ on Graphene Sheets for High-Performance Electrochemical Capacitors, **Advanced Functional Materials**, 20 (2010) 3595-3602.
- [162] Y. Zhu, X. Ji, C. Pan, Q. Sun, W. Song, L. Fang, Q. Chen, C.E. Banks, A carbon quantum dot decorated RuO₂ network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge, **Energy & Environmental Science**, 6 (2013) 3665-3675.
- [163] R. Thangappan, M. Arivanandhan, R. Dhinesh Kumar, R. Jayavel, Facile synthesis of RuO₂ nanoparticles anchored on graphene nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 121 (2018) 339-349.
- [164] Z.-H. Huang, Y. Song, X.-X. Xu, X.-X. Liu, Ordered Polypyrrole Nanowire Arrays Grown on a Carbon Cloth Substrate for a High-Performance Pseudocapacitor Electrode, **Acs Applied Materials & Interfaces**, 7 (2015) 25506-25513.
- [165] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, Pure and Applied Chemistry, **Pure and Applied Chemistry**, 1991, pp. 1247.
- [166] V.N.d. Ataide, Desenvolvimento de sensores eletroquímicos de carbono visando à detecção de furosemida em amostras farmacêuticas e clínicas, Departamento de Química Fundamental, **Universidade de São Paulo**, Instituto de Química, 2018, pp. 111.

- [167] D. Lowinsohn, M. Bertotti, Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, **Química Nova**, 29 (2006) 1318-1325.
- [168] A.L. Correa, Desenvolvimento de sensores utilizando hidróxidos metálicos mistos nanoestruturados e sua aplicação em sistemas BIA, Departamento de Química Fundamental **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2018, pp. 88.
- [169] G.M.S. Alves, L.S. Rocha, H.M.V.M. Soares, Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review, **Talanta**, 175 (2017) 53-68.
- [170] R.W. Murray, Chemically modified electrodes, **Accounts of Chemical Research**, 13 (1980) 135-141.
- [171] L.P.H. Saravia, S. Anandhakumar, A.L.A. Parussulo, T.A. Matias, C.C. Caldeira da Silva, A.J. Kowaltowski, K. Araki, M. Bertotti, Development of a tetraphenylporphyrin cobalt (II) modified glassy carbon electrode to monitor oxygen consumption in biological samples, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 775 (2016) 72-76.
- [172] L.M.C. Ferreira, P.R. Martins, K. Araki, H.H. Toma, L. Angnes, Amperometric Folic Acid Quantification Using a Supramolecular Tetra-ruthenated Nickel Porphyrin μ -Peroxo-Bridged Matrix Modified Electrode Associated to Batch Injection Analysis, **Electroanalysis**, 27 (2015) 2322-2328.
- [173] K. Araki, L. Angnes, C.M.N. Azevedo, H.E. Toma, Electrochemistry of a tetra-ruthenated cobalt porphyrin and its use in modified electrodes as sensors of reducing analytes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 397 (1995) 205-210.

- [174] I.S.d. Silva, M.F.A. Araújo, H.A. Ferreira, J.d.J.G. Varela, S.M.C.N. Tanaka, A.A. Tanaka, L. Angnes, Quantification of N-acetylcysteine in pharmaceuticals using cobalt phthalocyanine modified graphite electrodes, **Talanta**, 83 (2011) 1701-1706.
- [175] A. Sudarvizhi, K. Pandian, O.S. Oluwafemi, S.C.B. Gopinath, Amperometry detection of nitrite in food samples using tetrasulfonated copper phthalocyanine modified glassy carbon electrode, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 272 (2018) 151-159.
- [176] R.F. do Nascimento, T.M.G. Selva, W.F. Ribeiro, M.F. Belian, L. Angnes, V.B. do Nascimento, Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode, **Talanta**, 105 (2013) 354-359.
- [177] M.d.F. Alves, R.A.M.d.S. Corrêa, F.S. da Cruz, D.L. Franco, L.F. Ferreira, Electrochemical enzymatic fenitrothion sensor based on a tyrosinase/poly(2-hydroxybenzamide)-modified graphite electrode, **Analytical Biochemistry**, 553 (2018) 15-23.
- [178] R. Arukula, A. Thota, K. Boga, R. Narayan, B. Sreedhar, C.R.K. Rao, Aniline-nonamer segmented polyurea: A facile electrocatalyst for detection of ascorbic acid, **Journal of Applied Polymer Science**, 135 (2018) 46630.
- [179] S. Bakhtiari Haft Lang, E. Azizi, J. Arjomandi, D. Nematollahi, A.R. Massah, Fabrication of a novel electrochemical sensor for the determination of water in some organic solvents based on naphthalene conducting polymers, **New Journal of Chemistry**, 42 (2018) 14926-14932.
- [180] R.N. Goyal, S.P. Singh, S. Chatterjee, S. Bishnoi, Electrochemical investigations of prednisone using fullerene-C₆₀-modified edge plane pyrolytic graphite electrode, **Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, 49 (2010) 26.
- [181] Y.-R. Wang, P. Hu, Q.-L. Liang, G.-A. Luo, Y.-M. Wang, Application of Carbon Nanotube Modified Electrode in Bioelectroanalysis, **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 36 (2008) 1011-1016.

- [182] G. Li, J.M. Liao, G.Q. Hu, N.Z. Ma, P.J. Wu, Study of carbon nanotube modified biosensor for monitoring total cholesterol in blood, **Biosensors and Bioelectronics**, 20 (2005) 2140-2144.
- [183] M.O. Danilov, A.V. Melezhik, N.I. Danilenko, Carbon Nanotubes as Catalyst Supports for Oxygen Electrodes, **Russian Journal of Applied Chemistry**, 78 (2005) 1849-1853.
- [184] M. Zhou, Y. Zhai, S. Dong, Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide, **Analytical Chemistry**, 81 (2009) 5603-5613.
- [185] S.-j. Li, D.-H. Deng, H. Pang, L. Liu, Y. Xing, S.-R. Liu, Preparation of electrochemically reduced graphene oxide-modified electrode and its application for determination of p-aminophenol, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 16 (2012) 2883-2889.
- [186] S.P. Kumar, R. Manjunatha, C. Nethravathi, G.S. Suresh, M. Rajamathi, T.V. Venkatesha, Electrocatalytic Oxidation of NADH on Functionalized Graphene Modified Graphite Electrode, **Electroanalysis**, 23 (2011) 842-849.
- [187] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, J. Li, Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine, **Electrochemistry Communications**, 11 (2009) 889-892.
- [188] A. Radoi, A.C. Obreja, S.A.V. Eremia, A. Bragaru, A. Dinescu, G.-L. Radu, l-Lactic acid biosensor based on multi-layered graphene, **Journal of Applied Electrochemistry**, 43 (2013) 985-994.
- [189] P. Salazar, V. Rico, A.R. González-Elípe, Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Nickel Nanoporous Thin Films Prepared by Physical Vapor Deposition at Oblique Angles for Beverage Industry Applications, **Journal of the Electrochemical Society**, 163 (2016) B704-B709.
- [190] P. Salazar, V. Rico, A.R. González-Elípe, Non-enzymatic hydrogen peroxide detection at NiO nanoporous thin film- electrodes prepared by physical vapor deposition at oblique angles, **Electrochimica Acta**, 235 (2017) 534-542.

- [191] A.L. Correa, J.M. Gonçalves, P.O. Rossini, J.S. Bernardes, C.A. Neves, K. Araki, L. Angnes, Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor, **Talanta**, 186 (2018) 354-361.
- [192] N.F.B. Azeredo, P.O. Rossini, J.M. Gonçalves, G.L. Assis, K. Araki, L. Angnes, Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 95 (2019) 475-480.
- [193] H. Stosnach, S2 Picofox: Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles, **Bruker** Berlin, Germany, pp. 4.
- [194] A.K. Gupta, Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy Working Principles, **International Journal of Core Engineering & Management**, 1 (2014).
- [195] S. Riaño, M. Regadío, K. Binnemans, T. Vander Hoogerstraete, Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 124 (2016) 109-115.
- [196] C. Zhu, S. Fu, Q. Shi, D. Du, Y. Lin, Single-Atom Electrocatalysts, **Angewandte Chemie International Edition**, 56 (2017) 13944-13960.
- [197] Q.-H. Zhang, D.-D. Xiao, L. Gu, Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy for complex transition metal oxides, **Chinese Physics B**, 25 (2016) 066803.
- [198] H. Fei, J. Dong, M.J. Arellano-Jiménez, G. Ye, N. Dong Kim, E.L.G. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao, M.J. Yacaman, P.M. Ajayan, D. Chen, J.M. Tour, Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation, **Nature Communications**, 6 (2015) 8668.
- [199] D. Feng, T. Lei, M.R. Lukatskaya, J. Park, Z. Huang, M. Lee, L. Shaw, S. Chen, A.A. Yakovenko, A. Kulkarni, J. Xiao, K. Fredrickson, J.B. Tok, X. Zou, Y. Cui, Z. Bao, Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance, **Nature Energy**, 3 (2018) 30-36.

- [200] W. Jiang, F. Hu, Q. Yan, X. Wu, Investigation on electrochemical behaviors of NiCo_2O_4 battery-type supercapacitor electrodes: the role of an aqueous electrolyte, **Inorganic Chemistry Frontiers**, 4 (2017) 1642-1648.
- [201] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, W. Sugimoto, Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices, **Journal of the Electrochemical Society**, 164 (2017) A1487-A1488.
- [202] T. Prior, P.A. Wäger, A. Stamp, R. Widmer, D. Giurco, Sustainable governance of scarce metals: The case of lithium, **Science of the Total Environment**, 461–462 (2013) 785-791.
- [203] R. O'Brien, R. Nickel, Battery-hungry world turns to South America's 'lithium triangle', in: C. Plumb, M. Milliken (Eds.), **Reuters**, 2016.
- [204] J.H. Park, O.O. Park, K.H. Shin, C.S. Jin, J.H. Kim, An Electrochemical Capacitor Based on a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Activated Carbon Composite Electrode, **Electrochemical and Solid-State Letters**, 5 (2002) H7-H10.
- [205] J. Tian, Z. Xing, Q. Chu, Q. Liu, A.M. Asiri, A.H. Qusti, A.O. Al-Youbi, X. Sun, PH-driven dissolution–precipitation: a novel route toward ultrathin $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets array on nickel foam as binder-free anode for Li-ion batteries with ultrahigh capacity, **Crystengcomm**, 15 (2013) 8300-8305.
- [206] M. Danczuk, C. Nunes, Jr., K. Araki, F. Anaissi, Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 18 (2014) 2279-2287.
- [207] J. Lin, H. Jia, H. Liang, S. Chen, Y. Cai, J. Qi, C. Qu, J. Cao, W. Fei, J. Feng, Hierarchical CuCo_2S_4 @ NiMn -layered double hydroxide core-shell hybrid arrays as electrodes for supercapacitors, **Chemical Engineering Journal**, 336 (2018) 562-569.

- [208] D.-c. Xia, L. Zhou, S. Qiao, Y. Zhang, D. Tang, J. Liu, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, Graphene/Ni–Fe layered double-hydroxide composite as highly active electrocatalyst for water oxidation, **Materials Research Bulletin**, 74 (2016) 441-446.
- [209] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation, **Journal of the American Chemical Society**, 135 (2013) 8452-8455.
- [210] J.M. Goncalves, R.R. Guimaraes, C.V. Nunes, A. Duarte, B.B.N.S. Brandao, H.E. Toma, K. Araki, Electrode materials based on alpha-NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices, **Rsc Advances**, 6 (2016) 102504-102512.
- [211] J. Bao, Y.J. Zhu, Q.S. Xu, Y.H. Zhuang, R.D. Zhao, Y.Y. Zeng, H.L. Zhong, Structure and Electrochemical Performance of Cu and Al Codoped Nanometer α -Nickel Hydroxide, **Advanced Materials Research**, 479-481 (2012) 230-233.
- [212] Z. You, K. Shen, Z. Wu, X. Wang, X. Kong, Electrodeposition of Zn-doped α -nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors, **Applied Surface Science**, 258 (2012) 8117-8123.
- [213] J. Ren, Z. Zhou, X.P. Gao, J. Yan, Preparation of porous spherical α -Ni(OH)₂ and enhancement of high-temperature electrochemical performances through yttrium addition, **Electrochimica Acta**, 52 (2006) 1120-1126.
- [214] J.M. Gonçalves, R.R. Guimarães, B.B.N.S. Brandão, L.P.H. Saravia, P.O. Rossini, C.V. Nunes, J.S. Bernardes, M. Berttotti, L. Angnes, K. Araki, Nanostructured Alpha-NiCe Mixed Hydroxide for Highly Sensitive Amperometric Prednisone Sensors, **Electrochimica Acta**, 247 (2017) 30-40.
- [215] C.C. Streinz, A.P. Hartman, S. Motupally, J.W. Weidner, The effect of current and nickel nitrate concentration on the deposition of nickel hydroxide films, **Journal of the Electrochemical Society**, 142 (1995) 1084-1089.

- [216] D.S. Hall, D.J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B.R. MacDougall, Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel, **The Journal of Physical Chemistry A**, 116 (2012) 6771-6784.
- [217] N. Iwashita, M. Inagaki, Synthesis of nickel- and iron-hydroxide graphite intercalation compounds and their application to alkaline secondary battery, in: A.P. Legrand, S. Flandrois (Eds.) Chemical Physics of Intercalation, **Springer US**, Boston, MA, 1987, pp. 383-385.
- [218] A. Babaei, A.R. Taheri, Nafion/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 176 (2013) 543-551.
- [219] J.M. Gonçalves, T.A. Matias, L.P.H. Saravia, M. Nakamura, J.S. Bernardes, M. Bertotti, K. Araki, Synergic effects enhance the catalytic properties of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-FeOCPc@rGO}$ composite for oxygen evolution reaction, **Electrochimica Acta**, 267 (2018) 161-169.
- [220] W. Ma, R. Ma, C. Wang, J. Liang, X. Liu, K. Zhou, T. Sasaki, A Superlattice of Alternately Stacked Ni-Fe Hydroxide Nanosheets and Graphene for Efficient Splitting of Water, **Acs Nano**, 9 (2015) 1977-1984.
- [221] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, **Solid State Ionics**, 178 (2007) 1143-1162.
- [222] D.-L. Fang, Z.-D. Chen, X. Liu, Z.-F. Wu, C.-H. Zheng, Homogeneous growth of nano-sized $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 81 (2012) 321-329.
- [223] S. Min, C. Zhao, G. Chen, X. Qian, One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ films on nickel foam for high performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 115 (2014) 155-164.

- [224] Z. Sun, X. Lu, A Solid-State Reaction Route to Anchoring Ni(OH)₂ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Sheets for Supercapacitors, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51 (2012) 9973-9979.
- [225] L.L. Zhang, Z. Xiong, X.S. Zhao, A composite electrode consisting of nickel hydroxide, carbon nanotubes, and reduced graphene oxide with an ultrahigh electrocapacitance, **Journal of Power Sources**, 222 (2013) 326-332.
- [226] X. Zhu, Y. Zhong, H. Zhai, Z. Yan, D. Li, Nanoflake nickel hydroxide and reduced graphene oxide composite as anode materials for high capacity lithium ion batteries, **Electrochimica Acta**, 132 (2014) 364-369.
- [227] M.A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F.J. Anaissi, H.E. Toma, A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 11 (2011) 3985-3996.
- [228] P.R. Martins, A.L. Araújo Parussulo, S.H. Toma, M.A. Rocha, H.E. Toma, K. Araki, Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application, **Journal of Power Sources**, 218 (2012) 1-4.
- [229] M.A. Rocha, F.J. Anaissi, H.E. Toma, K. Araki, H. Winnischofer, Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites, **Materials Research Bulletin**, 44 (2009) 970-976.
- [230] A. Adán-Más, R.G. Duarte, T.M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, M.F.G. Montemor, Enhancement of the Ni-Co hydroxide response as Energy Storage Material by Electrochemically Reduced Graphene Oxide, **Electrochimica Acta**, 240 (2017) 323-340.
- [231] H.P. Nogueira, Compósitos baseados em grafite/grafite reconstituído e elastômero SBS, Instituto de Química, **Universidade Estadual de Campinas**, 2012, pp. 76.
- [232] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, **Nano Letters**, 8 (2008) 1679-1682.

- [233] J. Liang, H. Tan, C. Xiao, G. Zhou, S. Guo, S. Ding, Hydroxyl-riched halloysite clay nanotubes serving as substrate of NiO nanosheets for high-performance supercapacitor, **Journal of Power Sources**, 285 (2015) 210-216.
- [234] J. Fang, M. Li, Q. Li, W. Zhang, Q. Shou, F. Liu, X. Zhang, J. Cheng, Microwave-assisted synthesis of CoAl-layered double hydroxide/graphene oxide composite and its application in supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 85 (2012) 248-255.
- [235] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, **Chemical Society Reviews**, 41 (2012) 797-828.
- [236] S. Yang, Y. Gong, Z. Liu, L. Zhan, D.P. Hashim, L. Ma, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Bottom-up Approach toward Single-Crystalline VO₂-Graphene Ribbons as Cathodes for Ultrafast Lithium Storage, **Nano Letters**, 13 (2013) 1596-1601.
- [237] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, F. Wei, Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density, **Advanced Functional Materials**, 22 (2012) 2632-2641.
- [238] P.R. Martins, A.L.A. Parussulo, S.H. Toma, M.A. Rocha, H.E. Toma, K. Araki, Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application, **Journal of Power Sources**, 218 (2012) 1-4.
- [239] P.R. Martins, S.H. Toma, M. Nakamura, H.E. Toma, K. Araki, Thermodynamic stabilization of nanostructured alpha-Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ for high efficiency batteries and devices, **Rsc Advances**, 3 (2013) 20261-20266.
- [240] K. Provazi, M.J. Giz, L.H. Dall'Antonia, S.I. Córdoba de Torresi, The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior, **Journal of Power Sources**, 102 (2001) 224-232.

- [241] H.-Y. Hsu, K.-H. Chang, R.R. Salunkhe, C.-T. Hsu, C.-C. Hu, Synthesis and characterization of mesoporous Ni–Co oxy-hydroxides for pseudocapacitor application, **Electrochimica Acta**, 94 (2013) 104-112.
- [242] Y. Cheng, H. Zhang, C.V. Varanasi, J. Liu, Improving the performance of cobalt-nickel hydroxide-based self-supporting electrodes for supercapacitors using accumulative approaches, **Energy & Environmental Science**, 6 (2013) 3314-3321.
- [243] L. Huang, D. Chen, Y. Ding, S. Feng, Z.L. Wang, M. Liu, Nickel–Cobalt Hydroxide Nanosheets Coated on NiCo₂O₄ Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors, **Nano Letters**, 13 (2013) 3135-3139.
- [244] D. Ghosh, S. Giri, M. Mandal, C.K. Das, High performance supercapacitor electrode material based on vertically aligned PANI grown on reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ hybrid composite, **Rsc Advances**, 4 (2014) 26094-26101.
- [245] X. Cai, X. Shen, L. Ma, Z. Ji, C. Xu, A. Yuan, Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitor, **Chemical Engineering Journal**, 268 (2015) 251-259.
- [246] N.S. Lewis, Introduction: Solar Energy Conversion, **Chemical Reviews**, 115 (2015) 12631-12632.
- [247] D.G. Nocera, Living healthy on a dying planet, **Chemical Society Reviews**, 38 (2009) 13-15.
- [248] D.G. Nocera, Personalized Energy: The Home as a Solar Power Station and Solar Gas Station, **Chemsuschem**, 2 (2009) 387-390.
- [249] D.G. Nocera, Chemistry of Personalized Solar Energy, **Inorganic Chemistry**, 48 (2009) 10001-10017.

- [250] M.D. Kärkäs, O. Verho, E.V. Johnston, B. Åkermark, Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation, **Chemical Reviews**, 114 (2014) 11863-12001.
- [251] P.V. Kamat, J. Bisquert, Solar Fuels. Photocatalytic Hydrogen Generation, **The Journal of Physical Chemistry C**, 117 (2013) 14873-14875.
- [252] R. Cao, W. Lai, P. Du, Catalytic water oxidation at single metal sites, **Energy & Environmental Science**, 5 (2012) 8134-8157.
- [253] T.A. Matias, A.P. Mangoni, S.H. Toma, F.N. Rein, R.C. Rocha, H.E. Toma, K. Araki, Catalytic Water-Oxidation Activity of a Weakly Coupled Binuclear Ruthenium Polypyridyl Complex, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2016 (2016) 5547-5556.
- [254] J.D. Blakemore, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, Molecular catalysts for water oxidation, **Chemical Reviews**, 115 (2015) 12974-13005.
- [255] F. Dionigi, P. Strasser, NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes, **Advanced Energy Materials**, 6 (2016) 1600621-1600640.
- [256] J.R. Galán-Mascarós, Water oxidation at electrodes modified with earth-abundant transition-metal catalysts, **Chemelectrochem**, 2 (2015) 37-50.
- [257] I. Roger, M.D. Symes, First row transition metal catalysts for solar-driven water oxidation produced by electrodeposition, **Journal of Materials Chemistry A**, 4 (2016) 6724-6741.
- [258] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, **Nature Reviews Chemistry**, 1 (2017) 0003.
- [259] M. Wang, T. Qian, J. Zhou, C. Yan, An Efficient Bifunctional Electrocatalyst for a Zinc–Air Battery Derived from Fe/N/C and Bimetallic Metal–Organic Framework Composites, **Acs Applied Materials & Interfaces**, 9 (2017) 5213-5221.

- [260] M. Wang, T. Qian, S. Liu, J. Zhou, C. Yan, Unprecedented Activity of Bifunctional Electrocatalyst for High Power Density Aqueous Zinc-Air Batteries, **Acs Applied Materials & Interfaces**, (2017).
- [261] D.A. Corrigan, The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, 134 (1987) 377-384.
- [262] H. Zhang, X. Li, A. Hähnel, V. Naumann, C. Lin, S. Azimi, L. Schweizer Stefan, A.W. Maijenburg, B. Wehrspohn Ralf, Bifunctional Heterostructure Assembly of NiFe LDH Nanosheets on NiCoP Nanowires for Highly Efficient and Stable Overall Water Splitting, **Advanced Functional Materials**, 28 (2018) 1706847.
- [263] D.H. Youn, Y.B. Park, J.Y. Kim, G. Magesh, Y.J. Jang, J.S. Lee, One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photoelectrochemical water oxidation, **Journal of Power Sources**, 294 (2015) 437-443.
- [264] J. Chi, H. Yu, B. Qin, L. Fu, J. Jia, B. Yi, Z. Shao, Vertically Aligned FeOOH/NiFe Layered Double Hydroxides Electrode for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction, **Acs Applied Materials & Interfaces**, 9 (2017) 464-471.
- [265] S. Klaus, Y. Cai, M.W. Louie, L. Trotochaud, A.T. Bell, Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni(OH)₂/NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity, **The Journal of Physical Chemistry C**, 119 (2015) 7243-7254.
- [266] N. Morlanés, K. Takanabe, V. Rodionov, Simultaneous Reduction of CO₂ and Splitting of H₂O by a Single Immobilized Cobalt Phthalocyanine Electrocatalyst, **Acs Catalysis**, 6 (2016) 3092-3095.

- [267] N. Morlanés, K.S. Joya, K. Takanabe, V. Rodionov, Perfluorinated Cobalt Phthalocyanine Effectively Catalyzes Water Electrooxidation, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2015 (2015) 49-52.
- [268] G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, N.V. Lozhkina, V.E. Maizlish, V.N. Parmon, Homogeneous catalysts for dioxygen evolution from water. Oxidation of water by trisbipyridylruthenium(III) in the presence of metallophthalocyanines, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 16 (1981) 285-288.
- [269] T. Abe, K. Nagai, S. Kabutomori, M. Kaneko, A. Tajiri, T. Norimatsu, An Organic Photoelectrode Working in the Water Phase: Visible-Light-Induced Dioxygen Evolution by a Perylene Derivative/Cobalt Phthalocyanine Bilayer, **Angewandte Chemie International Edition**, 45 (2006) 2778-2781.
- [270] D. Li, S. Ge, J. Huang, J. Gong, P. Yan, W. Lu, G. Tian, L. Ding, Fast chromogenic identification of phenolic pollutants via homogeneous oxidation with t-BuOOH in the presence of iron (III) octacarboxyphthalocyanine, **Catalysis Communications**, 45 (2014) 95-99.
- [271] J.-H. Yang, Y. Gao, W. Zhang, P. Tang, J. Tan, A.-H. Lu, D. Ma, Cobalt Phthalocyanine–Graphene Oxide Nanocomposite: Complicated Mutual Electronic Interaction, **The Journal of Physical Chemistry C**, 117 (2013) 3785-3788.
- [272] T. Taniguchi, H. Tateishi, S. Miyamoto, K. Hatakeyama, C. Ogata, A. Funatsu, S. Hayami, Y. Makinose, N. Matsushita, M. Koinuma, Y. Matsumoto, A Self-Assembly Route to an Iron Phthalocyanine/Reduced Graphene Oxide Hybrid Electrocatalyst Affording an Ultrafast Oxygen Reduction Reaction, **Particle & Particle Systems Characterization**, 30 (2013) 1063-1070.
- [273] H. Zhang, L. Zhou, C. Yu, Highly crystallized Fe₂O₃ nanocrystals on graphene: a lithium ion battery anode material with enhanced cycling, **Rsc Advances**, 4 (2014) 495-499.

- [274] F. Han, S. Yang, W. Jing, K. Jiang, Z. Jiang, H. Liu, L. Li, Surface plasmon enhanced photoluminescence of ZnO nanorods by capping reduced graphene oxide sheets, **Optics Express**, 22 (2014) 11436-11445.
- [275] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, **Chemical Engineering Journal**, 251 (2014) 422-434.
- [276] M. Zhou, H. Chai, D. Jia, W. Zhou, The glucose-assisted synthesis of a graphene nanosheet–NiO composite for high-performance supercapacitors, **New Journal of Chemistry**, 38 (2014) 2320-2326.
- [277] D.R. Tackley, G. Dent, W. Ewen Smith, Phthalocyanines: structure and vibrations, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 3 (2001) 1419-1426.
- [278] D.R. Tackley, G. Dent, W. Ewen Smith, IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2 (2000) 3949-3955.
- [279] R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed, FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, **Journal of Molecular Structure**, 753 (2005) 119-126.
- [280] C. Murray, N. Dozova, J.G. McCaffrey, S. FitzGerald, N. Shafizadeh, C. Crepin, Infra-red and Raman spectroscopy of free-base and zinc phthalocyanines isolated in matrices, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 12 (2010) 10406-10422.
- [281] J. Geng, L. Kuai, E. Kan, Q. Wang, B. Geng, Precious-Metal-Free Co–Fe–O/rGO Synergetic Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction by a Facile Hydrothermal Route, **Chemsuschem**, 8 (2015) 659-664.

- [282] A. Abbaspour, E. Mirahmadi, Electrocatalytic activity of iron and nickel phthalocyanines supported on multi-walled carbon nanotubes towards oxygen evolution reaction, **Electrochimica Acta**, 105 (2013) 92-98.
- [283] M.H. Spyridaki, P. Kiouisi, A. Vonaparti, P. Valavani, V. Zonaras, M. Zahariou, E. Sianos, G. Tsoupras, C. Georgakopoulos, Doping control analysis in human urine by liquid chromatography–electrospray ionization ion trap mass spectrometry for the Olympic Games Athens 2004: Determination of corticosteroids and quantification of ephedrine, salbutamol and morphine, **Analytica Chimica Acta**, 573–574 (2006) 242-249.
- [284] S. Bergamaschi, R. Rusconi, M. Gervasoni, A.E. Rigamonti, S. Cella, S.R. Bareggi, Pharmacokinetics of prednisone and prednisolone in a case of hypothyroidism: Effect of replacement therapy, **Steroids**, 70 (2005) 787-789.
- [285] R. Pavlovic, L. Chiesa, S. Soncin, S. Panseri, F.T. Cannizzo, B. Biolatti, P.A. Biondi, Determination of cortisol, cortisone, prednisolone and prednisone in bovine urine by liquid chromatography–electrospray ionisation single quadrupole mass spectrometry, **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, 35 (2012) 444-457.
- [286] E.N. Fung, Y.-q. Xia, A.-F. Aubry, J. Zeng, T. Olah, M. Jemal, Full-scan high resolution accurate mass spectrometry (HRMS) in regulated bioanalysis: LC–HRMS for the quantitation of prednisone and prednisolone in human plasma, **Journal of Chromatography B**, 879 (2011) 2919-2927.
- [287] I.A. Ionita, D.M. Fast, F. Akhlaghi, Development of a sensitive and selective method for the quantitative analysis of cortisol, cortisone, prednisolone and prednisone in human plasma, **Journal of Chromatography B**, 877 (2009) 765-772.
- [288] C.Y. Cho, B.S. Shin, S.D. Yoo, Sensitive Analysis of Prednisolone and Prednisone in Human Plasma by Reverse Phase High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection, **Analytical Letters**, 36 (2003) 1573-1585.

- [289] M. Yamaguchi, J. Ishida, T. Yoshitake, M. Nakamura, Determination of prednisolone and prednisone in plasma by liquid chromatography with fluorescence detection, **Analytica Chimica Acta**, 242 (1991) 113-116.
- [290] J.M. Lemus Gallego, J. Perez Arroyo, Determination of prednisolone acetate, sulfacetamide and phenylefrine in local pharmaceutical preparations by micellar electrokinetic chromatography, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 31 (2003) 873-884.
- [291] W. Cao, Y. Ma, S. Qiao, P. Gong, S. Chen, J. Yang, Flow Injection Chemiluminescence Determination of Prednisone Acetate by Oxidation with N-Bromosuccinimide, **Analytical Letters**, 44 (2011) 105-116.
- [292] S. Mazurek, R. Szostak, Quantitative Determination of Prednisone in Tablets by Infrared Attenuated Total Reflection and Raman Spectroscopy, **Journal of AOAC International**, 95 (2012) 744-750.
- [293] H.S. De Boer, P.H. Lansaat, K.R. Kooistra, W.J. Van Oort, Polarographic analysis for corticosteroids, **Analytica Chimica Acta**, 111 (1979) 275-279.
- [294] H.S. de Boer, P.H. Lansaat, W.J. van Oort, Polarographic analysis for corticosteroids, **Analytica Chimica Acta**, 108 (1979) 389-393.
- [295] R.N. Goyal, S. Bishnoi, Simultaneous voltammetric determination of prednisone and prednisolone in human body fluids, **Talanta**, 79 (2009) 768-774.
- [296] P.R. Martins, L.M.C. Ferreira, K. Araki, L. Angnes, Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 192 (2014) 601-606.
- [297] T.E.M. Nancy, V.A. Kumary, Synergistic electrocatalytic effect of graphene/nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, **Electrochimica Acta**, 133 (2014) 233-240.

- [298] A. Gao, X. Zhang, X. Peng, H. Wu, L. Bai, W. Jin, G. Wu, R. Hang, P.K. Chu, In situ synthesis of Ni(OH)₂/TiO₂ composite film on NiTi alloy for non-enzymatic glucose sensing, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 232 (2016) 150-157.
- [299] Q. Wang, Y. Zhang, W. Ye, C. Wang, Ni(OH)₂/MoS_x nanocomposite electrodeposited on a flexible CNT/PI membrane as an electrochemical glucose sensor: the synergistic effect of Ni(OH)₂ and MoS_x, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 20 (2016) 133-142.
- [300] A.L. Rinaldi, R. Carballo, Impedimetric non-enzymatic glucose sensor based on nickel hydroxide thin film onto gold electrode, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 228 (2016) 43-52.
- [301] D. Wang, L. Pang, H. Mou, Y. Zhou, C. Song, Facile synthesis of CeO₂ decorated Ni(OH)₂ hierarchical composites for enhanced electrocatalytic sensing of H₂O₂, **Rsc Advances**, 5 (2015) 24101-24109.
- [302] K.-J. Feng, Y.-H. Yang, Z.-J. Wang, J.-H. Jiang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, A nano-porous CeO₂/Chitosan composite film as the immobilization matrix for colorectal cancer DNA sequence-selective electrochemical biosensor, **Talanta**, 70 (2006) 561-565.
- [303] C. Ispas, J. Njagi, M. Cates, S. Andreescu, Electrochemical studies of ceria as electrode material for sensing and biosensing applications, **Journal of the Electrochemical Society**, 155 (2008) F169-F176.
- [304] A.K. Yagati, T. Lee, J. Min, J.-W. Choi, An enzymatic biosensor for hydrogen peroxide based on CeO₂ nanostructure electrodeposited on ITO surface, **Biosensors and Bioelectronics**, 47 (2013) 385-390.
- [305] J.M. Goncalves, R.R. Guimaraes, C.V. Nunes, A. Duarte, H.E. Toma, K. Araki, Nanocompósitos eletroativos, processo de preparação e uso dos mesmos, in: U.d.S. Paulo (Ed.) Instituto Nacional da Propriedade IndustrialBrasil, 2016.

- [306] H. Nagatomi, N. Yanai, T. Yamada, K. Shiraishi, N. Kimizuka, Synthesis and Electric Properties of a Two-Dimensional Metal-Organic Framework Based on Phthalocyanine, **Chemistry – A European Journal**, 24 (2018) 1806-1810.
- [307] A. Roy, S. Mondal, A. Halder, A. Banerjee, D. Ghoshal, A. Paul, S. Malik, Benzimidazole linked arylimide based covalent organic framework as gas adsorbing and electrode materials for supercapacitor application, **European Polymer Journal**, 93 (2017) 448-457.
- [308] G. Kim, J. Yang, N. Nakashima, T. Shiraki, Highly Microporous Nitrogen-doped Carbon Synthesized from Azine-linked Covalent Organic Framework and its Supercapacitor Function, **Chemistry – A European Journal**, 23 (2017) 17504-17510.
- [309] J.M. Gonçalves, T.A. Matias, K.C.F. Toledo, K. Araki, Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction, in: R.v. Eldik, C. Hubbard (Eds.) *Advances in Inorganic Chemistry*, **Elsevier**, 2019.
- [310] D. Garcia, G. Picasso, P. Hidalgo, H.E.M. Peres, R. Sun Kou, J.M. Gonçalves, Sensors based on Ag-loaded hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature, **Analytical Chemistry Research**, (2016).

Apêndice A (Informações Adicionais)

Figuras

O nanocompósito foi depositado em eletrodos de FTO por spin-coating e a espessura controlada pela taxa de rotação. A espessura dos filmes após tratamento térmico a 240 °C foi medida usando um equipamento Dektak Stylus Profiler. Como esperado, os filmes de α -NiCo(OH)₂ puro são mais homogêneos do que o composto de α -NiCo(OH)₂@rGO, particularmente quando uma maior quantidade de material é depositada formando filmes de aproximadamente 0,3-0,4 μ m (**Figura A1.A**). Filmes mais finos mostraram-se mais heterogêneos, provavelmente por causa da formação de ilhas, tendência claramente observada no nanocompósito (**Figura A1.B**). Neste caso, os filmes são muito mais heterogêneos devido à presença de nanofolhas de rGO que parecem empilhar geradoras ilhas cuja altura pode ser tão grande quanto 2,5-3,5 μ m (NCG1). Filmes finos produzidas a 4000 rpm (NC3 e NCG3), estão muito abaixo da espessura mínima que a técnica pode analisar.

Figura A1. Perfil de Dektak de um vidro FTO com (A) NPs de α -NiCo(OH)₂ (NC1 e NC2) e (B) nanocompósito α -NiCo(OH)₂@rGO (NCG1 e NCG2) depositado em uma área selecionada definida por fita adesiva após tratamento térmico a 240 °C. A deposição foi realizada por spin-coating at a 1500 e 2500 rpm, respectivamente.

Figura A2. Imagens de STEM do α -NiCe decorando uma nanofolha de GO. A, C e E mostram imagens de campo claro no modo STEM (usando elétrons transmitidos) mostrando agregados de nanopartículas

escuras de α -NiCe na superfície do GO. B, D e F mostram as mesmas imagens de STEM no modo campo escuro, formada por elétrons difratados onde as partículas de α -NiCe aparecem branca.

Figura A3. ESI-MS dos produtos A, B e C e seus respectivos espectros MS / MS

RSC Advances

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#) Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 102504Received 11th August 2016
Accepted 23rd October 2016

DOI: 10.1039/c6ra20317e

www.rsc.org/advancesElectrode materials based on α -NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices†

J. M. Gonçalves, R. R. Guimarães, C. V. Nunes Jr., A. Duarte, B. B. N. S. Brandão, H. E. Toma and K. Araki*

Described herein is a composite material based on reduced graphene oxide (rGO) and α -NiCo(OH)₂ nanoparticles exhibiting very fast charge/discharge processes, like that in capacitors combined with the high energy density of batteries, suitable for application to high performance energy storage devices. NiCo@rGO showed a superior performance compared to stabilized α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ nanoparticles and Ni@rGO, the analogous composite of the former with rGO. In the nanocomposite, each rGO sheet is decorated with stabilized nickel–cobalt hydroxide nanoparticles conferring specific capacitances as high as 1300 F g^{−1} and discharge rates superior to 100 A g^{−1}. This nanomaterial is also demonstrated to be remarkably stable, retaining up to 96% of its maximum capacitance after 5000 galvanostatic charge/discharge cycles.

Introduction

Recently, electrochemical capacitors/supercapacitors (ECs) have become promising candidates for energy storage systems due to their excellent performance in high power and high energy density conditions, associated with their long life cycle.¹ There are two types of supercapacitors: (a) the electric double layer capacitors (EDLCs) and (b) the electrochemical pseudo-capacitors, characterized by high capacitive and faradaic charge storage, and classified based on their storage mechanism.² Specific capacitance, rate capability and stability are important parameters to estimate the performance of energy storage materials. For example, carbon-based materials possess high charge storage capacity at the electrode/electrolyte interface, responsible for high power densities and excellent charge-discharge rates but detrimental energy densities.³ In contrast, metal oxides/hydroxides and conducting polymers can achieve high specific capacitances and provide fast surface redox reactions, but their electronic/ionic conductivity limits the rate and cycling performance to a large extent.^{3,4}

It is known that the dimensions and morphology of electrode materials are quite important for their performance as supercapacitors, especially for rate capability, since the diffusion time of ions (t) is proportional to the square of the diffusion length,^{1,5} L , and $t \approx L^2/D$. Accordingly, great efforts have been focused on the preparation of nanostructured materials exhibiting longer diffusion lengths and higher density of active

sites maximizing the electrochemical performance.¹ However, most of the reports were mainly focused on the enhancement of the absolute specific capacitance, and less attention has been paid on attributes such as the rate capability.³

Nickel hydroxide (Ni(OH)₂) has received increasing interest as electrode material because it has high specific capacitance (theoretical specific capacitance of 2082 F g^{−1}) and well-defined redox processes.^{6–8} Also, it is known that devices based on α -Ni(OH)₂ will have better performance but its metastable turbostratic structure is more or less easily converted to the thermodynamically stable and crystalline beta phase, spontaneously or after few charge-discharge cycles in alkaline medium,^{9–12} precluding its use in electrochemical devices. Nevertheless, the incorporation of cobalt was shown to improve the conductivity, stability and electrochemical properties^{13–16} because cobalt can substitute nickel in the mixed hydroxide material forming more conductive CoOOH during the charging process. In fact, various nickel/cobalt hydroxide electrodes have been prepared, and their enhanced electrochemical performance reported.^{3,16–18}

Graphene and its derivatives are interesting carbon nanostructures that brings new perspectives in many fields, due to its exceedingly high surface area and electrical conductivity^{19–21} associated with lightweight and good mechanical properties. Thus, graphene can enhance the electrical conductivity and improve the properties of composite materials.^{1,2,22–29} However, there are not many examples combining the properties of those materials in a synergic way maximizing the specific capacitance at high current densities. In fact, the viability of energy storage materials is defined by both, the rate performance and the specific power density, two critical issues that must be addressed simultaneously.³ Accordingly, herein reported are nanocomposites based on stabilized α -NiCo(OH)₂ nanoparticles

Department of Fundamental Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: koiaraki@iq.usp.br

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra20317e

strongly anchored in reduced graphene oxide sheets (rGO), realizing electrode materials characterized by high specific capacitance and charge/discharge rates for high performance energy storage devices.

Experimental

Synthetic procedures

All reagents and solvents were of analytical grade and used as received. Anhydrous glycerin, isopropyl alcohol, cobalt acetate tetrahydrate, sulfuric acid, sodium nitrate, sodium borohydride, potassium permanganate and potassium hydroxide were purchased from Synth Brasil. Nickel acetate tetrahydrate was purchased from Sigma-Aldrich, and *n*-butyl alcohol was acquired from Vetec. Graphite was purchased from Vonder.

Sol suspensions of nickel hydroxide and nickel/cobalt mixed hydroxide nanoparticles stabilized in the alpha crystalline phase were prepared according to a previously described method,^{9,11,30} by dissolving 4.8 mmol of the metal acetates in 25 mL of glycerin and adding 9.6 mmol of KOH in *n*-butanol, at room temperature. Samples of α -Ni(OH)₂ and α -Ni_{0.6}Co_{0.4}(OH)₂, named NiCo, suspensions were prepared accordingly.

Graphite oxide (GrO) was prepared by modified Hummers' method.^{31,32} Concentrated H₂SO₄ (115 mL) was added to a mixture of graphite flakes (5.0 g) and NaNO₃ (2.5 g). Then, KMnO₄ (15.0 g) was slowly added, the reaction mixture heated at 50 °C and stirred for 6 h. The mixture was cooled and carefully diluted with 400 mL of water, then cooled in a water bath, and reacted with 20 mL of H₂O₂ 30% v/v. After 30 minutes, the reaction mixture was centrifuged (5000 rpm, 10 min), and the supernatant decanted away. The solid material was then successively washed and centrifuged (5000 rpm for 10 min) with 800 mL of 30% HCl and then with 400 mL of ethanol. The black solid was suspended in 400 mL of ether, filtered with a 0.45 μ m PTFE membrane, and the solid dried overnight under vacuum at room temperature. Graphene Oxide (GO) was prepared by dispersing the GrO (100 mg) in 100 mL of alkaline water (pH $\approx$ 13).

Reduced graphene oxide, rGO, was prepared by refluxing 500 mL of GO (1.0 mg mL⁻¹) dispersion in pH = 13 KOH solution with 2.0 g of NaBH₄ for 3 h. This mixture was concentrated to 75 mL in a rotary evaporator and diluted to 250 mL with glycerol, in order to get a 4 mg mL⁻¹ rGO stock suspension.

The Ni@rGO and NiCo@rGO nanocomposites were prepared by slowly adding respectively the α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ nanoparticles sol into a rGO suspension generating a 1 : 2 v/v mixture, and keeping under stirring for 24 h, at room temperature.

Characterization

The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) in a Bruker D2 Phaser diffractometer equipped with a Cu K α source (λ = 1.5418 Å, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°), in the 2 θ range from 5 to 70°. Infrared spectra were recorded in a Bruker ALPHA FTIR spectrophotometer. UV-vis absorption spectra were registered in a Hewlett Packard 8453A diode-array spectrophotometer, in the 190 to 1100 nm range, using 10.0 mm quartz

cuvettes. The concentration of α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ in the sol was determined by total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) using a Bruker PICOFOX S2 equipment.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained in a JEOL JEM-2100 equipment at accelerating voltage of 200 kV. Samples were prepared on copper grids (TedPella), by dispersing 3 μ L of suspension diluted in water. Scanning electron microscopy (SEM) images of FTO electrodes modified with nanocomposites were obtained in a JEOL JSM 7401F (FEG) equipment. Scanning Probe Microscopy (SPM) images were obtained in a PicoSPM I equipment, with a PicoScan 2100 controller, using silicon cantilever, under attractive regime with amplitude set point around 6.5 V. The typical tip radius was less than 10 nm. The thickness of the films after heat treatment at 240 °C was measured using a Dektak Stylus Profiler.

Confocal Raman spectra were registered using a WITec 300R Alpha confocal Raman microscope equipped with a 488 nm Ar laser (WITec, 0.37 mW cm⁻²), 20 $\times$ objective (0.2 NA), 600 lines per mm grating, and integration time of 120 s. Raman images were obtained mapping 50 $\times$ 50 μ m areas (2500 points) point-by-point using a piezo-driven xyz table, setting the laser power to 4.70 mW cm⁻² and the integration time to 1 s per point. The 499, 522 and 1357 cm⁻¹ bands were respectively selected for Raman imaging of Ni(OH)₂, NiCo(OH)₂ and rGO domains.

Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out using an Eco-Chemie Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat and a conventional three electrodes cell, constituted by Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ in KCl) reference, a platinum wire counter and modified FTO working electrodes. Electrochemical impedance spectra were registered from 0.01 to 1 000 000 Hz, modulating the frequency of the sinusoidal potential wave (amplitude = 10 mV) superimposed to a DC potential.

Preparation of electrodes and electrochemical characterization

The modified FTO glass electrodes were prepared defining the area (A = 1 cm²) with a Scotch tape, spin-coating 25 μ L of nano-material suspension, and heating to 240 °C, for 30 min, in order to produce adherent films. Electrodes modified with α -Ni(OH)₂ nanoparticles (denominated N1, N2 and N3), NiCo (NC1, NC2 and NC3), Ni@rGO (NG1, NG2 and NG3), and NiCo@rGO (NCG1, NCG2 and NCG3) layers of decreasing thickness were prepared by spin-coating respectively at 1500, 2500 and 4000 rpm.

The CVs and EIS data were recorded using a N₂ gas purged 1.0 mol L⁻¹ KOH solution as electrolyte. Galvanostatic charge-discharge curves were registered using larger modified FTO glass electrodes (A = 4 cm²) prepared as above by spin-coating a suitable volume of nanocomposite suspension (containing 4–8 mg) on the surface, and heating to 240 °C.

Results and discussion

Physicochemical characterization

Graphene oxide, constituted by micrometer large platelets was successfully prepared, as confirmed by atomic force microscopy

(AFM) images (Fig. S1†) showing large amounts of 1–5 μm large and 0.9 nm thick GO sheets evenly distributed on mica surface. This can be assigned to monolayers of GO laying flat on mica substrate, as expected for a nanocarbon material completely dispersed in aqueous alkaline solution.

The reduction of GO to rGO was monitored spectrophotometrically by following the shift of the GO $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band from 232 to 261 nm (Fig. 1A), indicating the reduction of keto and hydroxyl groups by borohydride, restoring the C=C bond network of graphene. The absorbance in 1000 nm increased from 0.15 to 0.52 a.u. during the reaction indicating the presence of relatively large particles in the reduced material suspension. Interestingly, more or less stable rGO dispersions in water could be prepared in the concentration range from 0.025 up to 1.0 mg mL^{-1} (Fig. 1B), thus allowing the reaction with $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ nanoparticles in a more controlled way to generate the Ni@rGO and NiCo@rGO nanocomposites.

The nanomaterials were characterized by Raman spectroscopy also, but the low scattering cross-section of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ precluded their detection in the nanocomposite materials by that technique. In fact, when the laser power was increased to enhance the signal-to-noise ratio, typically above 3.2 mW cm^{-2} , a dehydroxilation/dehydration process took place generating the respective oxides, *i.e.* NiO and $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}$ nanoparticles. This process can be easily confirmed by the rise of an intense Ni–O stretching band at 499 cm^{-1} concomitantly with the fading of the O–H stretching peak at 3665 cm^{-1} in the Raman spectra of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Similar process was observed for NiCo (Fig. 2B) except that two intense bands assigned to $\nu(\text{Ni–O})$ and $\nu(\text{Co–O})$ modes rose respectively at 522 and 467 cm^{-1} . This result indicates that a mixed oxide was formed and Co(II) ions were incorporated in the lattice increasing the Ni–O bond strength. Finally, the Raman bands¹¹ at 1075 cm^{-1} ($\nu\text{C–O}$ of polyol), 1460 cm^{-1} (δCOO^-), 2872 cm^{-1} (νCH_2) and 2930 cm^{-1} (νCH_3) indicates the presence of intercalated acetate and glycerin in the nanomaterials.

Selected areas of the Ni@rGO and NiCo@rGO samples were first scanned setting the laser power to 4.0 mW cm^{-2} in order to convert the hydroxide in oxide nanoparticles (Fig. S2A and B,† respectively) and then Raman spectra were acquired in the same area. Typical nickel oxide and nickel–cobalt mixed oxide spectra

were obtained. Interestingly, the $\nu(\text{Ni–O})$ peak shifted from 499 cm^{-1} in pure NiO to 509 cm^{-1} in NiO@rGO as a consequence of the interaction of the nanoparticles with rGO sheets, whereas remained at 522 cm^{-1} in (NiCo)O@rGO. A typical confocal Raman microscopy image of (NiCo)O@rGO weighted by the $\nu(\text{Ni–O})$ band is shown in Fig. 2C. A significant signal was observed all around but the red-orange areas apparently concentrate more nanoparticles, probably as a consequence of the orientation of the rGO sheets. The standup or tilted sheets expose a thicker layer of nanoparticles at the focal volume of the microscope thus generating stronger signals, as suggested by the generally linear features. As expected, relatively strong rGO D and G bands were found at 1357 and 1595 cm^{-1} .

The infrared spectra of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ exhibited a broad and strong absorption band at 3415 cm^{-1} characteristic of O–H stretching modes, as well as bands in 2925 and 2864 cm^{-1} respectively assigned to $-\text{CH}_2$ groups antisymmetric and symmetric C–H stretching modes of intercalated glycerin (Fig. 2D). The coupled methylene and C–OH group deformation bands were found at 1450 cm^{-1} whereas the antisymmetric $\nu(\text{Co–O})$ band was found at 1115 cm^{-1} . The 677 and 444 cm^{-1} bands were respectively assigned to in plane O–Ni–O angular deformation and Ni–O axial deformation modes. The Ni@rGO and NiCo@rGO nanocomposites exhibited additional bands at 1558 and 993 cm^{-1} respectively attributed to rGO $\nu(\text{C=C})$ and remaining $\nu(\text{C–O})$ modes.

The XRD of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ powder exhibited the characteristic diffraction pattern with a peak at 2θ 9.35° ($9.49 \text{ \AA}$) and 19.05° ($4.72 \text{ \AA}$), respectively assigned to the 003 and 006 reflection planes, as well as low intensity peaks attributed to the 101 and 110 planes (Fig. S3a†). It is interesting to note the significant decrease of the degree of crystallinity in NiCo, as confirmed by the broadening of the 003 peak and the disappearance of the 006, 101 and 110 peaks, reflecting the effect of cobalt ions in the structure of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (Table 1).

The nanocomposite materials were characterized by transmission electron microscopy (TEM, Fig. 3) revealing the presence of rGO sheets covered by a more or less homogeneously and densely packed monolayer of electrochemically active Ni(OH)_2 (Fig. 3A) and NiCo nanoparticles (Fig. 3B). The lighter area in the middle corresponds to a crack exposing the underneath layer of the nanocomposite material. A closer inspection revealed the presence of a similar NiCo@rGO structure, *i.e.* a rGO sheet completely covered by NiCo nanoparticles. Such well defined structure is possible only when the material is prepared from completely exfoliated reduced graphene oxide and completely dispersed NiCo nanoparticles with relatively strong interaction with rGO, or when the interaction in between rGO sheets is weak enough to allow the dispersion of the agglomerates as nickel hydroxide nanoparticles bind on the surface. The last assumption is the most probable from Fig. 1 that indicates the presence of relatively large agglomerates in aqueous media.

The nanoparticles are more or less crystalline as verified by HRTEM (inset Fig. 3) and SAED (selected area electron diffraction) that showed electron diffraction patterns consistent with the face centred cubic (fcc) structure of NiO and (NiCo)O,

Fig. 1 (A) UV-vis spectra of 0.05 mg mL^{-1} suspension of GO and rGO in water. (B) Photo showing a 1.0 and 0.025 mg mL^{-1} dispersion of rGO in water.

Fig. 2 (A) Raman spectra of (a) α -Ni(OH)₂, (b) Ni@rGO, (c) α -NiCo(OH)₂ and (d) NiCo@rGO; (B) expanded view of α -NiCo(OH)₂ spectrum in the 300–700 cm⁻¹ region; (C) confocal Raman microscopy image of (NiCo)O@rGO; and (D) FTIR spectra of (a) α -Ni(OH)₂, (b) Ni@rGO, (c) α -NiCo(OH)₂ and (d) NiCo@rGO.

with peaks corresponding to the 111, 200, 220, 311 and 222 reflection planes (JCPDS card no. 73-1523). The lattice parameters $a = b = c = 4.17 \text{ \AA}$ for unit cell, determined for NiO nanoparticles, are consistent with the literature (Fig. S4A and B†). The conversion of α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ in NiO and (NiCo)O, respectively, was induced by the electron beam as it promotes local heating generating about 4 nm diameter nanoparticles of the corresponding oxide material. The high vacuum in the sample chamber also should be favouring that process. Similar dehydroxilation/dehydration process of the hydroxide materials was observed when the laser power of the confocal Raman microscope was increased, as discussed before.

The NiCo@rGO nanocomposite was also characterized by EDS. In fact, no nickel or cobalt (Fig. S5B†) were found in a region with absence of NPs (area 1, Fig. S5A†) but the signals of those elements were clearly seen in area 2 (Fig. S5C†) confirming the presence of NiCo mixed oxide nanoparticles. The amount of C, O and K was also larger in this region as expected for the presence of rGO and probably of potassium sulfate and carboxylated organic species intercalated in the NPs, in the as prepared material. Si is an impurity of graphite (Vonder).

Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of α -Ni(OH)₂, Ni@rGO, NiCo and NiCo@rGO were evaluated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge (GCD), using FTO electrodes modified with those nanomaterials. They were deposited by spin-coating varying the rotation speed (1500, 2500 and 4000 rpm), in order to evaluate the influence of thickness (Fig. S6 and Table S1†) and rGO in the electrochemical behavior of α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂. Now on, when not specified otherwise, the behavior of the electrodes modified at 1500 rpm are presented.

The CVs and EIS data of α -Ni(OH)₂ and NiCo are shown in Fig. S7.† The CVs of the first one exhibit a sudden shift and increase of charge of the cathodic wave after the first cycle and a progressive shift of the anodic wave as a function of the number of scans, both preserving the current intensity. The Nyquist and Bode phase plots of α -Ni(OH)₂ after 1, 50, 100, 200 and 300 successive redox cycles in the 0.0 to 0.55 V range, are shown respectively in Fig. S7B and C.† The first activated event in high frequencies was assigned to the Ni(OH)₂/NiOOH process whereas the second one at lower frequencies was associated

Table 1 X-Ray diffraction 2θ angles corresponding to the 003, 006, 101 and 110 reflections peaks and basal plane distances calculated from the 003 and 006 peaks for α -Ni(OH)₂, α -NiCo(OH)₂, Ni@rGO and NiCo@rGO. The calculated distances from the 101 and 110 reflections were also included

Sample	$2\theta(003) - d(\text{\AA})$	$2\theta(006) - d(\text{\AA})$	$2\theta(101) - d(\text{\AA})$	$2\theta(110) d(\text{\AA})$
α -Ni(OH) ₂	9.25° – 9.59 Å	19.05° – 4.72 Å	34.00° – 2.75 Å	60.25° – 1.77 Å
Ni@rGO	9.25° – 9.59 Å	—	34.55° – 2.72 Å	60.60° – 1.76 Å
α -NiCo(OH) ₂	9.35° – 9.49 Å	—	—	—
NiCo@rGO	9.35° – 9.49 Å	—	—	—

Fig. 3 TEM images of (A) Ni@rGO and (B) NiCo@rGO with increasing degree of magnification from left to right. The HRTEM of a typical NiO nanoparticle in Ni@rGO, after dehydroxilation/dehydration reaction induced by the electron beam, is shown in the inset (right top).

with an electron transfer process to the electrolyte solution promoting the oxidation of water. This event appears because the applied DC potential was set to 0.6 V, near the onset of that reaction. However, it is evident that the impedance of the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ process remained unchanged and only the resistance of the second event decreased as a function of the number of scans, shifting the associated peak in the Bode phase plot to higher frequencies. The simulation of the Nyquist spectra revealed a diffusion controlled region in between those arcs, characterized by a short linear segment with slope of 0.5, that was assigned to electron diffusion in the film.

NiCo showed a broad pair of waves in the first scan that become sharper and increased in intensity as a function of the number of scans. The resistance associated with the $\text{NiCo}(\text{OH})_2/\text{NiCoOOH}$ process remained constant and of the water oxidation process decreased progressively as in $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. S7E†). Interestingly enough, the frequency of this event remained more or less constant at 2–3 Hz but the peak associated with the first one shifted to lower frequencies (3 to 0.8 kHz) in the Bode phase plot (Fig. S7F†), as expected for a capacitance increase associated with the activation of more redox sites. This tend to increase the current intensity in the CVs and decrease the diameter of the arc associated with oxidation of water in the Nyquist plots, since the electrocatalytic activity of the material is proportional to the concentration of active sites and enhanced electrolyte diffusion through the material. Thus, EIS is a convenient technique to monitor in detail the changes in

nickel hydroxide materials as a function of the number of redox scans and aging.

The electrodes modified with Ni@rGO showed an anodic wave at 0.4 V with tendency to shift increasing ΔE_p , fading out (Fig. 4A) and increasing the resistance of the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ process as a function of the number of successive redox scans (Fig. 4B), clearly indicating a larger tendency of conversion to the beta form than pure $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. This is confirmed by the increase of the phase angle in the Bode phase plots at 10^3 to 10^4 Hz (Fig. 4C), as confirmed by the CVs. This behavior can be related to the partial removal of glycerin, a substance that plays a very important role in the stabilization of nickel hydroxide nanoparticles in the alpha phase, as shown in Fig. S8† where the CVs of as prepared sol suspension and the one washed with water are compared. Note that the current intensity decreases and the peak potential shifts rapidly increasing ΔE_p , clearly indicating the conversion of the alpha phase material to the beta phase.

In contrast, the waves of NiCo@rGO showed a progressive enhancement (Table S2†) indicating the activation of increasing number of redox sites of the nanomaterial^{13,14} (Fig. 4D), but in different chemical environments as suggested by the shift of the peak potential with no significant increase of the charge transfer resistance and rate of the high frequency event in the Nyquist and Bode phase plots (Fig. 4E and F). Furthermore, there is a significant decrease in the resistance for oxidation of water as a function of the density of active redox sites, as

Fig. 4 Cyclic voltammograms (A and D), Nyquist (B and E) and Bode phase (C and F) plots of EIS data registered for Ni@rGO (A–C) and NiCo@rGO (D–F) along 300 CV cycles, intercalated by EIS measurements at DC potential of 0.6 V superimposing an AC perturbation ($\Delta E = 10$ mV) in the 0.01 to 100 000 Hz range. (G) The equivalent electrical circuit used to fit all EIS data is shown in (G).

confirmed by the decrease of diameter of the charge transfer event in the low frequency region. However, the large increase in capacitance (larger density of redox active sites) seems to be compensated by the high conductivity of rGO and only a very small increase in resistance was observed in contrast with α -NiCo(OH)₂. In fact, the presence of rGO decreased the resistance of Ni²⁺/Ni³⁺ process in 3 ohms generating a high conductivity network in the material. Thus, the electrochemical properties of α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ nanoparticles seems to be preserved in the respective rGO nanocomposites. The Nyquist and Bode phase impedance data were simulated using the equivalent circuit shown in Fig. 4G and R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu1}$, R_{TC2} and $C_{\mu2}$ parameters determined and listed in Table 2.

The amount of material deposited on the electrode surface is proportional to the intensity of the anodic and cathodic waves (Table S1†), as expected, and tend to increase the resistance of the Ni²⁺/Ni³⁺ process (N3 = 5.8, N2 = 6.0, N1 = 8.4 Ω and NC3 = 6.7, NC2 = 7.7, NC1 = 8.2 Ω) in α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ (Fig. S9†). Interestingly enough, an opposite tendency was observed for the Ni@rGO and NiCo@rGO composites, as confirmed in the Nyquist plots (Fig. 5B–E), where the resistance changed as follows: NG3 = 10.8, NG2 = 9.4, NG1 = 9.2 Ω , and NCG3 = 11.1, NCG2 = 6.1, NCG1 = 5.2 Ω . In order to confirm these results galvanostatic charge–discharge experiments were carried out as described below.

The modified electrodes were submitted to GCD (galvanostatic charge–discharge) processes during 5000 consecutive cycles (Fig. 6A and B). α -Ni(OH)₂ presented the maximum capacitance C_s of 427 F g^{−1} after about 70 successive charge–discharge cycles, that decreased to 380 F g^{−1} as a consequence of its conversion to β -Ni(OH)₂. Ni@rGO exhibited a similar profile and C_s reached the maximum of 670 F g^{−1} after about 180 cycles but unfortunately the phase transformation took place more quickly stabilizing at 50 F g^{−1}, suggesting that the

Table 2 Resistance and capacitance values (R_s , R_{TC1} , R_w , $C_{\mu1}$, R_{TC2} and $C_{\mu2}$) determined by using the equivalent circuit shown in Fig. 4G

Electrode	R_s (Ω)	R_{TC1} (Ω)	R_w (Ω)	$C_{\mu1}$ (μ F)	R_{TC2} (Ω)	$C_{\mu2}$ (mF)
N1	15.2	8.40	1.55	5.89	6.93	3.26
N2	20.8	5.96	1.59	6.37	7.89	1.85
N3	18.8	5.83	1.39	6.09	7.64	1.17
NG1	12.9	9.21	2.04	7.12	6.48	1.65
NG2	16.1	9.40	1.45	6.10	6.84	1.08
NG3	17.1	10.8	0.943	6.54	6.76	0.976
NCG1	21.9	8.22	1.77	27.2	10.2	5.52
NCG2	17.5	7.67	2.22	5.60	10.6	2.95
NCG3	15.2	6.73	1.69	8.08	10.5	1.29
NCG1	18.6	5.22	2.78	51.1	8.41	5.45
NCG2	18.6	6.09	2.64	7.13	8.68	3.05
NCG3	19.4	11.1	2.95	6.99	10.3	1.64

Fig. 5 Cyclic voltammograms at $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A and D), Nyquist (B and E) and Bode (C and F) plots of EIS data registered for Ni@rGO (A–C) and NiCo@rGO (D–F) as a function of thickness, after 300 CV cycles, in 1.0 mol L^{-1} KOH solution. The EIS measurements were carried out at DC potential of 0.6 V , superimposing an AC perturbation ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) in the range from 0.01 to $100\,000 \text{ Hz}$.

pure $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ probably was not completely converted to $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. The capacitance of $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ and NiCo@rGO showed similar profile increasing more or less rapidly as a function of scan cycles. The capacitance of NiCo reached up to 1016.4 F g^{-1} whereas the composite achieved 1298 F g^{-1} after 200 cycles, a larger value reflecting the effect of rGO in the material. This larger specific capacitance is proportional to the galvanostatic charge–discharge time, as shown in the chronopotentiograms shown in Fig. 6A. The high capacitance of NiCo@rGO can be assigned to synergistic contributions of the electrochemical double layer capacitance of rGO and the pseudocapacitance of $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$, as well as the higher conductivity of the nanocomposite material. To achieve such a high synergic effect, the NiCo nanoparticles should be establishing a good electric contact with rGO sheets and the resultant nanostructures with themselves.

Considering the application, for example, in asymmetric supercapacitors (ASCs), the materials should possess high specific capacitance preferentially in a broad range of charge/discharge rates. The plots shown in Fig. 6C indicates that the capacitance decreased significantly for $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and Ni@rGO as a function of the current density but more drastically for Ni@rGO, from 1167 F g^{-1} at 5 A g^{-1} to 445 F g^{-1} indicating the retention of only 38% of capacitance at 100 A g^{-1} . Unexpectedly, the capacitance increased rapidly as a function of current density, reaching a maximum around 25 A g^{-1} for $\alpha\text{-NiCo(OH)}_2$ and NiCo@rGO, indicating that they are promising materials for use in pseudo supercapacitors due to rapid charge–

discharge process. In fact C_s remained more or less constant from 25 to 100 A g^{-1} (1309 and 1301 F g^{-1}). This means that those materials can be charged and discharged like a capacitor and has energy density comparable to lithium batteries, as well as high enough stability for most applications, even the most demanding ones. The remarkable rate capability is a consequence of the high conductivity of NiCo mixed hydroxide nanoparticles associated with the high conductivity of rGO and the presence of channels allowing fast ion diffusion. Those three requirements should be addressed simultaneously to allow very fast charge/discharge processes as observed for the NiCo@rGO composite. It is also relevant mentioning that the $3\text{--}4 \text{ nm}$ diameter NiCo nanoparticles favour fast redox processes, and electron and electrolyte diffusion in the NPs. On the other hand, they are quite strongly bond on rGO surface in aqueous media because of their low solubility, probably increasing the electron transfer to rGO sheets. Finally, the short distances between the rGO sheets defined by the minute electrochemically active NPs, associated with the tendency of formation of islands (up to $3\text{--}4 \mu\text{m}$ high stacks, Fig. S6 and S10†) should be favouring the electron transfer, thus explaining the high conductivity of that nanocomposite material.

At this point, it is important to note that in most of recent works describing high capacitance materials, only C_s values measured at low current densities were reported (Table 3). One exception is the work by Liu *et al.*¹ describing the electrochemical characterization of nanocomposites based on Ni(OH)_2

Fig. 6 (A) Chronopotentiograms showing the last ten charge-discharge cycles of a total of 5000 successive cycles; (B) plots of specific capacitance vs. number of discharge cycles and (C) plots of specific capacitance as a function of the current density (5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 and 100 A g⁻¹).

and rGO at high current densities. However, in contrast with the materials described in the present work, a 89.4% loss in C_s was observed when the current density was increased from 0.5 to 100 A g⁻¹. In fact, all materials presented in Table 3, except for

the ones described in this work, show capacitance retention inferior to 86.3% even considering lower current densities, indicating that the NiCo@rGO nanocomposite is very promising for application in high efficiency supercapacitors.

Table 3 Comparison of the specific capacitances and percentage of capacitance retention as a function of the current density for nickel hydroxide based materials

Sample	Specific capacitance (F g ⁻¹)	% retention (Δ current density A g ⁻¹)	Reference
rGO/Ni(OH) ₂ /PANI	514	86.3% (from 2 to 5)	22
FGN	820	63.9% (from 4 to 11.2)	23
Ni(OH) ₂ GS	1335	71.4% (from 2.8 to 45.7)	24
Ni(OH) ₂ -RGO/CNT	1235	63.1% (from 1 to 20)	26
rGO&Ni(OH) ₂	1576	63.9% (from 6 to 42)	2
rGO-Ni(OH) ₂	1717	10.6% (from 0.5 to 100)	1
NiCo-LDH/RGO	1911.1	76.9% (from 2 to 20)	28
Co _{0.5} Ni _{0.5} (OH) ₂ /graphene	1650	86% (from 0.5 to 20)	17
NiCo hydroxide/CNTs	1151.2	61% (from 1 to 70)	3
NiCo@rGO	1348	96.9% (from 35 to 100)	This work
α -NiCo(OH) ₂	1036	96.2% (from 35 to 100)	This work

Conclusions

The mixed hydroxide NiCo(OH)₂ nanoparticles and the corresponding nanocomposite NiCo@rGO, where each rGO sheet is decorated with stabilized nickel-cobalt hydroxide nanoparticles, exhibit high specific capacitance at high current densities, capacitance retention capability superior to 96% up to 100 A g⁻¹, and stability to withstand more than 5000 galvanostatic charge/discharge cycles with no significant changes in the electrochemical properties. These characteristics assure very fast charge/discharge processes like in capacitors combined with the high energy densities of batteries, thus being suitable for application in high performance energy storage devices. The structure and morphology of nanomaterials were revealed by TEM, XRD, FTIR and TXRF; and the electrochemical properties characterized by CV, EIS and galvanostatic charge-discharge measurements for determination of specific capacitance, internal resistance and capacitance retention. NiCo@rGO showed superior performance as compared to stabilized α -Ni(OH)₂ and α -NiCo(OH)₂ nanoparticles and Ni@rGO, the analogous composite of the first one with rGO.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Brazilian agency "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico", CNPq, for financial support (CNPq 402281/2013-6) and fellowships (JMG CNPq 141853/2015-8, RFG CNPq 141386/2011-8, BBNSB CNPq 153523/2014-0). We are also grateful to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2013/24725-4) and to Petrobras (confocal Raman microscope). We also thanks Prof. Antonio C. Seabra (Laboratório de Sistemas Integrados, POLI-USP) for the profilometry measurements.

References

- 1 Y. Liu, R. Wang and X. Yan, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 11095.
- 2 J. L. Zhang, H. D. Liu, L. H. Huang, S. Z. Tan, W. J. Mai and X. Cai, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, **19**, 229–239.
- 3 M. Li, K. Y. Ma, J. P. Cheng, D. Lv and X. B. Zhang, *J. Power Sources*, 2015, **286**, 438–444.
- 4 G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797–828.
- 5 S. Yang, Y. Gong, Z. Liu, L. Zhan, D. P. Hashim, L. Ma, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 1596–1601.
- 6 J. Ji, L. L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, F. Zhang and R. S. Ruoff, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6237–6243.
- 7 S. Min, C. Zhao, G. Chen and X. Qian, *Electrochim. Acta*, 2014, **115**, 155–164.
- 8 J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi and F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2632–2641.
- 9 M. A. Rocha, F. J. Anaissi, H. E. Toma, K. Araki and H. Winnischofer, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 970–976.
- 10 M. A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F. J. Anaissi and H. E. Toma, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, **11**, 3985–3996.
- 11 M. Danczuk, C. Nunes Jr, K. Araki and F. Anaissi, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, **18**, 2279–2287.
- 12 C. V. Nunes Jr, M. Danczuk, A. A. Bortoti, J. M. Gonçalves, K. Araki and F. J. Anaissi, *J. Power Sources*, 2015, **297**, 408–412.
- 13 P. R. Martins, A. L. A. Parussulo, S. H. Toma, M. A. Rocha, H. E. Toma and K. Araki, *J. Power Sources*, 2012, **218**, 1–4.
- 14 P. R. Martins, S. H. Toma, M. Nakamura, H. E. Toma and K. Araki, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 20261–20266.
- 15 K. Provazi, M. J. Giz, L. H. Dall'Antonia and S. I. Córdoba de Torresi, *J. Power Sources*, 2001, **102**, 224–232.
- 16 H.-Y. Hsu, K.-H. Chang, R. R. Salunkhe, C.-T. Hsu and C.-C. Hu, *Electrochim. Acta*, 2013, **94**, 104–112.
- 17 Y. Cheng, H. Zhang, C. V. Varanasi and J. Liu, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3314–3321.
- 18 L. Huang, D. Chen, Y. Ding, S. Feng, Z. L. Wang and M. Liu, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 3135–3139.
- 19 K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, *Nature*, 2012, **490**, 192–200.
- 20 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191.
- 21 C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2457–2469.
- 22 D. Ghosh, S. Giri, M. Mandal and C. K. Das, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 26094–26101.
- 23 Z. Sun and X. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 9973–9979.
- 24 H. Wang, H. S. Casalongue, Y. Liang and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7472–7477.
- 25 H. Yan, J. Bai, B. Wang, L. Yu, L. Zhao, J. Wang, Q. Liu, J. Liu and Z. Li, *Electrochim. Acta*, 2015, **154**, 9–16.
- 26 L. L. Zhang, Z. Xiong and X. S. Zhao, *J. Power Sources*, 2013, **222**, 326–332.
- 27 X. Zhu, Y. Zhong, H. Zhai, Z. Yan and D. Li, *Electrochim. Acta*, 2014, **132**, 364–369.
- 28 X. Cai, X. Shen, L. Ma, Z. Ji, C. Xu and A. Yuan, *Chem. Eng. J.*, 2015, **268**, 251–259.
- 29 Y. Tang, Y. Liu, W. Guo, T. Chen, H. Wang, S. Yu and F. Gao, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 24866–24876.
- 30 P. R. Martins, M. A. Rocha, L. Angnes, H. E. Toma and K. Araki, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 2541–2548.
- 31 W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- 32 D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4806–4814.

Nanostructured Alpha-NiCe Mixed Hydroxide for Highly Sensitive Amperometric Prednisone Sensors

Josué M. Gonçalves^a, Robson R. Guimarães^a, Bruno B.N.S. Brandão^a, Lucas P.H. Saravia^a, Pamela O. Rossini^a, Cícero V. Nunes Jr.^a, Juliana S. Bernardes^b, Mauro Bertotti^a, Lucio Angnes^a, Koiti Araki^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo, SP, 05508-000, Brazil

^b National Nanotechnology Laboratory (LNNano), National Center for Energy and Materials (CNPEM), Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10.000, Campinas, SP 13083-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2017

Received in revised form 31 May 2017

Accepted 27 June 2017

Available online 29 June 2017

Keywords:

nanoparticles
nanostructured electrode
electrocatalysis
nickel-cerium hydroxide
amperometric sensor

ABSTRACT

Nickel hydroxide nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity and stability in the alpha phase were prepared by incorporation of 20 atom% of Ce(III) ions, that were shown to be oxidized to the catalytic active Ce(IV) species in the mixed hydroxide/oxide nanomaterial. Alpha-NiCe is constituted by smaller nanoparticles as compared with pure nickel hydroxide and can interact with prednisone, a widely prescribed medicine that is controlled by the International Anti-Doping Agency because of its use as anabolic agent. This compound is more or less easily hydroxylated by oxygen and then oxidized to the respective keto species, that was shown to be oxidized further by the modified electrodes upon loss of the alkyl side chain. Thus, a sensitive prednisone sensor was demonstrated exploring the electrocatalytic oxidation reaction instead of the reduction of prednisone to prednisolone, as previously reported in the literature. Sensitivity as high as $3.9 \times 10^{-2} \text{ A mol}^{-1} \text{ L/cm}^2$ and limit of detection as low as $8.4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ were achieved using flow injection analyses.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Corticosteroids are known to influence several biochemical and cellular events in the body, playing fundamental roles in human physiology. For example, prednisone (Scheme 1) is a synthetic corticosteroid readily available as tablets, capsules, injections, ointments and creams prescribed by doctors for the treatment of a wide variety of inflammatory diseases such as asthma, rheumatoid arthritis, allergies, headache and kidney diseases such as nephrotic syndrome. However, prednisone is just the precursor of the actual bioactive species prednisolone, which is generated in the liver upon reduction of the 11-oxo group by the enzyme 11-hydroxydehydrogenase. One of the most widely known aspects associated with prednisone is its unauthorized use as anabolic agent to enhance athletic performance. Accordingly, the International Olympic Committee and the International Anti-doping Agency have prohibited its use by professional athletes participating of official games [1].

* Corresponding author.

E-mail address: koiaraki@iq.usp.br (K. Araki).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.166>
0013-4686/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Considering the high clinical relevance and the known abusive use, it is important to develop cheaper and more sensitive analytical methods to monitor the concentration of prednisone/prednisolone in body fluids as well as in pharmaceutical formulations. For example, several liquid chromatography (LC) and high performance liquid chromatography (HPLC) [2] based methods were developed by association with spectroscopic detection techniques such as in LC-MS [1,3–5], LC-UV [6] and LC-fluorescence [7]. Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), micellar capillary electrokinetic chromatography (MCEC) [8] and chemiluminescence, associated with flow injection methods [9] have also been used for that purpose. Nevertheless, all those techniques require quite laborious sample preparation procedures generally demanding toxic solvent(s) and time consuming extraction steps. Mazurek et al. [10] described a method for quantitative determination of prednisone in tablets by infrared attenuated total reflection and Raman spectroscopy. However, FTIR-ATR spectroscopy measurements have to be repeated several times to get sufficiently accurate data. There were also reports on the determination of prednisone and prednisolone by electrochemical methods such as polarography [11], but the waves are superimposed [12] hindering the analyses.

Scheme 1. Wire and frame structure of prednisone (left) and prednisolone (right).

More recently, simultaneous determination of both analytes in human body fluids and pharmaceutical formulations were successfully carried out [13] by square wave voltammetry using pyrolytic graphite electrodes (PGE) modified with single wall carbon nanotubes (SWNT). The modified electrodes exhibited good signals for reduction but only at quite negative potentials, respectively at -1.23 and -1.33 V vs Ag/AgCl (3.0 mol L^{-1} NaCl).

The use of nanomaterials for preparation of modified electrodes for electroanalytical purposes is a tendency that is gaining increasing momentum because new materials with excellent conductivity, chemical and mechanical stability, large surface area and electrocatalytic properties can be tailor made, translating in electrochemical sensors with enhanced response and sensitivity.

Nickel hydroxide is a material that has been explored for amperometric analyses of organic compounds and pharmaceuticals [14], such as ascorbic acid [15], uric acid [15], dopamine [15,16], serotonin [16] and glucose [17–20], that has gained broad new perspectives when engineered as nanoparticles, particularly due to the possibility of stabilizing it in the more electrochemically active and responsive α phase, inhibiting its conversion to the thermodynamically more stable β -Ni(OH)₂ [21] by aging or redox cycling in strongly alkaline medium. In fact, recently the preparation and enhanced stability and electrochemical properties of nanostructured materials based on nickel and cobalt mixed hydroxides (α -Ni_xCo_y(OH)_{2x+3y}, where $x+y=1$) nanoparticles in the α phase, as well as their use for preparation of modified electrodes with improved performance for oxidation and quantification of isoniazide by cyclic voltammetry and chronoamperometry, were reported [22].

Considering that Ce^{IV} is a well-known catalyst for oxidation reactions as well as potential candidate as stabilizing agent of nickel hydroxide in the α crystalline phase, one decided to generate a mixed hydroxide material that can be electrochemically activated generating both, Ni^{III}(OOH) and Ce^{IV}O₂ species, thus encompassing synergic catalytic effects for oxidation of hydrogen peroxide and organic molecules. In fact, nanostructured CeO₂ has also attracted much attention for the development of electrochemical sensors and biosensors due to its biocompatibility, high chemical stability, and excellent electric conductivity [23–25]. Yagati et al. reported an enzymatic biosensor for H₂O₂ based on nanostructured CeO₂ films deposited on ITO electrodes [26]. Jha and co-workers prepared a nonenzymatic electrochemical H₂O₂ sensor based on 3D porous CeO₂/rGO xerogel composite [27]. More recently, CeO₂ nanoplates were bound on the surface of β -Ni(OH)₂ nanosheets generating a composite which self-assemble *in situ* forming three-dimensional hierarchical structures suitable for preparation of nonenzymatic H₂O₂ sensors [23]. Thus, herein described is a nanostructured material exhibiting enhanced stability and electrocatalytic activity for oxidation reactions, thanks to the incorporation of Ce(III) ions into the nickel hydroxide matrix, as demonstrated by the high sensitivity and wide dynamic range for amperometric quantification of prednisone in pharmaceutical products. The new nanomaterial was carefully

characterized by spectroscopic and electrochemical methods, including impedance spectroscopy as well as transmission (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM).

2. Experimental

2.1. Syntheses

All reagents and solvents were of analytical grade and used as received. Anhydrous glycerin, isopropyl alcohol and potassium hydroxide were purchased from Synth Brasil. Nickel(II) acetate tetrahydrate and cerium(III) acetate tetrahydrate were purchased from Sigma-Aldrich, and *n*-butyl alcohol acquired from Vetec.

Sol suspensions of pure nickel hydroxide and mixed nickel and cerium hydroxide nanoparticles were prepared in the stabilized α crystalline phase by dissolving 4.8 mmol of the metal acetates in 25 mL of glycerin and adding stoichiometric amount of KOH in *n*-butanol solution, at room temperature, according to a previously described procedure [14,28]. Samples containing only α -Ni(OH)₂ and α -Ni_xCe_y(OH)_{2x+3y}, where $x=0.8$ and $y=0.2$, named α -NiCe, suspensions were prepared accordingly starting from Ni(II) acetate and a mixed Ni(II) acetate and Ce(III) acetate solution in glycerin. Ce(OH)₃ was prepared in similar way just replacing nickel (II) acetate by cerium(III) acetate.

2.2. Characterization

The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) in a Bruker D8 Phaser equipment with a Cu K α source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°) and air-scatter screens to avoid diffuse scattering at lower angles, in the 2θ range from 5 to 70° and 3 to 20°. The concentration of α -Ni(OH)₂ and α -Ni_{0.8}Ce_{0.2}(OH)_{2x+3y} sol was determined by total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) in a Bruker PICOFOX S2 spectrometer. Chemical surface analyses of nanocomposites were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer (Thermo Fisher Scientific, UK) equipped with hemispherical electron analyzer and monochromatic Al K α (1486.6 eV) radiation source. Survey (full-range) and high-resolution spectra for Ce and Ni were acquired using pass energy of 200 and 50 eV, respectively, and data analyses carried out using the Thermo Avantage Software (Version 5.921). The XPS results presented in this work correspond to an average of at least three independent measurements performed on different regions of each sample.

Transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) images of nanocomposites were obtained in a JEOL JEM-2100 FEG equipment, at accelerating voltage of 200 kV. Samples were prepared on copper grids (Ted Pella) by dispersing 3 μL of a nanoparticle suspension diluted in DI-water.

Infrared spectra were recorded on a Bruker ALPHA FTIR spectrophotometer using samples dispersed in KBr pellets. Raman spectra were recorded in a WITec 300R Alpha confocal microscope

equipped with a 488 nm Ar laser (power = 0.06 mW cm^{-2}), using a 20x objective (NA 0.25), 600 lines mm^{-1} grating, and setting the integration time to 60 s. Cosmic rays were filtered and the baseline subtracted from each crude spectrum. UV–vis absorption spectra were recorded in a Hewlett Packard 8453A diode-array spectrophotometer, in the 190 to 1100 nm range, using 10.0 mm quartz cuvettes.

Liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS) experiments were carried out with a CTO-20A Shimadzu/Amazon Speed ETD instrument, equipped with a Phenomenex Luna[®] 5 μm C-18 ($250 \times 4.6 \text{ mm}$) reverse phase column at 40°C . The samples were eluted with 0.1% formic acid at a flow rate of 1 mL min^{-1} of acetonitrile/water mixtures with 30% (18 min), 60% (55 min), and 100% (60 min) of water as mobile phase. The UV–vis detector was set to work at 240 nm and the MS detector operated in positive mode.

Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out using an EcoChemie Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat and a conventional three electrodes cell constituted by an Ag/AgCl (3.0 mol L^{-1} KCl) reference, a platinum plate counter and a modified FTO working electrode. Electrochemical impedance spectra were recorded from 0.01 to 100,000 Hz, modulating the frequency of a sinusoidal potential wave (amplitude = 10 mV) superimposed to a DC potential. Chronoamperometry measurements were carried out using an Autolab PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat and a three-electrodes cell (Fig. 1) made of four acrylic plates assembled with nuts and bolts, as shown in Fig. 1. The top plate (D) has a cylindrical tube used as solution reservoir connected to the modified FTO working electrode (A) through 3 mm coaxial holes in plate (E) and the polymeric film (F), used to avoid solution leakage and to define the electrode area (0.0707 cm^2). Plate (H) was used just to enhance the robustness of the cell. The Ag/AgCl (3.0 mol L^{-1} KCl) reference

(C) and a platinum wire counter electrodes (B) were placed in the solution reservoir in order to assemble the three electrodes system. The Flow Injection Analyses (FIA) experiments were carried out using a $\mu\text{Autolab}$ Type III potentiostat/galvanostat, and a three electrodes electrochemical cell constituted by a $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ or $\alpha\text{-NiCe}$ modified FTO working electrode, a steel pipe counter electrode, and an Ag/AgCl (1.0 mol L^{-1} KCl) reference electrode, as shown in Fig. S1.

The modified FTO glass electrodes were prepared defining the area ($A = 1 \text{ cm}^2$) with a Scotch tape, spin-coating $25 \mu\text{L}$ of a nanomaterial suspension, removing the tape and heating at 240°C , for 30 min, to produce adherent and mechanically stable films. Neat FTO electrodes showed no electrochemical response for prednisone.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization

Concentrated $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and $\alpha\text{-NiCe}$ sol were prepared and the nickel concentration determined by TXRF. The relative Ni:Ce molar ratio measured for the solid $\alpha\text{-Ni}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{OH})_{2x+3y}$ nanoparticles was 81.4:18.6, in good agreement with the expected values, and corresponding to the %m/m of 64.7:35.3 due to the larger atomic mass of Ce as compared with that of Ni.

The composition of $\alpha\text{-NiCe}$, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and Ce(OH)_3 samples were accessed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements (Fig. 2). The atomic percentage of each element in those materials, after washing with an isopropanol/water 1:1 mixture, are shown in Fig. 2A, where the presence of carbon can be assigned to remaining glycerin molecules. The Ni:Ce atomic ratio for $\alpha\text{-NiCe}$ was 4.13:1.00, similar to the molar ratio determined by TXRF, revealing that the proportion of Ni:Ce is the same in the surface and in the bulk, consistent with homogeneous materials. High resolution Ni2p spectra of $\alpha\text{-NiCe}$ and $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (Fig. 2B) are in good agreement with the spectrum of a standard Ni(OH)_2 sample. However, the low intensity peak detected at 853 eV revealed the presence of a small amount of nickel oxide (see reference spectrum in Fig. 2), whose amount decreased after heat treatment at 240°C while the concentration of Ce(IV) increased proportionally (a comparison is shown for $\alpha\text{-NiCe}$) as discussed below.

The most straightforward method for assigning Ce(III) and Ce(IV) peaks is by comparing the complete Ce3d envelope with reference data (see Fig. 2C), since Ce(III) and Ce(IV) exhibit several multiplet splittings in the 870 to 930 eV range. The Ce(OH)_3 sample was shown to be a mixture of Ce(III) and Ce(IV), indicating that Ce(OH)₃ and CeO₂ are simultaneously formed in the synthesis, as confirmed by XRD below. However, the as prepared NiCe mixed hydroxide nanoparticles are essentially constituted by Ce(III) since the peak at 917 eV (characteristic of Ce(IV)) is absent in the $\alpha\text{-NiCe}$ sample. Interestingly, the Ni2p and Ce3d binding energies were not shifted in the nanocomposite, suggesting that the local electronic structure of Ni and Ce was not affected by the formation of the mixed hydroxide nanoparticles. Furthermore, it is important to note that when $\alpha\text{-NiCe}$ was subjected to heat treatment at 240°C , the appearance of a peak in 917 eV, concomitantly with the disappearance of the typical peak of NiO at 853 eV, suggests protonation of this species to nickel hydroxide (Fig. 2B) while Ce(OH)₃ is oxidized to CeO₂ (Fig. 2C–D) releasing protons.

The XRD of powdered nickel hydroxide nanoparticles (Fig. 3) exhibited diffraction peaks at $2\theta = 9.21^\circ$ ($9.63 \text{ \AA}$) and 18.93° ($4.75 \text{ \AA}$), typical of the 003 and 006 reflection planes of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [22,29,30]. Low intensity peaks at $2\theta = 34.17^\circ$ ($2.74 \text{ \AA}$) and 60.29° ($1.77 \text{ \AA}$) can be respectively attributed to 101 and 110 planes, associated to Ni–O bond lengths, reinforcing our assignment. The lattice parameters $a = b = 3.07 \text{ \AA}$ and $c/3 = 9.18 \text{ \AA}$ for unit cell are

Fig. 1. Schematic diagram of the three-electrodes cell used in the electrochemical measurements: (A) Working FTO electrode, (B) Auxiliary electrode, (C) Reference electrode, (D) Acrylic plate with the solution reservoir, (E) Acrylic plate and (F) polymer film gasket with a 3 mm diameter aperture defining the electrode area (0.07 cm^2), (G) Acrylic plate with undercut to fit a FTO working electrode, (H) Acrylic plate for structural reinforcement, (I) bolts and (J) nuts to assemble the cell.

Fig. 2. Comparative X-ray photoelectron spectra of α-NiCe, α-Ni(OH)₂ and CeO₂/Ce(OH)₃. (A) Atomic % determined from survey spectra; (B) Ni2p high resolution spectra; (C) Ce3d high resolution spectra and (D) α-NiCe spectrum before and after calcination at 240 °C.

Fig. 3. (A) X-ray diffractograms of α-Ni(OH)₂ and α-NiCe (inset: XRD in the 3 to 20° range showing a well-defined 003 peak, obtained with the air-scatter accessory); and (B) UV-vis spectra and photos of α-Ni(OH)₂ and α-NiCe, indicating the oxidation of Ce(III) to Ce(IV) in the material.

consistent with those reported in the literature ($a = b = 3.47$ Å and $c = 9.86$ Å), and the peaks (003, 006, 101, and 110) were indexed according to the JCPDS #38-0715 catalog card. The incorporation of cerium(III) shifted the 003 reflection peak to lower angles, from $2\theta = 9.21$ to 7.66° (11.56 Å), indicating an increase of the basal plane distance. In addition, the presence of cerium in the mixed nanoparticles decreased the degree of crystallinity of nickel hydroxide as confirmed by the disappearance of the 006, 101 and 110 reflection planes, probably because Ce(III) ions, with twice

as large radius, impart significant stress and disorder in the alpha nickel hydroxide turbostratic structure (Table 1).

Interestingly, α-NiCe seems to be easily oxidized to CeO₂ by oxygen even inside a closed flask, as indicated by the build-up of a yellowish colour (inset Fig. 3B), and the X-ray diffraction pattern with peaks at $2\theta = 28.5^\circ$, 33.1° , 47.1° and 56.3° (Fig. S2), that can be attributed to the (111), (200), (220) and (331) reflection planes characteristic of its cubic phase. In fact, all diffraction peaks matched very well with the calculated XRD pattern and was readily

34

J.M. Gonçalves et al./Electrochimica Acta 247 (2017) 30–40

Table 1

X-ray diffraction data (2θ reflection plane angles and corresponding distances) measured for pure α -Ni(OH)₂ and mixed α -Ni_{0.8}Ce_{0.2}(OH)_{2x-3y} nanoparticles.

Sample	$2\theta(003) - d(\text{\AA})$	$2\theta(006) - d(\text{\AA})$	$2\theta(101) - d(\text{\AA})$	$2\theta(110) - d(\text{\AA})$
α -Ni(OH) ₂	9.21°–9.63 Å	18.93°–4.75 Å	34.17°–2.74 Å	60.29°–1.77 Å
α -NiCe	7.66°–11.56 Å	–	–	–

indexed to the cubic phase of CeO₂ using the JCPDS #75-0120) catalog card [31]. Unfortunately, no stable colloidal suspension (sol) of pure cerium hydroxide nanoparticles could be prepared and a precipitate was always obtained after few hours.

Alpha-Ni(OH)₂ and α -NiCe nanoparticles samples for TEM examination were conveniently prepared by depositing them on graphene oxide (GO) sheets. Both are essentially spherical shaped NPs although the first one has an average diameter of about 6 nm

Fig. 4. TEM images of α -Ni(OH)₂ (A-B) and α -NiCe (C-D) deposited on graphene oxide sheets, in different magnifications (20,000x and 100,000x). STEM images of α -NiCe nanoparticles on a GO sheet: E) bright field image showing α -NiCe NPs (dark spots) homogeneously dispersed on GO surface, and F) same image in E) in HAADF dark field mode where the NPs appear as bright spots.

Fig. 5. (A) FTIR and (B) Raman spectrum of (a) prednisone (black line), (b) α -NiCe (red line) and (c) α -NiCe treated with prednisone and copiously washed (4 times) with water to remove the excess (blue line). Note that b and c by FTIR are almost identical indicating very low interaction between those materials.

(Fig. 4A–B), whilst the mixed hydroxide nanoparticles are significantly smaller, exhibiting an average diameter of 2.5 nm (Fig. 4C–D). This may be a consequence of the stress and structural disorder caused by the much larger Ce(III) cation, that may improve the electrocatalytic performance of this material as compared with pure nickel hydroxide, not only as consequence of the enhanced surface area but also due to the possibility to generate the active Ce(IV) species *in situ*. The formation of mixed hydroxide nanoparticles was confirmed by STEM, since the bright field image (Fig. 4E, transmitted electrons, BF) and dark field (Fig. 4F, scattered in high-angle annular dark field, HAADF) exhibited similar contrast and no clear indication of segregation of the Ni(OH)₂ and Ce(OH)₃ phases.

The possible interaction and stability of α -NiCe in the presence of prednisone was evaluated by FTIR and Raman spectroscopy, as shown in Fig. 5. The FTIR spectrum of pure prednisone exhibited a broad peak at 3400 cm⁻¹ assigned to O–H stretching modes, and several sharp peaks in the 3000 to 500 cm⁻¹ range, as expected for an organic molecule with –OH groups. The set of peaks centred at 2800 cm⁻¹ was assigned to aliphatic C–H stretching modes, the peaks at 1709 and 1668 cm⁻¹ to C=O stretching modes, and the 1621 cm⁻¹ band to cyclohexadiene C=C stretching mode, whereas all peaks below 1000 cm⁻¹ were attributed to C–C–H angular deformation modes. In contrast, α -NiCe showed a less resolved spectrum dominated by a very broad peak at 3500 cm⁻¹ assigned

to water and glycerine molecules. In fact, the peaks can be essentially assigned to the vibrational modes of this organic molecule and species resultant from its decomposition, as well as adsorbed and intercalated water molecules, since the mixed hydroxide material should exhibit IR peaks only at lower wavenumbers (669 and 436 cm⁻¹, respectively attributed to in plane Ni–O and Ce–O stretching and angular deformation modes). Accordingly, the peaks at 2917 and 2849 cm⁻¹ were respectively assigned to symmetric and antisymmetric methylene (–CH₂) stretching modes, the one at 1450 cm⁻¹ to coupled methylene and C–OH deformation mode, and the peak at 1115 cm⁻¹ attributed to C–O stretching modes, as expected for the presence of glycerine in the material. Finally, no significant differences could be found in the spectrum b and c of Fig. 5A, indicating that the amount of prednisone adsorbed on α -NiCe is quite low, but Raman microscopy results clearly suggest the presence of prednisone in the material by the intensification of some of its typical bands in pre-resonance with the incident laser (488 nm). The sharp peaks at 1607 cm⁻¹ and 1658 cm⁻¹ in the Raman spectrum (Fig. 5B) are selectively enhanced and assigned to the antisymmetric and symmetric stretching of all six atoms of the π system, including C=O and both C=C bonds, such that their presence on prednisone treated α -NiCe evidence the intercalation or adsorption of that molecule. Thus, the rise of new bands at 1081 and 1535 cm⁻¹ is probably resultant from the interaction of prednisone with α -NiCe

Fig. 6. Successive cyclic voltammograms of (A) α -Ni(OH)₂ and (B) α -NiCe modified FTO electrodes, at $v = 50$ mV s⁻¹, in 1.0 mol L⁻¹ KOH solution.

36

J.M. Gonçalves et al./Electrochimica Acta 247 (2017) 30–40

Fig. 7. EIS data of α -Ni(OH)₂ (A and B, black plots) and α -NiCe (C and D, red plots), recorded in 1.0 mol L⁻¹ KOH solution at DC potential of 0.3 V, and (E) Nyquist and (F) Bode phase plots at DC potential of 0.5 V, in the presence and absence of 80 μ M of prednisone. The EIS measurements were recorded superimposing an AC perturbation ($\Delta E = 10$ mV) on a DC potential (0.3 or 0.5 V) in the 0.01 to 10,000 Hz range after conditioning the electrodes, i.e. after 200 successive CV cycles in the 0.0 to 0.5 V range, at scan rate of 0.1 V s⁻¹.

nanoparticles, probably to cerium ions. Similar results were found for α -Ni(OH)₂ where the IR spectrum before and after treatment with prednisone was almost indistinguishable, but an intense fluorescence band was observed at 2250 cm⁻¹ in the Raman spectrum of prednisone treated material (Fig. S3).

3.2. Electrochemical properties

FTO electrodes ($A = 1.0$ cm²) modified with α -Ni(OH)₂ and α -NiCe were treated at 240 °C and submitted to 2000 voltammetric cycles, at 50 mV s⁻¹, in the 0.0 to 0.6 V range. In the case of α -Ni(OH)₂, the anodic peak potential started to shift to more

positive potentials and the peak intensity decreased more or less rapidly after hundred successive redox cycles (Fig. 6A), indicating the conversion of the electrode material from α to β -Ni(OH)₂. In contrast, the mixed hydroxide material α -NiCe exhibited a stable anodic peak current and a small potential shift after 2000 redox cycles, as expected for a quite stable material (Fig. 6B). This enhanced stability, also observed for mixed nickel/cobalt hydroxide nanoparticles [30], probably is consequence of the structural disorder induced to nickel hydroxide by cerium(IV/III) cations.

The charge transport properties of both materials were compared by impedance spectroscopy at 0.3 V, as shown in Fig. 7A–D, where the Nyquist and Bode plots for FTO electrodes

Fig. 8. Liquid chromatogram of the solution generated upon electrolysis of a 2 mg prednisone/10 mL of 1.0 mol L⁻¹ NaOH solution, at a fixed potential of 0.5 V (vs. Ag/AgCl in 3.0 mol L⁻¹ KCl) for 5 h, using a FTO electrode modified with α -NiCe. The reaction scheme and structures of the species corresponding to the A, B and C peaks were also included.

modified with α -Ni(OH)₂ and α -NiCe, in the absence and presence of prednisone, after 200 redox cycles, are depicted. A large arc is easily noticeable in the Nyquist plots in the absence of prednisone, but a more detailed analysis revealed the presence of two activated processes. The arc at high frequencies (low impedance) was assigned to the Ni(OH)₂/NiOOH (Ni²⁺/Ni³⁺) process, whereas the second one at lower frequencies was assigned to the oxidation of water to oxygen (Fig. 7A and C). In addition, a straight line at 45° in between those two arcs, characteristic of diffusion limited process, was assigned to electron transport through the electroactive material. The processes at high and low frequencies described above appear in the Bode phase plot in the 10¹–10⁴ Hz and 10⁻²–10⁰ Hz range (Fig. 7B and D), respectively.

The addition of prednisone has little effect on the impedance spectra of α -Ni(OH)₂ (Fig. 7A–B) but a dramatic change can be clearly seen for the α -NiCe modified electrode, enhancing the impedance (Fig. 7C) and leading to the appearance of a new process in the 10⁰ to 10² range in the Bode phase plot (Fig. 7D), probably associated with the interaction of prednisone as indicated by the new Raman bands at 1081 and 1535 cm⁻¹ (Fig. 5B). Also, a large peak appeared at 10² Hz suggesting a material with much higher catalytic activity for oxidation of prednisone, whereas the shoulder around 1 Hz suggests the presence of a small amount of a less active phase, as consequence of the relatively high degree of

disorder induced by incorporation of cerium ions in the nickel hydroxide structure.

The larger electrocatalytic activity of the mixed material is even more clearly evidenced in the electrochemical impedance spectroscopy data recorded at 0.5 V (Fig. 7E and F) and CV data (Fig. 9A and B), in the presence and absence of prednisone. Notice that the diameter of the arc assigned to oxidation of water decreased and the oxidation current increased upon addition of prednisone to both, α -Ni(OH)₂ and more significantly to α -NiCe. The enhanced conductivity associated with a much larger contribution of the electrocatalytic process, consequence of the larger relative concentration of the catalytic active sites in α -NiCe, is responsible for Nyquist and Bode phase plots dominated by that process. The lower impedance (Fig. 7E) and the high anodic current at 0.5 V (Fig. 9B) in the presence of prednisone indicates that the oxidation of the drug is much faster than the oxidation of water on the electrode surface, as confirmed by the shift of the Bode plot event to higher frequencies (4×10^{-4} to 9.5×10^{-4} Hz respectively, Fig. 7F), as expected for the formation of a larger amount of the catalytic active sites at 0.5 V.

The impedance spectra were simulated by the equivalent circuits shown in Fig. S5 (Supporting Information). The oxidation of α -Ni(OH)₂ to α -NiOOH was simulated by R₁ and C₁ in parallel, representing the charge transfer resistance and the double layer

Table 2
Analytical performance of modified electrodes for determination of Prednisone.

Modified electrodes	Technique	E _p (V vs Ag/AgCl (3.0 mol L ⁻¹ NaCl or KCl) ^a)	Linear range (x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	LOD (x10 ⁻⁸ mol L ⁻¹)	Ref.
Cu ₂ /EPPGE	SWV	-1.467	0.5–40	4.8	[32]
SWNT/EPPGE	SWV	-1.338	0.5–60	0.45	[13]
α -NiCe/FTO	Amp	+0.5 ^a	0.5–76.9	4.8	This work
α -NiCe/FTO	FIA	+0.5 ^a	4.0–10	0.84	This work

38

J.M. Gonçalves et al./Electrochimica Acta 247 (2017) 30–40

Fig. 9. A) Cyclic voltammograms of α -Ni(OH)₂ and B) α -NiCe recorded in 1.0 mol L⁻¹ KOH solution, in the presence and absence of 50 μ M of prednisone. C) Amperometric responses recorded at 0.5 V with bare FTO (blue line), and α -Ni(OH)₂ (black line) and α -NiCe (red line) modified FTO electrodes while successively injecting 20 μ L of prednisone in 5.0 mL of 1.0 mol L⁻¹ KOH electrolyte solution, increasing stepwise its concentration from 0.50 to 76.9 μ mol L⁻¹. D) Plots of current as a function of prednisone concentration. E) FIAs registered upon successive injections of 4, 6, 8 and 10 μ M prednisone solution in 1.0 mol L⁻¹ KOH; and F) Plot of current vs. [prednisone] in the 4 to 10 μ M range.

capacitance, respectively. The parallel circuit containing R_2 and C_2 are attributed to the catalytic oxidation of water on the electrode surface. The new process at 10^0 – 10^1 Hz, observed for α -NiCe modified electrodes, was modeled by a parallel circuit with elements R_3 and C_3 . Finally, R_s and W parameters are respectively

associated with the series resistance and the electron diffusion through the nanoparticles network.

On the other hand, the virtual disappearance of the small arc at high frequencies associated with the shift (4×10^2 to 1×10^3 Hz) of the Ni(OH)₂/NiOOH process to higher frequencies (Fig. 7E and 7F)

also indicate the positive effect of cerium ions on the conductivity of the mixed hydroxide (impedance spectra were simulated by the equivalent circuits shown in Fig. S6). In short, α -NiCe exhibited larger catalytic activity than α -Ni(OH)₂ for oxidation reactions, motivating us to go further and test the modified electrodes as sensors for amperometric determination of prednisone in tablets, as well as to identify the products formed in the electrocatalytic process, as discussed below.

In order to determine the oxidation products of prednisone, 10 mL of 1.0 mol L⁻¹ NaOH solution was deoxygenated by bubbling nitrogen gas in an ultrasound bath for 10 min, then 2 mg of prednisone were added. LC-MS analysis carried out soon after showed only the signal referent to prednisone (*m/z* 359.18; Retention Time 27.7 min). Nevertheless, the LC-MS analysis carried out after contact with air (30 minutes) indicated that more than 98% of prednisone was oxidized generating A and B as products (RT 24.4 and 25.1 min), indicating a quite fast oxidative hydroxylation reaction by O₂ from air, most likely at the allylic carbon, even in the absence of catalyst. Interestingly, the solution of A and B isomers (both exhibited the same *m/z* of 375.2 (Fig. S7)) was electrolysed at a fixed potential of 0.5 V (vs. Ag/AgCl in 3.0 mol L⁻¹ KCl) for 5 h, using a modified FTO electrode, while monitoring the current. The LC-MS analysis of the final solution indicated a new product C with *m/z* 299.2 (RT 31.7 minutes), formed by α -NiCe catalysed oxidative cleavage of the alkyl side chain, as shown in Fig. 8.

Finally, in order to better evidence the stability and reproducibility of those materials for sensor application, measurements based on successive addition of a standardized prednisone solution into 5.0 mL of 1.0 mol L⁻¹ KOH were carried out, setting the electrode potential to 0.5 V, in order to monitor the electrode performance in real time (Fig. 9C). The naked FTO electrode showed no response at all upon addition of prednisone, as indicated by the horizontal blue line, whereas a significant anodic current built-up for α -Ni(OH)₂ modified electrodes as prednisone concentration was increased from 0.5 up to 76.9 μ mol L⁻¹. In fact, a huge intensification of the electrode response was observed when the FTO electrode modified with α -NiCe was used, generating a typical staircase response.

The sensitivity of the modified electrodes can be compared more precisely in the plot of current as a function of prednisone concentration, as shown in Fig. 9D. Reproducible linear responses were found for both modified electrodes up to 76.9 μ mol L⁻¹, but α -NiCe showed one order of magnitude larger sensitivity (3.92×10^{-2} A mol⁻¹ L/cm²) than α -Ni(OH)₂ (4.35×10^{-3} A mol⁻¹ L/cm²), which reflected in a limit of detection as low as 4.8×10^{-8} mol L⁻¹ according to the relation LOD = 3SD/m.

In previous reports, the use of edge-plane pyrolytic graphite electrodes modified with carbon materials, such as fullerene [32] and single wall carbon nanotubes [13], as prednisone sensors by square wave voltammetry (SWV) were described. However, those measurements were based on the reduction reaction to prednisone, as described by Goyal et al. [13,32], thus contrasting with the strategy used in the present work based on the oxidation reaction of prednisone to generate the amperometric signal. Dynamic ranges from 0.5 to 40 and 0.5 to 60 μ M were achieved using respectively C₆₀ and SWCNT modified edge plane pyrolytic graphite electrodes (EPPGE), by setting the potential at -1.4 V, as compared with 0.5 to 76.9 μ M at the mild potential of 0.5 V realized with α -NiCe modified FTO electrodes in this work (Table 2). Fullerene modified electrodes gave the same limit of detection (LOD) of 4.8×10^{-8} mol L⁻¹, as expected for materials with comparable surface areas, but an order of magnitude lower LOD was achieved relative to SWCNT. At this point it is important to mention that our measurements were carried out in non-ideal conditions and using conventional amperometric method at a relatively low potential of 0.5 V, while increasing the concentration

of analyte, and not by a much more sensitive pulse technique such as SWV. In fact, when the same α -NiCe electrode was assembled in a more sensitive flow injection analysis configuration (Fig. 9E) sharp and reproducible signals, exhibiting much larger signal-to-noise ratio were obtained. Probably, this is consequence of the much lower noise level and increased signal associated with the hydrodynamic conditions, thus enhancing the sensitivity and decreasing the LOD about an order of magnitude to 8.4×10^{-9} mol L⁻¹ (Fig. 9F).

4. Conclusion

Mixed α -NiCe hydroxide nanoparticles were prepared and characterized, and its potentiality as sensor material for amperometric determination of prednisone was evaluated. Ce(III) was found to be incorporated in nickel hydroxide lattice, increasing the interlamellar space and inducing a strong stabilization of the material in the alpha crystalline phase, whilst decreasing the size of NPs and the electric resistance of the nanostructured material. In addition, it can be oxidized to Ce(IV), increasing the electrocatalytic activity and sensitivity of nickel hydroxide as amperometric sensor material. This property was revealed by EIS and reflected in the high sensitivity of the modified electrodes as prednisone sensors, as determined from the current vs. concentration plots. In fact, α -NiCe exhibited an order of magnitude higher sensitivity as compared to pure α -Ni(OH)₂ nanoparticles, and LOD equivalent to that previously reported for fullerene modified EPPGE electrodes. In short, the incorporation of 20 mol% of Ce(III) ions enhanced enormously the stability of Ni(OH)₂ nanoparticles in the alpha phase, while conferring enhanced electrocatalytic properties responsible for the fast oxidation of prednisone on α -NiCe modified FTO electrodes, allowing the realization of amperometric sensors with sensitivity as high as 3.9×10^{-2} A mol⁻¹ L/cm² and LOD as low as 8.4×10^{-9} mol L⁻¹, in the dynamic range from 0.5 up to 76.9 μ M, at working potential of +0.5 V vs Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl).

Acknowledgements

The authors are grateful to the Brazilian agencies "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico" (CNPq 402281/2013-6 and 306504-2011-1), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP/2013/24725-4 and 2015/2076-9) for financial support and fellowships (JMG CNPq 141853/2015-8, POR CNPq 141480/2014-9 and RRG CNPq 141386/2011-8). We also thank Brazilian Nanotechnology National Laboratory – LNNano/CNPq (Brazil) for the use of TEM/STEM and XPS facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.166>.

References

- [1] M.H. Spyridaki, P. Kiouisi, A. Vonaparti, P. Valavani, V. Zonaras, M. Zahariou, E. Sianos, G. Tsoupras, C. Georgakopoulos, Doping control analysis in human urine by liquid chromatography-electrospray ionization trap mass spectrometry for the Olympic Games Athens 2004: Determination of corticosteroids and quantification of ephedrine, salbutamol and morphine, *Anal. Chim. Acta* 573–574 (2006) 242–249.
- [2] S. Bergamaschi, R. Rusconi, M. Gervasoni, A.E. Rigamonti, S. Cella, S.R. Bareggi, Pharmacokinetics of prednisone and prednisolone in a case of hypothyroidism: Effect of replacement therapy, *Steroids* 70 (2005) 787–789.
- [3] R. Pavlovic, L. Chiesa, S. Soncin, S. Panseri, F.T. Cannizzo, B. Biolatti, P.A. Biondi, Determination of cortisol, cortisone, prednisolone and prednisone in bovine

- urine by liquid chromatography–electrospray ionisation single quadrupole mass spectrometry, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 35 (2012) 444–457.
- [4] E.N. Fung, Y.-q. Xia, A.-F. Aubry, J. Zeng, T. Olah, M. Jemal, Full-scan high resolution accurate mass spectrometry (HRMS) in regulated bioanalysis: LC–HRMS for the quantitation of prednisone and prednisolone in human plasma, *J. Chromatogr. B* 879 (2011) 2919–2927.
 - [5] I.A. Ionita, D.M. Fast, F. Akhlaghi, Development of a sensitive and selective method for the quantitative analysis of cortisol cortisone, prednisolone and prednisone in human plasma, *J. Chromatogr. B* 877 (2009) 765–772.
 - [6] C.Y. Cho, B.S. Shin, S.D. Yoo, Sensitive Analysis of Prednisolone and Prednisone in Human Plasma by Reverse Phase High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection, *Anal. Lett.* 36 (2003) 1573–1585.
 - [7] M. Yamaguchi, J. Ishida, T. Yoshitake, M. Nakamura, Determination of prednisolone and prednisone in plasma by liquid chromatography with fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta.* 242 (1991) 113–116.
 - [8] J.M. Lemus Gallego, J. Perez Arroyo, Determination of prednisolone acetate, sulfacetamide and phenylephrine in local pharmaceutical preparations by micellar electrokinetic chromatography, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 31 (2003) 873–884.
 - [9] W. Cao, Y. Ma, S. Qiao, P. Gong, S. Chen, J. Yang, Flow Injection Chemiluminescence Determination of Prednisone Acetate by Oxidation with N-Bromosuccinimide, *Anal. Lett.* 44 (2011) 105–116.
 - [10] S. Mazurek, R. Szostak, Quantitative Determination of Prednisone in Tablets by Infrared Attenuated Total Reflection and Raman Spectroscopy, *J. AOAC Int.* 95 (2012) 744–750.
 - [11] H.S. De Boer, P.H. Lansaat, K.R. Kooistra, W.J. Van Oort, Polarographic analysis for corticosteroids, *Anal. Chim. Acta.* 111 (1979) 275–279.
 - [12] H.S. de Boer, P.H. Lansaat, W.J. van Oort, Polarographic analysis for corticosteroids, *Anal. Chim. Acta.* 108 (1979) 389–393.
 - [13] R.N. Goyal, S. Bishnoi, Simultaneous voltammetric determination of prednisone and prednisolone in human body fluids, *Talanta* 79 (2009) 768–774.
 - [14] P.R. Martins, M.A. Rocha, L. Angnes, H.E. Toma, K. Araki, Highly Sensitive Amperometric Glucose Sensors Based on Nanostructured α -Ni(OH)₂(2) Electrodes, *Electroanal.* 23 (2011) 2541–2548.
 - [15] T.E.M. Nancy, V.A. Kumary, Synergistic electrocatalytic effect of graphene/nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 233–240.
 - [16] A. Babaei, A.R. Taheri, Nafion/Ni(OH)₂ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid, *Sensors Actuat. B-Chem.* 176 (2013) 543–551.
 - [17] A. Gao, X. Zhang, X. Peng, H. Wu, L. Bai, W. Jin, G. Wu, R. Hang, P.K. Chu, In situ synthesis of Ni(OH)₂/TiO₂ composite film on NiTi alloy for non-enzymatic glucose sensing, *Sensors Actuat. B-Chem.* 232 (2016) 150–157.
 - [18] Q. Wang, Y. Zhang, W. Ye, C. Wang, Ni(OH)₂/MoS_x nanocomposite electrode deposited on a flexible CNT/PI membrane as an electrochemical glucose sensor: the synergistic effect of Ni(OH)₂ and MoS_x, *J. Solid State Electr.* 20 (2016) 133–142.
 - [19] E.G.C. Neiva, M.M. Oliveira, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors, *Sci Rep.-UK* 6 (2016) 33806.
 - [20] A.L. Rinaldi, R. Carballo, Impedimetric non-enzymatic glucose sensor based on nickel hydroxide thin film onto gold electrode, *Sensors Actuat. B-Chem.* 228 (2016) 43–52.
 - [21] M.A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F.J. Anaissi, H.E. Toma, A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.* 11 (2011) 3985–3996.
 - [22] P.R. Martins, L.M.C. Ferreira, K. Araki, L. Angnes, Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid, *Sensors Actuat. B-Chem.* 192 (2014) 601–606.
 - [23] D. Wang, L. Pang, H. Mou, Y. Zhou, C. Song, Facile synthesis of CeO₂ decorated Ni(OH)₂ hierarchical composites for enhanced electrocatalytic sensing of H₂O₂, *RSC Adv.* 5 (2015) 24101–24109.
 - [24] K.-J. Feng, Y.-H. Yang, Z.-J. Wang, J.-H. Jiang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, A nano-porous CeO₂/chitosan composite film as the immobilization matrix for colorectal cancer DNA sequence-selective electrochemical biosensor, *Talanta* 70 (2006) 561–565.
 - [25] C. Ispas, J. Njagi, M. Cates, S. Andreescu, Electrochemical studies of ceria as electrode material for sensing and biosensing applications, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) F169–F176.
 - [26] A.K. Yagati, T. Lee, J. Min, J.-W. Choi, An enzymatic biosensor for hydrogen peroxide based on CeO₂ nanostructure electrodeposited on ITO surface, *Biosensors and Bioelectronics* 47 (2013) 385–390.
 - [27] S.K. Jha, C.N. Kumar, R.P. Raj, N.S. Jha, S. Mohan, Synthesis of 3D porous CeO₂/reduced graphene oxide xerogel composite and low level detection of H₂O₂, *Electrochim. Acta.* 120 (2014) 308–313.
 - [28] M.A. Rocha, F.J. Anaissi, H.E. Toma, K. Araki, H. Winnischofer, Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites, *Mater Res Bull.* 44 (2009) 970–976.
 - [29] C.V. Nunes, M. Danczuk, A.A. Bortoli, R.R. Guimarães, J.M. Gonçalves, K. Araki, E.d.P. Banczek, F.J. Anaissi, Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites, *J. Electrochem Soc.* 163 (2016) A2356–A2361.
 - [30] J.M. Gonçalves, R.R. Guimarães, C.V. Nunes, A. Duarte, B.B.N.S. Brandao, H.E. Toma, K. Araki, Electrode materials based on [small alpha]-NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices, *Rsc Adv* 6 (2016) 102504–102512.
 - [31] C.C. Tang, Y. Bando, B.D. Liu, D. Golberg, Cerium Oxide Nanotubes Prepared from Cerium Hydroxide Nanotubes, *Adv Mater* 17 (2005) 3005–3009.
 - [32] R.N. Goyal, S.P. Singh, S. Chatterjee, S. Bishnoi, Electrochemical investigations of prednisone using fullerene-C60-modified edge plane pyrolytic graphite electrode, *Indian J Chem A* 49 (2010) 26.

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Synergic effects enhance the catalytic properties of α -Ni(OH)₂-FeOCPc@rGO composite for oxygen evolution reaction

Josué M. Gonçalves^a, Tiago A. Matias^a, Lucas P.H. Saravia^a, Marcelo Nakamura^a,
Juliana S. Bernardes^b, Mauro Bertotti^a, Koiti Araki^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Butanta, Sao Paulo, SP, 05508-000, Brazil

^b National Nanotechnology Laboratory (LNNano), National Center for Energy and Materials (CNPEM), Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 10.000, Campinas, SP 13083-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 January 2018

Received in revised form

13 February 2018

Accepted 14 February 2018

Available online 15 February 2018

Keywords:

Nanocomposites

Alpha-nickel hydroxide

RGO

Iron phthalocyanine

Electrocatalysis

Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

The effect of size and degree of crystallinity, and the synergic interaction of α -Ni(OH)₂ nanoparticles (α -Ni) with reduced graphene oxide (rGO) and octacarboxyphthalocyanine iron(II) (FeOCPc), on the electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction (OER) are demonstrated using structurally well-defined nanocomposite materials. Larger and crystalline α -Ni@rGO-K nanoparticles (4.7 ± 1.8 nm) generated materials with higher activity than the respective α -Ni(OH)₂-Na derivatives (1.8 ± 0.3 nm), where the incorporation of rGO improved dramatically the performance. However, an even larger efficiency was achieved when α -Ni@rGO-K was covered up with a controlled amount of FeOCPc, a poor molecular OER catalyst, in this way demonstrating a synergic effect of that macrocycle on the reaction kinetics decreasing further the overpotential of the oxygen evolution reaction. In fact, α -NiFeOCPc@rGO-K was the ternary composite material with best performance, being able to sustain a stable current of 10 mA cm⁻² during 8 h of continuous electrolysis at 1.64 V vs RHE, in 1.0 mol dm⁻³ KOH solution, showing good perspectives as electrode material for OER.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of renewable energy sources, with no or minimal carbon emission from fossil fuels [1–5], is fundamental for the maintenance of the standards of life in modern society. The development of artificial photosynthesis to store solar energy as high energy chemicals [6,7] such as hydrogen, has attracted attention because of its high energy density [4,5,8] and generation of no associated pollutants when directly used in internal combustion engines or in fuel cells. Accordingly, the search for robust and efficient catalysts for decomposition/electrolysis of water in H₂ and O₂ is being carried out with renewed interest. In fact, extensive efforts have been carried out in the last decades and several promising catalysts, mainly based on noble metals, have been developed for the reduction process. Less attention, however, has been devoted to the oxygen evolution reaction, OER. In fact, the oxidation of water represented by the semi-reaction 2H₂O → O₂ +

4H⁺ + 4e⁻ (E⁰ = 1.23 V at pH = 0) continues to be quite challenging [6,7]. In fact, the multielectronic and multiprotic electron transfer nature leading to formation of a gaseous species, characteristic of the oxygen evolution reaction, tends to be quite slow and associated with considerable overpotentials. Noble metals, particularly high valence Ru and Ir oxo complexes [7,9–11], can improve the kinetics of such reaction thus enhancing the energy conversion efficiency.

One of the current challenges is to find robust materials with good catalytic properties based on cheaper and more abundant elements, especially first row transition metal (Mn, Co, Fe, Ni) oxides and hydroxides [11–17]. Recently, α -Ni(OH)₂ nanoparticles were reported to be stable and effective catalysts exhibiting a superior OER activity as compared to β -Ni(OH)₂ and RuO₂ in alkaline solution [18]. On the other hand, Corrigan et al. [19] demonstrated that the catalytic activity of nickel hydroxide is improved when doped with iron, thus lowering significantly the overpotential for OER [12–15]. Even though there is some controversy on the role of iron in the doped materials, it may act facilitating the formation of layered double hydroxide structures, in this way enhancing the

* Corresponding author.

E-mail address: koiaraki@iq.usp.br (K. Araki).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.080>

0013-4686/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

conductivity, decreasing the oxygen affinity for the nickel sites, accelerating the oxygen evolution process, and increasing the catalytic performance of the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ active sites [12,13]. For example, Klaus and coworkers [21] recently demonstrated that trace amounts of Fe impurities in the KOH solution used as electrolyte significantly improves the oxygen evolution reaction (OER) activity of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrocatalysts. In addition, the catalytic activity can be improved further by interaction of such Fe doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles with carbon nanomaterials, such as graphene [3,12,20], in order to enhance the conductivity and mechanical resistance without impacting significantly the weight and chemical stability. Analogously, Xia et al. [22] demonstrated that graphene/Ni–Fe layered double-hydroxide (RGO–Ni–Fe LDH) composite can be a highly active and durable electrocatalyst for OER, and with low current onset potentials.

Such evidences suggest that proper selection of components can lead to nanocomposite materials exhibiting synergic effects and enhanced performance. On the other hand, considerable efforts have been focused in the last years on the preparation of electrochemically more active nickel hydroxide nanoparticles stabilized in the alpha phase [23–25]; and an $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ nanocomposite material exhibiting enhanced stability and good perspectives for application in pseudosupercapacitors was recently reported [26]. Also, phthalocyanine complexes of the first-row transition metal elements are known to present electrocatalytic properties, as well as high chemical and thermal stability, chemical flexibility and low cost [27–31]. Accordingly, here we report on the enhancement of the performance of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles as electrocatalysts for OER as a function of their size and the synergic effects upon interaction with rGO and octa-carboxyphthalocyaninate iron(II), FeOCPc, generating binary $\alpha\text{-Ni@rGO}$ and ternary $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ composite materials.

2. Experimental

2.1. Syntheses

Analytical grade reagents and solvents were used throughout as received. Anhydrous glycerin, isopropyl alcohol, sulfuric acid, sodium nitrate, sodium borohydride, potassium permanganate, sodium hydroxide and potassium hydroxide were purchased from Synth Brasil. Nickel acetate tetrahydrate was purchased from Sigma-Aldrich, and *n*-butyl alcohol from Vetec. FeOCPc was prepared according to a previously reported procedure [32], typically by alkaline hydrolysis of tetra-diimidophthalocyaninate iron(II) prepared by the reaction of anhydrous ferric chloride, urea and pyromellitic dianhydride, catalyzed by ammonium molybdate.

The sol of nickel hydroxide–K nanoparticles ($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--K}$) was prepared as reported previously [33], by dissolving 4.8 mmol of the metal acetate in 25 mL of glycerin at 50 °C and adding respectively 9.6 mmol of KOH in *n*-butanol, and stored at room temperature before use.

The sol suspension of nickel hydroxide–Na nanoparticles ($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--Na}$) was prepared according to the method described by Danczuk et al. [34], by reaction of nickel acetate with sodium hydroxide in 1:2 M ratio, instead of KOH. Typically, 9.68 g of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100 mL of glycerin ($0.389 \text{ mol dm}^{-3}$) at 50 °C, under vigorous stirring, and cooled down to room temperature. Then, 100 mL of NaOH solution in *n*-BuOH ($0.778 \text{ mol dm}^{-3}$) were added, the mixture stirred for 6 h, and stored at room temperature.

Graphite Oxide (GrO) was prepared by a modified Hummers' method [35,36], as follow. Concentrated H_2SO_4 (115 mL) was added to a mixture of graphite flakes (5.0 g) and NaNO_3 (2.5 g). Then, KMnO_4 (15.0 g) was slowly added into the reaction mixture at 50 °C,

and kept under stirring for 6 h. The reaction mixture was carefully diluted with 400 mL of water, then cooled in a water bath before further reaction with 20 mL of H_2O_2 solution (30% v/v). After 30 min, the reaction mixture was centrifuged (5000 rpm, 10 min), and the supernatant decanted away. The solid material was then successively washed and centrifuged (5000 rpm for 10 min) with 800 mL of 30% HCl solution, and then with 400 mL of ethanol. The black solid was resuspended in 400 mL of diethylether, filtered out with a $0.45 \mu\text{m}$ PTFE membrane, and dried overnight at room temperature, under vacuum. Graphene oxide (GO) was prepared by dispersing the GrO (100 mg) in 100 mL of NaOH or KOH solution (final pH ≈ 13).

The $\alpha\text{-Ni@rGO}$ –Na and $\alpha\text{-Ni@rGO}$ –K nanocomposites were prepared by mixing 3.15 g of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--Na}$ and 6.06 g of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--K}$ sol in 100 mL of a fully dispersed GO suspension (1.0 g L^{-1}) under stirring. In this way, nanocomposites where each GO sheet is covered up with a monolayer of electrochemically active nickel hydroxide nanoparticles were obtained. In order to enhance the conductivity and electrocatalytic activity, this intermediate material was refluxed with 400 mg of NaBH_4 for 3 h, generating the desired nanocomposites with rGO, which were kept as a suspension. These materials were then functionalized with octacarboxyphthalocyaninate iron(II), FeOCPc, generating the ternary nanocomposites $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K, by reacting 15 mL of $\alpha\text{-Ni@rGO}$ –Na and $\alpha\text{-Ni@rGO}$ –K suspension with 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mL of a 1.0 mg mL^{-1} solution of FeOCPc under stirring. They were respectively named $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na (0.5:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na (1:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na (2:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na (4:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K (0.5:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K (1:15), $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K (2:15) and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K (4:15), and kept as colloidal suspensions for a week at room temperature before use.

2.2. Characterization

The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) in a Bruker D2 Phaser diffractometer using Cu K α source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°), in the 2θ range from 5 to 70° . The average grain size was estimated from the 101 reflection peaks, respectively for $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--Na}$ and $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--K}$, using the Debye–Scherrer equation (Eq. (1)),

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

where D is the average size of the nanoparticles, λ the wavelength of X-ray radiation ($1.5418 \text{ \AA}$), B the FWHM in radians, and $K = 0.9$ was used as Scherrer constant. The size distribution of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--Na}$ and $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--K}$ in the sol suspensions was also monitored by DLS using a Zetasizer Nano-ZS equipment from Malvern (Fig. S3).

UV–vis absorption spectra were recorded in a Hewlett Packard 8453A diode-array spectrophotometer, in the 190–1100 nm range, using 10.0 mm quartz cuvettes. The concentration of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--Na}$ and $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{--K}$ in the sol suspensions was determined by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy, TXRF, using a Bruker PICOFOX S2 spectrometer. The relative amounts of nickel and iron were measured by ICP–OES (Arcos/Spectro) using the concentrated dispersions of $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –Na and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ –K.

Chemical surface analyses of the nanocomposites were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer (Thermo Fisher Scientific, UK), equipped with a hemispherical electron analyzer and an Al K α microfocused monochromatized source with resolution of 0.1 eV. Survey (full-range) and high-resolution spectra for carbon were

acquired using a spot size of 400 μm and pass energy of 200 and 50 eV, respectively. The data were analyzed using the Thermo Advantage Software (Version 5.921).

Raman spectra were recorded in a WITec Alpha 300R confocal Raman microscope equipped with a 633 nm Ar laser (WITec, 2.75 mW cm^{-2}), 20 $\times$ objective (0.2 NA), and 600 lines mm^{-1} grating, setting the integration time to 32 s.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained in a JEOL JEM-2100 FEG equipment, at accelerating voltage of 200 kV. Samples were prepared on copper grids (TedPella), by dispersing 3 μL of a sample suspension previously diluted with water. Scanning Probe Microscopy (SPM) images were obtained using a Molecular Imaging PicoSPM I equipment and a PicoScan 2100 controller, using a silicon cantilever under attractive regime, with amplitude set point at 6.5 V. The typical tip radius was less than 10 nm.

Cyclic voltammetry measurements were carried out using an EcoChemie Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat, and a conventional three-electrodes cell, constituted by a Ag/AgCl (3.0 mol L^{-1} KCl) reference, a platinum wire counter and a modified glassy carbon (GC) working electrode. The potentials are all reported versus the reversible hydrogen electrode (RHE) determined using the equation $E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 1.025 \text{ V}$. Electrochemical impedance spectra were recorded from 0.01 to 10,000 Hz, modulating the frequency of a sinusoidal potential wave (amplitude = 10 mV) superimposed on a constant DC potential. RDE experiments were carried out using an Autolab (Metrohm Penslab) PGSTAT 302 N potentiostat/galvanostat, an EG&G/PAR model 636 ring-disk electrode system, an AFMSRX analytical rotator (Pine Instrument Co.), and a 7.5 mm diameter Pine Instrument Co. AFMT 28 T 29 T GC/GC RRDE electrode (bare and modified disk) was used as working electrode in RDE voltammetry experiments carried out at 1600 rpm to help dispersing the O_2 gas bubbles generated on the electrode surface.

2.3. Electrodes preparation and electrochemical characterization

The GC electrode was polished to mirror-like finishing with a polishing cloth using 0.05 μm alumina powder and cleaned in an ultrasound bath for 5 min. Afterwards, 10 μL of a dispersion of $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$, $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ were drop casted on the GC disk surface allowing it to dry for 4 h in air.

$\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$ and $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$ were centrifuged, resuspended in 2.0 mL of DI-water and centrifuged again. Then, the solid was resuspended in a mixture of 660 μL of DI-water, 200 μL of ethanol and 140 μL of 5% NafionTM solution. 2.0 mL of $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ suspension were centrifuged (14,000 rpm), resuspended in 2 mL of DI-water and centrifuged again in order to remove the excess and weakly bound FeOCPc molecules present in the ternary nanocomposite materials. When the supernatant solution came out colourless, the solid was resuspended in a mixture of 660 μL of DI-water, 200 μL of ethanol and 140 μL of 5% NafionTM solution. GC electrodes were modified by transferring 10 μL of this suspension onto the surface and letting it dry in air at room temperature, forming adherent homogeneous films.

3. Results and discussion

3.1. Morphological characterization

The properties of composites are highly dependent on the characteristics of the starting materials and the preparation method, since their microscopic structures are strongly dependent on the degree of aggregation of the components and on the micro-organization, in other words how they are assembled together. The materials described in this work have well defined structures and properties, and are constituted by isolated rGO sheets covered up with a monolayer of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles, on which a sub-monolayer of FeOCPc was deposited to get ternary nanocomposite materials exhibiting easily accessible electrocatalytic active sites on the surface. The strategy employed to assemble the composite materials is depicted in Scheme 1, and the structure was confirmed as described below.

The $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanocrystals average size was found to be significantly influenced by the alkaline hydroxide used in the synthesis, NaOH or KOH (Fig. 1). The $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ sol prepared with NaOH solution is essentially constituted by ~1.8 nm diameter quasi spherical nanoparticles, as shown in the TEM size distribution histogram ($1.8 \pm 0.3 \text{ nm}$) and TEM images of $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ (1:15) depicted in Fig. 1E and S1A. This result is confirmed by the

Scheme 1. Strategy used to assemble the $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ ternary nanocomposite materials.

AFM cross-section profile of the sol deposited on mica shown in Fig. 1A–B, which is characterized by about 3.5 nm steps. This is much larger than the thickness expected for a single rGO sheet (~0.8 nm) and consistent with the presence of a monolayer of 1.0–1.5 nm large nickel hydroxide NPs homogeneously deposited on both sides. The corresponding α -Ni(OH)₂-rGO-Na precursor exhibited a similar structure (Fig. S2), indicating that FeOCPc molecules are binding on the top through the carboxylate groups, probably forming a sub-monolayer, but without changing significantly the NPs size or the thickness of α -Ni(OH)₂-rGO- α -Ni(OH)₂ sheets.

In contrast, the nickel hydroxide NPs prepared with KOH are much larger and have an average diameter of ~5 nm (Fig. 1F), as confirmed by the TEM size distribution histogram (4.7 ± 1.8 nm, Fig. S1B), such that the average thickness of an isolated α -Ni(OH)₂-rGO- α -Ni(OH)₂ sheet should be proportionally larger. This was reflected in the step height of about 12 nm measured by AFM (Fig. 1C–D), consistent with the NPs size, and the presence of much larger features, as compared with the previous case, assigned to α -Ni(OH)₂ nanoparticles on the step plateaus. The morphology and size distribution are better visualized in the TEM images of the respective ternary composite materials (Fig. 1E–F). The relative

amounts of FeOCPc in the α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) and α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) composites were determined by comparing the ICP-OES signals of Ni and Fe.

The HRTEM image of α -NiFeOCPc@rGO-K shown in the inset of Fig. 1F is consistent with nanoparticles with a relatively high degree of crystallinity, as suggested by the presence of fringes corresponding to the diffraction planes. It should be noted that TEM images give information mainly on the nickel hydroxide NPs core, whereas AFM is also sensitive to the molecular species present on the top, thus giving much larger average particles sizes.

The smaller size of α -Ni(OH)₂-Na nanoparticles contributes significantly to the relatively much larger number of surface defects and essentially amorphous character as compared with α -Ni(OH)₂-K nanoparticles, as confirmed by X-ray diffractometry (Fig. 2). In fact, its XRD profile exhibited broad and low intensity 101 and 110 peaks associated with the Ni–O bonds, at 2θ 36.0° and 60.0°, and a more intense diffraction peak at $2\theta = 8.11^\circ$ (10.9 Å), assigned to the 003 reflection plane of nickel hydroxide in the alpha crystalline phase. On the other hand, α -Ni(OH)₂-K exhibited much better defined and intense characteristic 003, 006, 101 and 110 diffraction peaks at 2θ 9.0, 17.0, 36.0 and 60.0°, as expected for a

Fig. 1. Tapping mode AFM topographic images and corresponding height cross section profiles of α -NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (A–B) and α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (C–D) deposited on mica. TEM images of α -NiFeOCPc@rGO-Na 1:15 (E) and α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 (F). The HRTEM image of a typical NiO nanoparticle in α -NiFeOCPc@rGO-K, after dehydroxylation/dehydration reaction induced by the electron beam, is shown in the inset of F (top left).

Fig. 2. X-ray diffractograms of α -Ni(OH)₂-Na (red line) and α -Ni(OH)₂-K (black line). Samples were prepared by depositing the α -Ni(OH)₂ sol on cover slips and heating at 240 °C. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

composite material containing much larger α -Ni(OH)₂ nanocrystals (JCPDS #38–0715 catalog card). The average sizes of α -Ni(OH)₂-Na and α -Ni(OH)₂-K nanoparticles were estimated as being 1.7 and 5.1 nm based on the Debye–Scherrer equation, in good agreement with the AFM and TEM results.

The average size determined by DLS was significantly larger (respectively 8 and 22 nm, Fig. S3) than the values found by TEM and AFM, probably because of the much higher viscosity of the solution due to the presence of glycerine. This assumption is reinforced by the fact that the ratio of the average diameter of the nanoparticles prepared with KOH and NaOH, $d_K/d_{Na} = 2.75$, consistent with the result determined by microscopy techniques.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a powerful tool commonly used to study the degree of oxidation and structural defects in carbon materials such as GO and rGO, by monitoring the C and O atoms photoelectron transitions. The peaks appearing at 530 and 284 eV in the survey spectra of GO and rGO samples correspond to the O1s and C1s transitions, respectively (Fig. S4). The ratio of the C1s and O1s XPS peak intensities can be used to estimate the relative oxygen content in those graphene derivatives. For instance, the ratio was 2.1 for GO but increased to 3.5 after reduction with NaBH₄ as expected for a decrease in the concentration of oxygen containing groups in the reduced carbon material.

On the other hand, the deconvoluted high-resolution C1s XPS spectrum shown in Fig. 3A, clearly indicate the presence of considerable amounts of oxygenated carbon atoms, especially as C–O bonds (46.6%) associated with hydroxyl and epoxy groups on the GO surface. However, after the chemical reduction with borohydride, the amount of such C–O bonds decreased to 11.5% while restoring the C=C bonds, increasing the relative percentage from 0.6% to 77.2%, as shown in Fig. 3B. Moreover, the relative percentage of carbonyl groups (C=O) increased from 5.2% in GO to 11.3% in rGO, indicating that the in-plane C–O bonds were the preferential reduction sites by NaBH₄.

Reduced graphene oxide (rGO), α -Ni(OH)₂, FeOCPC, and the K-derivatives of the nanocomposites were characterized by Raman spectroscopy. Reduced graphene oxide showed the characteristic D band at 1330 cm^{−1} and the G band at 1595 cm^{−1} (Fig. 5A), where the D band is ascribed to the breathing modes of sp² aromatic carbon rings in regions with structural disorder and defects, whereas the G peak is related to the first-order scattering of E_{2g} phonons of in-plane bond-stretching motions of sp² carbon atoms [37]. On the other hand, the low scattering cross-section of α -Ni(OH)₂ precluded its detection in the nanocomposite materials by this technique. In fact, when the laser power was increased to enhance the signal-to-noise ratio, typically above 4.4 mW cm^{−2}, a dehydroxylation/dehydration process took place generating NiO nanoparticles. Similar behavior was observed during the TEM experiments. This process can be easily confirmed by the appearance of an intense Ni–O stretching mode band at 325 cm^{−1} in the Raman spectrum of α -Ni(OH)₂ (Fig. S5) [26]. The presence of intercalated acetate and glycerin in α -Ni(OH)₂ was confirmed by their typical vibrational bands at 1630 (νC=O), 1352 (δC–OH), 1458 (δCOO[−]), and 1063 cm^{−1} (νC–O of polyol), as shown in Fig. S5, indicating the existence of quite strong interactions precluding their complete removal from the material even after several washing steps with a Milli-Q water/isopropanol mixture. The Raman spectrum of FeOCPC showed peaks at 685 and 750 cm^{−1} assigned to the φC–C macrocycle ring deformation and γC–H out of plane deformation modes, respectively, whereas the band at 1185 cm^{−1} was attributed to νC–N in-plane stretching mode. The peaks at 1320 (νC–C), 1427 (νC–H in-plane bending mode) and 1530 cm^{−1} (νC–N) were associated with FeOCPC isoindole groups [38–41]. Accordingly, reduced graphene oxide and FeOCPC exhibit contrasting spectral profiles and typical peaks that can be easily found in the ternary nanocomposite materials, particularly in α -NiFeOCPC@rGO-K (4:15). The presence of FeOCPC peaks can also be observed in α -NiFeOCPC@rGO-K (2:15) spectrum, as shown in Fig. 4B. In fact, all spectra are the sum of the spectral features of each component in the composite materials, and proportional to their relative amounts, as expected for weakly interacting constituents.

Fig. 3. High-resolution C1s XPS spectrum of (A) GO and (B) reduced GO confirming the presence of different functional groups in the plane and edges of GO.

3.2. Electrocatalytic properties

Alpha nickel hydroxide nanoparticles exhibit good electrocatalytic activity for oxidation of water in 1.0 mol L^{-1} KOH solution, as shown in Fig. 5A. However, the rate of such electrochemical process can be enhanced by the incorporation of high conductivity and catalytic active materials such as rGO and metallated phthalocyanine derivatives (FeOCPc). Accordingly, the surface of glassy carbon electrodes was modified with $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$, $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ for further evaluation of the electrocatalytic activity of the immobilized materials. For this purpose, the amount of nanocomposite material deposited on the GC electrode was carefully controlled by the volume of suspension transferred onto the surface. After drying, the modified electrodes were assembled in a conventional three-electrodes electrochemical cell and the polarization curve recorded in 1.0 mol L^{-1} KOH electrolyte solution by rotating disk voltammetry, RDE, at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Voltammograms recorded from 1.0 V vs RHE to more positive potentials (up to 3.0 V vs RHE), and the respective Tafel plots, are shown in Fig. 5A and B. A rotation rate of 1600 rpm was employed to assure efficient removal of eventually formed oxygen bubbles.

The inspection of the curves shown in Fig. 5A clearly reveals the quite low electrocatalytic activity of FeOCPc for oxidation of water, as the onset potential was found at 2.25 V vs RHE. On the other hand, rGO exhibited more pronounced activity as confirmed by a cathodic shift of about 0.7 V , consistent with previous reports describing the remarkable features of this carbon material [20,22]. The GC electrode presented the lowest catalytic activity (onset potential at 2.3 V), but the overpotential was notably reduced upon modification with $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-K}$ and $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Na}$ nanoparticles (onset potential at about 1.7 V). The incorporation of rGO to those materials, generating the binary composite $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$, shifted further the onset potential to 1.60 V , indicating a superior intrinsic catalytic activity as consequence of the synergistic interactions between $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and rGO for OER. However, the onset potential was shifted to 1.54 V for $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$, a potential 60 mV less positive than for the respective Na-derivative, clearly indicating that this material outperforms the previous one.

Considering the low performance of FeOCPc for OER and the fact that this molecule is deposited on the surface, the results obtained

with the ternary composites $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$ were surprisingly better than that for the binary composites, as indicated by the shift of the respective J- η curves to even less positive values. The role of FeOCPc on the electrocatalytic mechanism is not clear, but in all cases the nanocomposite prepared with the K-derivatives, containing larger and more crystalline nickel hydroxide nanoparticles, were more positively affected by the incorporation of rGO and FeOCPc, suggesting a catalytic effect dependent on the nanocrystallite size and the relative amount of FeOCPc. The overpotentials and Tafel slopes of above described materials were compared with of other catalysts recently described in the literature (Table S1). The $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO}$ and $\alpha\text{-Ni@rGO}$ derivatives presented good electrochemical parameters but the $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ exhibited the best ones and should outperform all the others for OER.

Interestingly enough the incorporation of rGO generating the composite materials was found to be detrimental to the conductivity of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, as confirmed by the relatively much larger Tafel slopes. As shown in Fig. 5B, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ presented slopes in the $120\text{--}130 \text{ mV/dec}$ range, as compared with $170\text{--}220 \text{ mV/dec}$ for $\alpha\text{-Ni@rGO-K}$ and $\alpha\text{-Ni@rGO-Na}$. Nevertheless, the binding of FeOCPc partially reverted that negative tendency and the slopes decreased to $140\text{--}150 \text{ mV/dec}$ for $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ and $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-Na}$, as confirmed by the LSV voltammetry results (Fig. 5). The Tafel slope of 140 mV/dec determined for $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ also indicates that the rate determining step of the OER process is the adsorption of OH^- on the catalyst surface rather than the diffusion of hydroxide ions to the electrode surface [42].

The detrimental effect of rGO on binary nanocomposites conductivity probably is been induced by the fact that its relatively large and hydrophobic layered structure may inhibiting the electrolyte diffusion at microscopic level, fundamental for the electrochemical process and conductivity of nickel hydroxide nanoparticles by hopping mechanism. However, it is notable the synergic effects on the OER electrocatalytic activity, as indicated by the shift of the onset potential from about 1.6 to 1.5 V vs RHE, probably associated with the formation of more efficient active sites upon interaction of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, rGO and FeOCPc in the ternary composite materials. At this point, it is important to stress that the K-derivatives always exhibited much better electrocatalytic properties than the respective Na analogues (Fig. 5), indicating the

Fig. 4. (A) Raman spectrum of a) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (black line), b) rGO (red line) and c) FeOCPc (blue line). (B) Raman spectrum of a) $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ 2:15 (black line), b) $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ 4:15 (red line), and c) $\alpha\text{-NiFeOCPc@rGO-K}$ 1:15 (blue line) nanocomposites. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

relevance of α -Ni(OH)₂ nanoparticles size (Fig. 1) and the crystalline structure on the electrocatalytic properties. The enhanced reactivity of the α -Ni(OH)₂-K composites may be related to the higher degree of crystallinity and larger spacing between the stacked rGO sheets (12 nm apart), favoring the diffusion/transport of hydroxide anions and alkaline cations thus assuring larger concentrations of reactants at the active sites during the electrochemical process.

Accordingly, a careful study was carried out to evaluate the influence of the relative amounts of FeOCPc on the electrocatalytic activity of α -NiFeOCPc@rGO-K ternary nanocomposite for OER. Good results were obtained with a 0.5:15 proportion, but the best performance was achieved when 1.0 mL of the macrocycle complex was added to 15 mL of α -Ni(OH)₂@rGO-K suspension (FeOCPc/rGO 1:15), then decreasing sharply when larger amounts of the macrocycle were incorporated (Fig. 6). The increase in the overpotential and the decrease in the electrocatalytic current for composites containing larger amounts of FeOCPc in between the rGO sheets probably is associated with the electrolyte diffusion at microscopic level, particularly of OH⁻ ions, that now has been hindered by the electrostatic repulsion by the highly negatively charged macrocycle. However, much smaller amounts than the optimal one are not as effective, strongly suggesting a synergic electrocatalytic effect, since the number of active sites diminishes when the proportion of FeOCPc/rGO decreases from 1:15 to 0.5:15 v/v.

A behavior consistent with the previous observations was also obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as shown in Fig. 7A–B, where the Nyquist and Bode plots for GC

Fig. 6. iR-corrected LSV polarization curves at $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, after 70 to 100 CV cycles, in 1.0 mol L^{-1} KOH solution for α -NiFeOCPc@rGO-K nanocomposites prepared by addition of 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 mL of FeOCPc to 15 mL of the α -Ni@rGO-K suspension. The working electrode was constantly rotated at 1600 rpm to remove the O₂ bubbles.

electrodes modified with α -NiFeOCPc@rGO-K (0.5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) and α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15) are depicted. A large arc is easily noticeable in the Nyquist plots, but a more detailed analysis revealed the presence of two activated processes (Insert Fig. 7A). The arc at higher frequencies (low impedance) was assigned to the Ni(OH)₂/NiOOH (Ni²⁺/Ni³⁺) process, whereas the second one at lower frequencies was assigned to the oxidation of water to molecular oxygen (Fig. 7A and B). In addition, a straight line at 45° in between those two arcs, characteristic of diffusion limited process, was assigned to the charge transport through the electroactive materials. The processes at high and low frequencies appeared in the Bode phase plot in the 10^3 – 10^4 Hz and 10^{-2} – 10^2 Hz range (Fig. 7B), respectively. It is important to note that the lower resistances related to the water oxidation process were measured for the materials with lower amounts of FeOCPc. In general, there was an increase in the resistance as the quantity of the macrocycle increased, as discussed above and confirmed by the increase of the corresponding arc in the Nyquist plots (Fig. 7A). The lowest charge transfer resistance was measured for the α -NiFeOCPc@rGO-K 1:15 composite, as can be confirmed in Table S2.

The impedance spectra were simulated using the equivalent circuit shown in Fig. 7C and the calculated parameters listed in Table S2. The oxidation of α -Ni(OH)₂ to γ -NiOOH was simulated by R₁ and C₁ connected in parallel, respectively representing the charge transfer resistance and the double layer capacitance, whereas R₂ and C₂ in parallel represents the catalytic oxidation of water on the modified electrode surface. Finally, R_s and W parameters are respectively associated with the series cell resistance and the resistance to electron diffusion through the nanocomposite materials.

Finally, electrolysis experiments (j - t) were carried out at a constant potential of 1.64 V vs RHE, in 1.0 mol L^{-1} KOH solution, to evaluate the electrocatalytic performance and robustness of the ternary nanocomposites. As shown in Fig. 8A, the current density of the α -NiFeOCPc@rGO-K modified GC electrodes was sustained for up to 8 h of continuous operation, with only a slight decay, indicating the high durability of that ternary nanocomposite, as confirmed by LSV before and after the electrolysis experiment (Fig. 8B). In fact, there were no significant changes or oxidation of rGO sheets in the composite material after electrolysis since the C/O ratios determined from the XPS survey spectra were 2.37 and 2.27, respectively before and after the electrolysis experiment. In addition, digital photos (Fig. 8D) taken during the electrolysis

Fig. 5. iR-corrected LSV polarization curves at $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ after 70 to 200 CV cycles, in 1.0 mol L^{-1} KOH solution (A) and corresponding (same colour) Tafel plots (B) for α -Ni@rGO-K, α -Ni@rGO-K, α -NiFeOCPc@rGO-K, and α -NiFeOCPc@rGO-K nanocomposites. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

168

J.M. Gonçalves et al. / *Electrochimica Acta* 267 (2018) 161–169

Fig. 7. EIS data and the respective simulated curves for GC electrodes modified with α -NiFeOCPc@rGO-K (0.5:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15), α -NiFeOCPc@rGO-K (2:15) and α -NiFeOCPc@rGO-K (4:15). (A) Nyquist, (B) Bode phase plots at DC potential of 1.525 V vs RHE, and (C) the equivalent circuit used in the simulations. The EIS measurements were recorded superimposing an AC perturbation ($\Delta E = 10$ mV) in the 0.01 to 10,000 Hz range, after 200 successive CV cycles in the 1.025–1.625 V vs RHE range, at scan rate of 0.1 V s^{-1} .

Fig. 8. (A) Current density as a function of time registered during electrolysis (OER) using GC electrodes modified with α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) and α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) at a constant potential of 1.64 V and 1.67 V vs RHE, respectively. The LSV of GC electrodes modified with (B) α -NiFeOCPc@rGO-K (1:15) and (C) α -NiFeOCPc@rGO-Na (1:15) in 1.0 mol dm^{-3} , before (black line) and after (red line) 8 h of continuous electrolysis is also shown. The working electrode was constantly rotated at 1600 rpm to remove the large amounts of O_2 bubbles generated in the process, as shown in (D) the photo. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

process showed vigorous formation of bubbles on the surface, as expected for the evolution of large amounts of dioxygen gas. The superior long-term durability of the catalyst at relatively high current density indicates its potentiality as a new platform for oxygen evolution electrodes. In contrast, a significant current decrease was observed after 3 h of electrolysis in the case of the GC electrode modified with α -NiFeOCPc@rGO-Na. This can be related to a more or less fast conversion of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Na nanoparticles to the beta phase, as confirmed by the anodic displacement and large decrease of the oxidation peak current after 8 h of electrolysis (Fig. 8C).

4. Conclusions

The structure and morphology of α -NiFeOCPc@rGO ternary composites were investigated by TEM, AFM, XRD, DLS, XPS and ICP-OES and the electrochemical properties characterized by CV, LSV and EIS measurements. The larger and more crystalline α -Ni@rGO-K nanoparticles ($4.7 \pm 1.8 \text{ nm}$) and the respective nanocomposites with rGO and FeOCPc were demonstrated to exhibit superior electrocatalytic properties for the oxygen evolution reaction as compared with the respective α -Ni(OH) $_2$ -Na derivatives ($1.8 \pm 0.3 \text{ nm}$), indicating the relevance of α -Ni(OH) $_2$ crystal size

and crystalline structure. Furthermore, the enhanced OER activity of the composite materials was originated from synergic effects resultant from the interaction of α -Ni(OH)₂ with rGO and FeOCP, since the isolated materials, particularly FeOCP, have much lower activity than the respective ternary composite materials. In fact, α -NiFeOCP@rGO-K outperformed all the others, being able to sustain a stable current of 10 mA cm⁻² during 8 h of continuous electrolysis at 1.64 V, in 1.0 mol dm⁻³ KOH solution.

Acknowledgements

Authors are grateful to the Brazilian agencies “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo” (FAPESP), “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq), and “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” (CAPES), for the financial support (CNPq 402281/2013-6 and 306504-2011-1, and FAPESP 2015/20776-9) and fellowships (JMG, CNPq 141853/2015-8 and LPHS, CAPES). We also thank Brazilian Nanotechnology National Laboratory - LNNano@CNPEM (Brazil) for the use of TEM and XPS facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.080>.

References

- N.S. Lewis, Introduction: solar energy conversion, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12631–12632.
- N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 103 (2006) 15729–15735.
- D.G. Nocera, Living healthy on a dying planet, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 13–15.
- D.G. Nocera, Chemistry of personalized solar energy, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10001–10017.
- D.G. Nocera, Personalized energy: the home as a solar power station and solar gas station, *ChemSusChem* 2 (2009) 387–390.
- S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, Molecular artificial photosynthesis, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7501–7519.
- M.D. Kärkkäs, O. Verho, E.V. Johnston, B. Åkermark, Artificial photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11863–12001.
- P.V. Kamat, J. Bisquert, Solar fuels. Photocatalytic hydrogen generation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14873–14875.
- R. Cao, W. Lai, P. Du, Catalytic water oxidation at single metal sites, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8134–8157.
- T.A. Matias, A.P. Mangoni, S.H. Toma, F.N. Rein, R.C. Rocha, H.E. Toma, K. Araki, Catalytic water-oxidation activity of a weakly coupled binuclear ruthenium polypyridyl complex, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 5547–5556.
- J.D. Blakemore, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, Molecular catalysts for water oxidation, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12974–13005.
- F. Dionigi, P. Strasser, NiFe-based (Oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016), 1600621–n/a.
- J.R. Galán-Mascarós, Water oxidation at electrodes modified with earth-abundant transition-metal catalysts, *ChemElectrochem* 2 (2015) 37–50.
- I. Roger, M.D. Symes, First row transition metal catalysts for solar-driven water oxidation produced by electrodeposition, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 6724–6741.
- I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 0003.
- M. Wang, T. Qian, S. Liu, J. Zhou, C. Yan, Unprecedented activity of bifunctional electrocatalyst for high power density aqueous zinc-air batteries, *ACS Appl. Mater. Inter.* (2017).
- M. Wang, T. Qian, J. Zhou, C. Yan, An efficient bifunctional electrocatalyst for a zinc-air battery derived from Fe/N/C and bimetallic metal-organic framework composites, *ACS Appl. Mater. Inter.* 9 (2017) 5213–5221.
- M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, Y. Yan, Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7077–7084.
- D.A. Corrigan, The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 377–384.
- W. Ma, R. Ma, C. Wang, J. Liang, X. Liu, K. Zhou, T. Sasaki, A superlattice of alternately stacked Ni-Fe hydroxide nanosheets and graphene for efficient splitting of water, *ACS Nano* 9 (2015) 1977–1984.
- S. Klaus, Y. Cai, M.W. Louie, L. Trotochaud, A.T. Bell, Effects of Fe electrolyte impurities on Ni(OH)₂/NiOOH structure and oxygen evolution activity, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 7243–7254.
- D.-c. Xia, L. Zhou, S. Qiao, Y. Zhang, D. Tang, J. Liu, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, Graphene/Ni-Fe layered double-hydroxide composite as highly active electrocatalyst for water oxidation, *Mater. Res. Bull.* 74 (2016) 441–446.
- C.V. Nunes, M. Danczuk, A.A. Bortoti, R.R. Guimarães, J.M. Gonçalves, K. Araki, E.D.P. Banczek, F.J. Anaissi, Enhanced stability and conductivity of α -Ni(OH)₂/smectite clay composites, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2356–A2361.
- J.M. Gonçalves, R.R. Guimarães, B.B.N.S. Brandão, L.P.H. Saravia, P.O. Rossini, C.V. Nunes, J.S. Bernardes, M. Bertotti, L. Angnes, K. Araki, Nanostructured α -NiCe mixed hydroxide for highly sensitive amperometric prednisone sensors, *Electrochim. Acta* 247 (2017) 30–40.
- C.V. Nunes Jr., M. Danczuk, A.A. Bortoti, J.M. Gonçalves, K. Araki, F.J. Anaissi, Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide nanocomposite, *J. Power Sources* 297 (2015) 408–412.
- J.M. Gonçalves, R.R. Guimarães, C.V. Nunes, A. Duarte, B.B.N.S. Brandão, H.E. Toma, K. Araki, Electrode materials based on α -NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices, *Rsc Adv.* 6 (2016) 102504–102512.
- T.A. Matias, G.C. Azzellini, L. Angnes, K. Araki, Supramolecular hybrid organic/inorganic nanomaterials based on metalloporphyrins and phthalocyanines, in: J.H. Zagal, F. Bedioui (Eds.), *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*, vol. 2, Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 1–82.
- N. Morlanés, K.S. Joya, K. Takanabe, V. Rodionov, Perfluorinated cobalt phthalocyanine effectively catalyzes water electrooxidation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 49–52.
- N. Morlanés, K. Takanabe, V. Rodionov, Simultaneous reduction of CO₂ and splitting of H₂O by a single immobilized cobalt phthalocyanine electrocatalyst, *ACS Catal.* 6 (2016) 3092–3095.
- G.L. Elizarova, L.G. Matvienko, N.V. Lozhkina, V.E. Maizlish, V.N. Parmon, Homogeneous catalysts for dioxygen evolution from water. Oxidation of water by trispyridylruthenium(III) in the presence of metallophthalocyanines, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1981) 285–288.
- T. Abe, K. Nagai, S. Kabutomori, M. Kaneko, A. Tajiri, T. Norimatsu, An organic photoelectrode working in the water phase: visible-light-induced dioxygen evolution by a perylene derivative/cobalt phthalocyanine bilayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2778–2781.
- D. Li, S. Ge, J. Huang, J. Gong, P. Yan, W. Lu, G. Tian, L. Ding, Fast chromogenic identification of phenolic pollutants via homogeneous oxidation with t-BuOOH in the presence of iron (III) octacarboxyphthalocyanine, *Catal. Commun.* 45 (2014) 95–99.
- M.A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F.J. Anaissi, H.E. Toma, A new insight on the preparation of stabilized α -nickel hydroxide nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 3985–3996.
- M. Danczuk, C. Nunes Jr., K. Araki, F. Anaissi, Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂, *J. Solid. State. Electr.* 18 (2014) 2279–2287.
- W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339, 1339.
- D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, I.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814.
- A. Adán-Más, R.G. Duarte, T.M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, M.F.G. Montemor, Enhancement of the Ni-Co hydroxide response as energy storage material by electrochemically reduced graphene oxide, *Electrochim. Acta* 240 (2017) 323–340.
- D.R. Tackley, G. Dent, W. Ewen Smith, IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3949–3955.
- D.R. Tackley, G. Dent, W. Ewen Smith, Phthalocyanines: structure and vibrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1419–1426.
- R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El-Sayed, FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mol. Struct.* 753 (2005) 119–126.
- C. Murray, N. Dozova, J.G. McCaffrey, S. FitzGerald, N. Shafizadeh, C. Crepin, Infra-red and Raman spectroscopy of free-base and zinc phthalocyanines isolated in matrices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10406–10422.
- J. Chen, J. Chen, D. Yu, M. Zhang, H. Zhu, M. Du, Carbon nanofiber-supported PdNi alloy nanoparticles as highly efficient bifunctional catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 17–26.

Research Article

Unexpected Stabilization of α -Ni(OH)₂ Nanoparticles in GO Nanocomposites

Josué M. Gonçalves¹, Kamilla M. Alves,² Manuel F. Gonzalez-Huila,¹ Alfredo Duarte,¹ Paulo R. Martins,² and Koiti Araki¹

¹Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Av. Lineu Prestes 748, 05508-000 Sao Paulo, SP, Brazil

²Instituto de Química, Universidade de Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

Correspondence should be addressed to Josué M. Gonçalves; josuemartins@usp.br and Koiti Araki; koiaraki@iq.usp.br

Received 9 July 2018; Revised 10 August 2018; Accepted 28 August 2018; Published 18 December 2018

Academic Editor: Xuping Sun

Copyright © 2018 Josué M. Gonçalves et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Large specific charge capacity Ni(OH)₂@GO nanocomposites, able to withstand high current densities and more than 500 redox cycles without significant loss of charge storage capacity, were realized thanks to unexpected stabilization of electrochemically active α -Ni(OH)₂ nanoparticles by GO and were characterized by TEM, XRD, FTIR, TXRF, and confocal Raman microscopy. Stable and adherent films with low electric resistance, able to withstand current densities as high as 100 A g⁻¹, were generated, as demonstrated by CV, EIS, and galvanostatic charge-discharge measurements, showing good perspectives as electrode material for hybrid energy storage devices.

1. Introduction

Energy storage devices are fundamental components of the energy matrix nowadays because of the increasing number and variety of mobile and portable devices, especially the increasing demand from the transportation industry, whose growth is dependent on the continuous development of high-power, high-energy density, fast-charging-discharging, and excellent life cycle devices [1]. Supercapacitors and hybrid supercapacitors are promising high-performance devices to fulfil those demanding requirements.

There are two types of supercapacitors, double-layer electrochemical capacitors (EDLCs) and pseudocapacitors, where the former stores energy only by capacitive processes whereas the latter does it by Faradaic processes [2] but with a capacitor-like behaviour, i.e., a relatively constant capacitance is achieved within a potential window. Light- and high-surface area carbon-based materials tend to present large storage capacity at the electrode/electrolyte interface, as expected for high-power density and fast-charge-transfer materials, in addition to high chemical and mechanical

stability. Unfortunately, though, despite all those very interesting properties, the energy density is not high enough for most applications. Accordingly, Faradaic processes must be also exploited in order to overcome such a drawback. In fact, transition metal oxides such as RuO₂ [3] and MnO₂ [4] are pseudocapacitive materials [5] with high specific redox capacitance but their charging-discharging speed is limited by the electronic/ionic conductivity. In addition, they tend to be less durable providing devices with shorter life cycles [6]; rare element- (such as ruthenium) based materials are expensive, and their production and supply are susceptible to some factors that are not under control. In this context, hybrid supercapacitors are interesting alternatives.

On the other hand, hybrid supercapacitors are energy storage devices achieved by putting together a supercapacitor and a battery-type electrode. This type of electrode is commonly coupled with electrical double-layer electrodes to combine the favorable characteristics of batteries (high energy density) with those of supercapacitors (high power output) [7]. The energy storage in battery-type electrode materials such as Co₃O₄, NiO, ZnCo₂O₄, Fe₂O₃, NiCo₂O₄,

and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ also is based on Faradaic processes, but their specific capacitance is strongly dependent on the voltage window, in contrast with that of supercapacitor materials, and thus, specific capacity [7–9] (in C/g or mA·h/g unit) should be adopted as the energy storage metric.

Lithium-based batteries and storage devices are already outperforming all others and are the ones with the fastest development curve, being the dominant technology nowadays. In fact, they present the highest charge density and are becoming more and more reliable and efficient. However, the lithium sources are limited [10] and located in few countries such as Chile, Argentina, and Bolivia (South America's "lithium triangle") [11], some suffering with frequent geopolitical issues that may undermine long-term initiatives. Accordingly, it is important to continue the development of reliable technological alternatives as strategic backup in eventualities since there is a prognostic that most of the annual production of lithium will be necessary for fabrication of only about half a million electric cars a year.

In this context, nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) has been extensively investigated as potential electrode material of hybrid supercapacitors [8, 9, 12, 13] and batteries [14], due to its high charge capacity, reliability, abundance, low toxicity, and safety as compared to flammable lithium-based materials. Nickel hydroxide can be found in the more disorganized alpha (α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$) and the more crystalline beta-phase (β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Beta nickel hydroxide is the thermodynamically most stable material which is converted to β - NiOOH in the charging process [15] of batteries. However, the $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ potential initially found at 530 mV is continuously shifted to more positive potentials as a function of time and the number of charge/discharge cycles, finally leading to the evolution of molecular oxygen (O_2) and consequent loss of efficiency [15].

The best choice would be turbostratic alpha- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ materials, when stabilized enough against the conversion to the thermodynamically most stable beta-phase material during storage and operation conditions, presenting a much larger conductivity and a theoretical specific capacity as high as $433 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. In fact, strategies based on the incorporation of different metal cations (Al [16], Mn [17], Fe [18, 19], Co [20], Cu [21], Zn [22], Y [23], Pb [24], Ce [25]); intercalation of anions (nitrate) [26–28], chloride [27], sulphate [27], cyanate [29], carbonate [29, 30], acetate [30], succinate [30], glutarate [30], and adipate [30]); and preparation of nanocomposites (with clays [31, 32], graphite [33], carbon nanotubes [5, 34], and reduced graphene oxide [35, 36]) were exploited in an attempt to improve the electrochemical properties and/or stability of nickel hydroxide in the alpha phase.

The reticular substitution of Ni^{2+} by other M^{2+} cations can induce localized defects, but when the substitution involves M^{3+} cations, the excess positive charge must be neutralized by OH^- or other intercalated anions or by release of protons. Nitrate is the most commonly intercalated anion among all other generating materials with the general formula $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_y\text{B}_z\cdot n\text{H}_2\text{O}$, where A and B are, respectively, monovalent and divalent anions and $x = y + 2z$ [30, 37]. However, Lee et al. [28] demonstrated that bulky

intercalated anions can inhibit ion diffusion and impair the electrochemical properties.

In a pioneering work in this field, M. S. Kim and K. B. Kim [38] confirmed the low stability of nickel hydroxide in the alpha phase, where a significant decrease of the peak current was observed right in the second voltammetric cycle, as consequence of its conversion to the beta phase. A more recent and interesting approach for stabilization of α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is the preparation of nanoparticle-based composites. Rocha et al. reported that α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ can be stabilized by interaction with montmorillonite clay and heat treatment but the conversion to the beta phase was observed before 200 consecutive redox cycles [39]. More recently, Nunes et al. [32] realized a composite material in which the clay particles were covered up with α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles, exhibiting improved electrochemical properties but relatively low conductivity and charge capacity.

In this context, light- and high-conductivity and surface area carbon materials such as graphite, carbon nanotubes, and graphene are more promising for the development of electrode materials for charge storage devices [40]. In fact, several are the reports on materials based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ incorporated in reduced graphene oxide (rGO) exhibiting enhanced specific capacitance [1, 2, 20, 41–46]. For example, Zhu et al. described a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composite material for a battery anode with specific capacity as high as 1110 and $1500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ for the first charge and discharge cycles but the discharge capacity decreased by 33% after only 40 cycles [46]. The lack of stability of α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles incorporated in rGO was confirmed by Gonçalves et al. [20], where a 50% decay in stored energy was observed after 500 charge-discharge cycles. Similar results have been observed for analogous graphene nanocomposites suggesting that carbon nanomaterials may not stabilize nickel hydroxide in the alpha phase. Fortunately, this was not the case and nanocomposites based on α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles and graphene oxide (GO) exhibiting quite distinct electrochemical behaviour, as well as enhanced specific capacity, are described now on.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals and Materials. All reagents and solvents were of analytical grade and used as received. Anhydrous glycerine, isopropyl alcohol, sulfuric acid, sodium nitrate, sodium borohydride, potassium permanganate, and potassium hydroxide were purchased from Synth Brazil. Nickel acetate tetrahydrate was purchased from Sigma-Aldrich, and *n*-butyl alcohol was acquired from Vetec. Graphite was purchased from Vonder.

Alpha- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sol was prepared according to the method described by Rocha et al. [15, 39, 47] by reacting nickel acetate with KOH, in a 1:2 molar ratio. Typically, 9.68 g (0.389 M) of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 100 mL of glycerine at 50°C , under vigorous stirring, and cooled down to room temperature. Then 100 mL of KOH solution in BuOH (0.973 M) was added, and the mixture was stirred for 6 h for preparation of nickel hydroxide nanoparticles [39, 47, 48].

Graphite oxide (GrO) was prepared by modified Hummers' method [49, 50] summarized below. Concentrated H_2SO_4 (115 mL) was added to a mixture of graphite flakes (5.0 g) and NaNO_3 (2.5 g). Then KMnO_4 (15.0 g) was slowly added while the reaction mixture was kept at 50°C under stirring for 6 h. The reaction mixture was carefully diluted with 400 mL of water and then cooled in a water bath before further reaction with 20 mL of H_2O_2 solution (30% v/v). After 30 minutes, the reaction mixture was centrifuged (5000 rpm, 10 min) and the supernatant decanted away. The solid material was then successively washed and centrifuged (5000 rpm for 10 min) with 800 mL of 30% HCl solution and then with 400 mL of ethanol. The black solid was resuspended in 400 mL of diethyl ether, filtered out with a $0.45\text{ }\mu\text{m}$ PTFE membrane, and dried overnight at room temperature, in a desiccator under vacuum.

A GO dispersion was prepared by exfoliation of 500 mg of graphite oxide in 500 mL of deionized water in an ultrasonic bath for two hours, while adjusting the pH to 8.0 by addition of a saturated KOH solution. Then it was concentrated ten times using a flash evaporator in order to get a GO dispersion of $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

The $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$ nanocomposites were prepared based on a method that favors the interaction of the nickel hydroxide nanoparticles with GO sheets as follows. The $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ sol in glycerol was slowly added into a GO suspension according to the proportions listed in Table 1, and the reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature and atmospheric pressure.

The CV and EIS data were recorded using modified FTO glass electrodes, with area $A = 1\text{ cm}^2$, defined with Scotch tape and modified by spin coating at 2500 rpm immediately after transferring $25\text{ }\mu\text{L}$ of a nanomaterial suspension onto the surface and vacuum drying for 96 hours at room temperature, in order to produce adherent films in a reproducible way.

Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves were registered using larger modified FTO glass electrodes ($A = 4\text{ cm}^2$) as prepared above by spin coating after transferring a suitable volume of nanocomposite suspension (containing 3–6 mg) onto the surface and vacuum drying for 96 hours at room temperature.

2.2. Apparatus and Characterizations. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) in a Bruker D2 or D8 PHASER diffractometer equipped with Cu K α source ($\lambda = 1.5418\text{ }\text{\AA}$, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°), in the 2θ range from 5 to 70° . Infrared spectra were recorded in a Bruker ALPHA FTIR spectrophotometer. The concentration of Ni in the nanocomposite materials was determined by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) (Bruker PICOFOX S2).

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained in a JEOL JEM-2100 equipment at an accelerating voltage of 200 kV. Samples were prepared on copper grids (Ted Pella) by dispersing $3\text{ }\mu\text{L}$ of suspension diluted with water.

Confocal Raman microscopy images were obtained using a WITec alpha 300R microscope equipped with Ar ion laser

TABLE 1: Proportion of GO and $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticle dispersion in glycerol used in the preparation of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$ nanocomposites.

Nanocomposite	GO (mL)	$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (mL)	Glycerol (mL)	Ni/GO ratio (m/m)
$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	—	5.0	5.0	—
$\alpha 1\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$	1.0	5.0	4.0	5.70
$\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$	2.0	5.0	3.0	2.85

($\lambda = 488\text{ nm}$, WITec), 100x objective (NA 0.80), 600 lines. mm^{-1} grating, and integration time of 0.2 s. Raman images were obtained mapping $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$ areas (2500 points) using a piezo-driven xyz table, setting the laser power to $1.8\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the integration time to 0.2 s per point. The images were generated rendering based on the area under the 3665 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} peaks assigned to $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and GO domains. The samples prepared on platinum wafer were also used to get the Raman chemical mapping images.

Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out using an Eco Chemie Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat and a conventional three-electrode cell, constituted by Ag/AgCl ($3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in KCl) reference, a platinum wire counter, and modified FTO working electrodes. Electrochemical impedance spectra were registered modulating the frequency of the sinusoidal potential wave from 0.01 to 50000 Hz, using an AC amplitude of 10 mV superimposed to a DC potential.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical Characterization. Well-dispersed graphene oxide (GO) constituted by about 0.9 nm thick and up to micrometer-large sheets (Figures 1(c)–1(e)) was successfully prepared by exfoliation of graphite oxide, as confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). Mirror-like polished glassy carbon (GC) electrodes were easily modified with this material forming compact films with wrinkles (Figures 1(a) and 1(b)) as expected for a flexible layered material, as shown by scanning electron microscopy (SEM).

The successful oxidation of graphite to graphite oxide was also confirmed by the conversion of the sharp XRD peak at 26.6° ($d = 3.4\text{ }\text{\AA}$, Figure S1) in the first one to a broad 001 peak at 13.0° (Figure 2), corresponding to a basal plane spacing (d) equal to $6.8\text{ }\text{\AA}$, as expected for the presence of structural defects in Gr-O [51]. The low-intensity peaks at $2\theta = 12.5^\circ$ and 24.9° can be assigned to impurities in the graphite from Vonder.

Nickel hydroxide nanoparticles exhibited broad peaks assigned to the 003, 006, 101, and 110 reflection characteristic of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ at $2\theta = 9.06^\circ$ ($d = 9.79\text{ }\text{\AA}$), 18.38° , 23° , and 60° . The 003 peak was broadened and shifted in $\alpha 1\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$ and $\alpha 2\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$ to 10.66° ($8.33\text{ }\text{\AA}$) and 10.46° ($8.49\text{ }\text{\AA}$), respectively (Table 2), indicating quite a

FIGURE 1: Microscopy images of a GO sample obtained by SEM (a) 5.000x and (b) 10.000x, (c) TEM and (d) AFM, and (e) AFM cross-section height profile at the line indicated in (d).

FIGURE 2: X-ray diffractograms of (a) α -Ni(OH)₂, (b) Gr-O, (c) α 1-Ni(OH)₂@GO, and (d) α 2-Ni(OH)₂@GO. The low-intensity peaks at $2\theta = 12.5^\circ$ and 24.9° are due to impurities in the graphite from Vonder.

strong interaction of the GO sheets with the α -Ni(OH)₂ nanoparticles, leading to a decrease in the basal plane distance and probably increase in the degree of disorder in

the turbostratic nickel hydroxide structure. The peaks (003, 006, 101, and 110) were indexed according to the JCPDS #38-0715 catalogue card.

The nanomaterials were also characterized by confocal Raman spectroscopy. As expected, the spectra exhibited strong peaks typical of the D, G, D', G', and D+G bands (Figure 3(a)), confirming the success of the graphite oxidation reaction producing graphite oxide (Gr-O, the precursor of GO, Figure S2A). The D band, generated by double Raman resonance processes, was found at 1350 cm^{-1} and is characteristic of sp^2 carbon aromatic ring respiration modes in structurally disordered regions, in addition to edge effects (Figure 3(a), ii) [35]. On the other hand, the G band at 1600 cm^{-1} is generally assigned to the first-order scattering of phonons associated within plane E_{2g} stretching modes of sp^2 carbon atoms [35, 52]. The position and relative intensity of those bands are directly related to the degree of graphitization, whereas their broadening indicates a larger structural disorder. In Figure 3(a), ii, and also in Figure S2A (supporting info), the presence of the G', D', and D+G bands of GO is evident at 2720 , 2940 , and 3190 cm^{-1} , respectively, where the G' band is related to the two-dimensional organization in the graphene plane. The $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ratio of 1.0 found for our graphene oxide indicates a high concentration of "structural defects," as consequence of the graphite oxidation

TABLE 2: The 2θ values and respective basal plane distances corresponding to the (003), (006), (101), and (110) reflection planes of α -Ni(OH)₂, α 1-Ni(OH)₂@GO, and α 2-Ni(OH)₂@GO.

Nanocomposite	2θ (003)- d (Å)	2θ (006)- d (Å)	2θ (101)- d (Å)	2θ (110)- d (Å)
α -Ni(OH) ₂	9.06°-9.79 Å	18.38°-4.89 Å	34.32°-2.73 Å	60.39°-1.77 Å
α 1-Ni(OH) ₂ @GO	10.66°-8.33 Å	21.69°-4.17 Å	34.97°-2.69 Å	60.84°-1.76 Å
α 2-Ni(OH) ₂ @GO	10.46°-8.49 Å	21.59°-4.19 Å	35.32°-2.68 Å	61.05°-1.76 Å

by Hummers method converting sp^2 (planar) to sp^3 (tetrahedral) carbons.

In contrast with GO, α -Ni(OH)₂ exhibits a relatively low Raman scattering cross-section probably as consequence of the large structural disorder [20] (Figure S2B) and strong interaction with water, acetate anion, and glycerol molecules, making it very difficult to detect the nickel hydroxide in the nanocomposites by this technique (Figure 3(a), iii and iv). The best result was achieved by confocal Raman microscopy imaging of α 1-Ni(OH)₂@GO that allowed the identification of nickel hydroxide-rich pixels, shown in green (Figure 3(b)), by image rendering based on the area under the 3665 cm^{-1} peak, assigned to the stretching mode of OH⁻ bound to Ni(II) ion. In fact, the image provides a chemical mapping of the scanned area where each pixel is a complete Raman spectrum. Since no similar features were observed for α 2-Ni(OH)₂@GO, that result is a strong indication that α -Ni(OH)₂ nanoparticles may be forming small clusters on the GO sheets at higher concentrations.

Infrared spectroscopy showed to be a better technique in monitoring the presence of nickel hydroxide in the nanocomposites. Alpha-Ni(OH)₂ (Figure 3(c), i) showed an intense and broad band at 3435 cm^{-1} characteristic of the axial stretching of the -OH group and a sharp band assigned to the symmetric stretching mode of methyl groups in 2853 cm^{-1} , as expected for the presence of glycerine [25, 35]. The intense band at 638 cm^{-1} was associated to the in-plane angular deformation of the O-Ni-O bond. On the other hand, GO (Figure 3(c), ii) showed an intense and broad band at 3445 cm^{-1} attributed to the axial deformation of the -OH group confirming the relatively high degree of oxidation of the GO sheets. In addition, the band at 1635 cm^{-1} is typical of aromatic C=C bonds, whereas the one at 1340 cm^{-1} can be assigned to C-OH stretching modes [53]. The FTIR spectrum of the composites was similar, but the larger proportion of GO increased the relative intensity of the 3445 and 1635 cm^{-1} bands characteristic of the -OH and C=C stretching modes, respectively. The presence of the 1411, 1117, and 1060 cm^{-1} bands attributed to C-C and C-C-H and C-C-O angular deformation modes was clearly observed also. The presence of α -Ni(OH)₂ nanoparticles decorating GO sheets is additionally confirmed by the 638 cm^{-1} band associated with the in-plane angular deformation of Ni-O bonds (Figure 3(c), iii and iv).

The nanocomposites were also characterized in detail by transmission electron microscopy, and the images correspondent to α 2-Ni(OH)₂@GO (Ni/GO = 2.85 m/m) clearly show a material where the GO sheets are dense and

homogeneously decorated with a layer of nickel hydroxide nanoparticles (Figure 4(c)), but with some small aggregates in the case of α 1-Ni(OH)₂@GO (Figures 4(a) and 4(b), Ni/GO = 5.70 m/m), as expected for the larger nanoparticle/GO ratio in it, in agreement with the respective confocal Raman microscopy images. These results associated with the fact that no significant amount of nickel hydroxide is released into water or KOH solution confirming the strong interaction of α -Ni(OH)₂ nanoparticles with the GO surface, a very important feature considering electrochemical applications.

Interplanar spacing equal to 2.05 Å was determined by analysis of the interference fringes on individual nanoparticles imaged by HRTEM (Figures 4(d) and 4(e)). This value contrasts with that expected for nickel hydroxide (α -Ni(OH)₂ d = 7.5 Å and β -Ni(OH)₂ d = 4.6 Å) but is in agreement with face-centered cubic NiO [54], as confirmed by the presence of the characteristic 111, 200, 220, and 311 planes in the selected area diffraction pattern (SADP). This material is produced by in situ dehydroxylation/dehydration processes [24, 35] of Ni(OH)₂ as consequence of the local heating caused by the electron beam focused on the sample during the TEM imaging and low pressure inside the microscope analysis chamber.

On the other hand, the attempts to get the EDS mapping of the nanocomposites were hindered by the continuous movement of the quite fragile GO sheets decorated with Ni(OH)₂ nanoparticles under the influence of the electron beam. Nevertheless, α 1-Ni(OH)₂@GO was successfully characterized by EDS confirming the presence of nickel, oxygen, and carbon (Figure S3B, blue line) in area 2 (Figure S3A) confirming the presence of Ni hydroxide nanoparticles and GO, whereas none of those signals (Figure S3B, red line) could be found in a region with no nanocomposite (Figure S3A, area 1) as expected.

3.2. Electrochemical Properties. The electrochemical behaviour of electrodes modified with α -Ni(OH)₂ nanoparticles and α 1 and α 2-Ni(OH)₂@GO nanocomposites was evaluated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge-discharge (GCD) techniques. The electrodes were subjected to 500 cycles of potential scan, in the +0.1 to +0.55 V range, at 50 $mV \cdot s^{-1}$, in 1.0 mol·L⁻¹ KOH solution. In all cases, there was a shift of the oxidation peak potential (E_{ap}) corresponding to the Ni^{II}(OH)₂/Ni^{III}(OOH) process as a function of the number of scan cycles. This tendency is more evident for the pure α -Ni(OH)₂ that also exhibited a significant decrease of the anodic (i_{ap}) and cathodic (i_{cp}) peak currents after 500 voltammetric cycles (Figure 5(a)) that was assigned to the

FIGURE 3: (a) Raman and (c) FTIR spectra of the (i) pure α -Ni(OH)₂ and (ii) pure GO, (iii) α 1-Ni(OH)₂@GO and (iv) α 2-Ni(OH)₂@GO, and (b) confocal Raman microscopy image of α 1-Ni(OH)₂@GO.

slow conversion of nickel hydroxide from the alpha to the beta phase [20].

The α 1- and α 2-Ni(OH)₂@GO derivatives exhibited similar behaviour reaching the maximum peak current after about 100 cycles that was maintained until up to the 500th redox cycle, as shown in Figures 5(b)–5(d). Both presented

larger charge capacity and stability than the pure nanoparticle. This behaviour suggests that the strong interaction of nickel hydroxide with GO is stabilizing it in the alpha phase, slowing down its transformation to the beta phase. It is also interesting to notice that the presence of larger relative amounts of GO impaired in some extent the electrochemical

FIGURE 4: (a, b) TEM images of the $\alpha 1$ -Ni(OH) $_2$ @GO nanocomposite in two magnifications from left to right and (c) $\alpha 2$ -Ni(OH) $_2$ @GO, (d) corresponding HRTEM image, and (e) diffraction pattern of a selected area and corresponding diffraction planes.

FIGURE 5: Evolution of the cyclic voltammograms of electrodes modified with (a) α -Ni(OH) $_2$, (b) $\alpha 1$ -Ni(OH) $_2$ @GO, and (c) $\alpha 2$ -Ni(OH) $_2$ @GO along 500 redox cycles at 50 mV·s $^{-1}$, in 1.0 mol·L $^{-1}$ KOH solution and respective (d) plot of charge capacity vs the number of redox cycles.

FIGURE 6: (a, c, e) Nyquist and (b, d, f) Bode phase diagrams of α -Ni(OH)₂ (a, b), α_1 -Ni(OH)₂@GO (c, d), and α_2 -Ni(OH)₂@GO (e, f) as a function of the number of redox cycles, up to 350 cycles. The EIS measurements were carried out after 0, 50, 100, and 350 cycles, at 0.55 V DC potential, and superimposed AC signal with $\Delta E = 10$ mV, in the 0.01 to 50000 Hz range.

properties, probably as consequence of the presence of low-permeability GO sheets acting as barriers for the diffusion of the electrolyte (K^+ and OH^- ions). This is reflecting on the fact that only 80% of the redox sites seem to be reached and activated in the α_2 -Ni(OH)₂@GO nanocomposite after 100 voltammetric cycles (Figure 5(c)). A more detailed perspective can be realized analysing Figure 5(d) where the plots of the amount of charge under the anodic and cathode voltammetric curves were plotted as a function of the number of voltammetric cycles, making clear the higher stability of the nanocomposites as well as the slower activation of the redox sites in the α_2 -Ni(OH)₂@GO derivative. The higher stability of this material ($Ni/GO = 2.85$ m/m) can be related to the more homogeneous distribution of the nanoparticles on the GO sheets and consequent larger interaction between the oxygen atom on the nanosheets and the Ni(OH)₂ nanoparticles.

The electrochemical properties of the modified electrodes can be better understood upon EIS analysis (Figure 6). The Nyquist diagrams and Bode phase spectra of α -Ni(OH)₂ after 0, 50, 100, and 350 successive redox cycles in the +0.0 to +0.55 V range exhibited two semicircles (Figure 6(a)). The first activated process at high frequencies was attributed to

the $Ni^{II}(OH)_2/Ni^{III}(OOH)$ process, whereas the second one at lower frequencies was associated with the heterogeneous electron transfer process at the film/solution interface, more specifically to the oxidation of water catalysed by the nanomaterials, since the +0.55 V applied DC potential is near the onset potential of that reaction. It is interesting to observe that the impedance of the first one increased steadily whereas the impedance of the second process decreased significantly, especially after the 100th cycle up to the 500th cycle, as confirmed by the decrease of the corresponding semicircle diameter.

The nanocomposites exhibited a larger resistance associated with the Ni^{3+}/Ni^{2+} process and a continuous decrease of the resistance of the OER demonstrating that the catalytic activity of the nanomaterials is enhanced by aging. This is reflected on the shift of the associated peak in the Bode phase plot to higher frequencies. In addition, the Nyquist spectra simulation revealed a diffusion-controlled process in the α_2 -Ni(OH)₂@GO spectra, represented by a short linear segment with a slope of approximately 0.5 in the region in between the two semicircles, attributed to the diffusion of electrons through the nanocomposite film, as expected for a slower electrolyte diffusion in this material.

FIGURE 7: (a) Nyquist and (b) Bode phase plots of EIS data registered for α -Ni(OH)₂, $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO, and $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO after 350 CV cycles, intercalated by EIS measurements at a DC potential of 0.55 V, superimposing an AC perturbation of $\Delta E = 10$ mV, in the 0.01 to 50,000 Hz range. The equivalent circuit used to fit all EIS data is shown in (c).

TABLE 3: Resistance and capacitance parameters (R_s , R_{CT1} , R_w , $C_{\mu 1}$, R_{CT2} , and $C_{\mu 2}$) determined upon simulation of the EIS data using the equivalent circuit shown in Figure 7(c).

Electrode modifier	R_s (Ω)	R_{CT1} (Ω)	R_w (Ω)	$C_{\mu 1}$ (μF)	R_{CT2} (Ω)	$C_{\mu 2}$ (mF)
α -Ni(OH) ₂	16.1	6.72	7.75	8.28	74.5	3.43
$\alpha 1$ -Ni(OH) ₂ @GO	18.5	9.97	17.9	0.168	28.4	5.25
$\alpha 2$ -Ni(OH) ₂ @GO	14.7	16.3	21.6	0.153	42.6	6.54

The higher stability of the $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO nanocomposite is confirmed by the invariance of the diameter of the small semicircle at high frequencies, in comparison with that of pure α -Ni(OH)₂ and $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO. The decrease of the resistance in the diffusion-controlled region as a function of the number of voltammetric cycles is apparent, as expected for the activation of the increasing number of redox sites in the film probably as consequence of the electrolyte diffusion.

All electrochemical properties can be more easily understood upon analyses of the EIS behaviour (Nyquist diagrams) registered for the nickel hydroxide nanomaterials after 350 voltammetric cycles (Figure 7). Clearly, the incorporation of low-conductivity GO is increasing the resistance of the Ni(OH)₂/NiOOH process (Table 3), as confirmed by the larger phase angle and lower frequency of the corresponding process in the Bode phase spectrum (Figure 7(b)). In contrast, GO decreased significantly the heterogeneous charge transfer resistance for oxidation of water, as confirmed by

the tendency to diminish the diameter of the semicircle at lower frequencies (Figure 7(a)). Nevertheless, the activity is maximized in $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO, decreasing for $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO. The Nyquist and Bode phase diagrams were simulated using the equivalent circuit shown in Figure 7(c), to get the R_s , R_{CT1} , R_w , $C_{\mu 1}$, R_{CT2} , and $C_{\mu 2}$ parameters listed in Table 3.

One of the possible applications of battery-type nickel-based nanomaterials is in hybrid supercapacitors (for example, paired with an activated carbon electrode), where the capacity must be high to fulfill the stringent requirements in several working conditions or, in other words, in a wide range of current densities (fast charge/discharge capacities) and long life cycle. The curves of specific capacity as a function of current density shown in Figure 8(d) indicate a tendency of steady decrease as a function of the current density, a profile commonly found in battery-type electrode materials. In addition, the discharge time was elongated after 500 voltammetric cycles, indicating an improvement of the specific capacity relative to the mass of nickel. In fact, the specific capacity of the $\alpha 1$ -Ni(OH)₂@GO and $\alpha 2$ -Ni(OH)₂@GO nanocomposites at 100 A·g⁻¹, a quite large current density, was found to be 639 and 553 C·g⁻¹, respectively, significantly larger than for pure Ni(OH)₂ nanoparticles (351 C·g⁻¹). This result is consistent with the enhanced stability of the nickel hydroxide nanoparticles in the alpha phase in the nanocomposites and clearly demonstrates the synergic contribution of the double-layer capacitance of GO to the charge capacity. In fact, Figures 8(a)–8(c) and Figure S3 show discharge curves with plateaus (battery-type behaviour) and a sloping region characteristic of capacitive behaviour [55]. The small areas

FIGURE 8: Discharge curves determined for (a) α -Ni(OH)₂, (b) α 1-Ni(OH)₂@rGO, and (c) α 2-Ni(OH)₂@rGO at increasing current densities (8, 16, 32, 50, 75, and 100 A·g⁻¹), (d) respective plots of the specific capacity as a function of the current density, and (e) discharge curves determined for α -Ni(OH)₂, α 1-Ni(OH)₂@rGO, and α 2-Ni(OH)₂@rGO at 100 A·g⁻¹.

associated with it (Figure S4) indicate a small contribution of the electric double-layer capacitance of GO, as expected for a material with lower electrical conductivity, as confirmed by previous reports [56, 57]. The large surface area of the 5–6 nm-diameter α -Ni(OH)₂ nanoparticles favors fast redox processes, as well as electron and electrolyte diffusion in the nanostructured materials [20]. In addition, the material can be charged and discharged at high current densities like a capacitor, being able to withstand discharge rates as high as 100 A·g⁻¹ for long enough time to be considered for most applications (Figure 8(e)).

4. Conclusion

The α -Ni(OH)₂@GO nanocomposites exhibited high specific charge capacity and current density, as well as good stability even after 500 redox cycles, in contrast with α -Ni(OH)₂ composites with reduced graphene oxide or graphite in which the process of conversion to the beta phase seems to be accelerated. That unexpected result was assigned to the much stronger interaction of α -Ni(OH)₂ nanoparticles with GO surface generating nanocomposites in which each sheet is covered up with the electrochemically active nanomaterial, as revealed by TEM, XRD, FTIR, TXRF, and confocal Raman microscopy. The packing of such α -Ni(OH)₂@GO particles generates homogeneous and stable nanostructured films with low electric resistance able to withstand current densities as high as 100 A·g⁻¹, as demonstrated by CV, EIS, and galvanostatic charge-discharge measurements.

Data Availability

The findings of this study are available from the corresponding author upon request, and some are included within the supplementary information file(s).

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Brazilian agencies “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) and “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for the financial support (CNPq 401581/2016-0, FAPESP 2013/24725-4) and fellowship (JMG CNPq 141853/2015-8). We also acknowledge PETROBRAS for the confocal Raman microscope. We also thank Dr. Marcelo Nakamura for the AFM images.

Supplementary Materials

Figure S1 shows the X-ray diffractogram of graphite. Figure S2 shows the Raman spectra of the (A) graphite and graphite oxide (Gr-O) and (B) α -Ni(OH)₂ nanoparticles. Figure S3 shows the TEM image of sheet α 1-Ni(OH)₂@GO (A) and the EDS spectrum (B) of area without (1) and with (2) the composite. Figure S4 depicts the discharge curve determined for α 1-Ni(OH)₂@rGO at 8 A·g⁻¹ showing the plateau region

(battery-type behaviour) and the sloping regions characteristic of capacitive behaviour. (Supplementary Materials.)

References

- [1] Y. Liu, R. Wang, and X. Yan, “Synergistic effect between ultra-small nickel hydroxide nanoparticles and reduced graphene oxide sheets for the application in high-performance asymmetric supercapacitor,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, article 11095, 2015.
- [2] J. L. Zhang, H. D. Liu, L. H. Huang, S. Z. Tan, W. J. Mai, and X. Cai, “Pre-stabilized reduced graphene oxide by ammonia as carrier for Ni(OH)₂ with excellent electrochemical property,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 229–239, 2015.
- [3] V. K. A. Muniraj, C. K. Kamaja, and M. V. Shelke, “RuO₂-nH₂O nanoparticles anchored on carbon nano-onions: an efficient electrode for solid state flexible electrochemical supercapacitor,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 5, pp. 2528–2534, 2016.
- [4] X. Zhao, L. Zhang, S. Murali et al., “Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for high-performance electrochemical capacitors,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5404–5412, 2012.
- [5] M. Li, K. Y. Ma, J. P. Cheng, D. Lv, and X. B. Zhang, “Nickel-cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability,” *Journal of Power Sources*, vol. 286, pp. 438–444, 2015.
- [6] D. Feng, T. Lei, M. R. Lukatskaya et al., “Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 30–36, 2018.
- [7] W. Jiang, F. Hu, Q. Yan, and X. Wu, “Investigation on electrochemical behaviors of NiCo₂O₄ battery-type supercapacitor electrodes: the role of an aqueous electrolyte,” *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 4, no. 10, pp. 1642–1648, 2017.
- [8] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long, and W. Sugimoto, “Perspective—a guideline for reporting performance metrics with electrochemical capacitors: from electrode materials to full devices,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1487–A1488, 2017.
- [9] T. Brousse, D. Bélanger, and J. W. Long, “To be or not to be pseudocapacitive?,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.
- [10] T. Prior, P. A. Wäger, A. Stamp, R. Widmer, and D. Giurco, “Sustainable governance of scarce metals: the case of lithium,” *Science of The Total Environment*, vol. 461–462, pp. 785–791, 2013.
- [11] R. O’Brien and R. Nickel, “Battery-hungry world turns to South America’s ‘lithium triangle,’” 2016, <https://www.reuters.com/article/us-latam-lithium/battery-hungry-world-turns-to-south-americas-lithium-triangle-idUSKCN0WH1BZ>.
- [12] B. Hu, X. Qin, A. M. Asiri, K. A. Alamry, A. O. Al-Youbi, and X. Sun, “Fabrication of Ni(OH)₂ nanoflakes array on Ni foam as a binder-free electrode material for high performance supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 339–342, 2013.
- [13] Z. Pu, Q. Liu, A. H. Qusti, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, and X. Sun, “Fabrication of Ni(OH)₂ coated ZnO array for high-rate pseudocapacitive energy storage,” *Electrochimica Acta*, vol. 109, pp. 252–255, 2013.

- [14] J. Tian, Z. Xing, Q. Chu et al., "PH-driven dissolution-precipitation: a novel route toward ultrathin $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets array on nickel foam as binder-free anode for Li-ion batteries with ultrahigh capacity," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 41, pp. 8300–8305, 2013.
- [15] M. Danczuk, C. V. Nunes Jr., K. Araki, and F. J. Anaissi, "Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, no. 8, pp. 2279–2287, 2014.
- [16] H.-Y. Wu, Y.-L. Xie, and Z.-A. Hu, "Synthesis, characterization and electrochemical properties of board-like Al-substituted α nickel hydroxides," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 1839–1848, 2013.
- [17] J. Lin, H. Jia, H. Liang et al., "Hierarchical $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{NiMn}$ -layered double hydroxide core-shell hybrid arrays as electrodes for supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 336, pp. 562–569, 2018.
- [18] M. Gong, Y. Li, H. Wang et al., "An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation," *Chemical Society*, vol. 135, no. 23, pp. 8452–8455, 2013.
- [19] D.-c. Xia, L. Zhou, S. Qiao et al., "Graphene/Ni-Fe layered double-hydroxide composite as highly active electrocatalyst for water oxidation," *Materials Research Bulletin*, vol. 74, pp. 441–446, 2016.
- [20] J. M. Gonçalves, R. R. Guimarães, C. V. Nunes Jr. et al., "Electrode materials based on $\alpha\text{-NiCo}(\text{OH})_2$ and rGO for high performance energy storage devices," *RSC Advances*, vol. 6, no. 104, pp. 102504–102512, 2016.
- [21] J. Bao, Y. J. Zhu, Q. S. Xu et al., "Structure and electrochemical performance of Cu and Al codoped nanometer α -nickel hydroxide," *Advanced Materials Research*, vol. 479–481, pp. 230–233, 2012.
- [22] Z. You, K. Shen, Z. Wu, X. Wang, and X. Kong, "Electrodeposition of Zn-doped α -nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 20, pp. 8117–8123, 2012.
- [23] J. Ren, Z. Zhou, X. P. Gao, and J. Yan, "Preparation of porous spherical $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and enhancement of high-temperature electrochemical performances through yttrium addition," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1120–1126, 2006.
- [24] A. L. Correa, J. M. Gonçalves, P. O. Rossini et al., "Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor," *Talanta*, vol. 186, pp. 354–361, 2018.
- [25] J. M. Gonçalves, R. R. Guimarães, B. B. N. S. Brandão et al., "Nanostructured $\alpha\text{-NiCe}$ mixed hydroxide for highly sensitive amperometric prednisone sensors," *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 30–40, 2017.
- [26] C. C. Streinz, A. P. Hartman, S. Motupally, and J. W. Weidner, "The effect of current and nickel nitrate concentration on the deposition of nickel hydroxide films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 4, pp. 1084–1089, 1995.
- [27] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, and B. R. MacDougall, "Raman and infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 25, pp. 6771–6784, 2012.
- [28] J. W. Lee, J. M. Ko, and J.-D. Kim, "Hierarchical microspheres based on $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets intercalated with different anions: synthesis, anion exchange, and effect of intercalated anions on electrochemical capacitance," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 39, pp. 19445–19454, 2011.
- [29] L. Xu, Y.-S. Ding, C.-H. Chen et al., "3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 1, pp. 308–316, 2008.
- [30] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaiia-Elhissen, A. Audemer, and M. Figlarz, "Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode," *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 3–4, pp. 239–248, 1996.
- [31] C. V. Nunes Jr., M. Danczuk, A. A. Bortoti, J. M. Gonçalves, K. Araki, and F. J. Anaissi, "Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/ α -nickel hydroxide nanocomposite," *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 408–412, 2015.
- [32] C. V. Nunes Jr., M. Danczuk, A. A. Bortoti et al., "Enhanced stability and conductivity of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{smectite}$ clay composites," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, no. 10, pp. A2356–A2361, 2016.
- [33] N. Iwashita and M. Inagaki, "Synthesis of nickel- and iron-hydroxide graphite intercalation compounds and their application to alkaline secondary battery," in *Chemical Physics of Intercalation*, A. P. Legrand and S. Flandrois, Eds., pp. 383–385, Springer, Boston, MA, USA, 1987.
- [34] A. Babaei and A. R. Taheri, "Nafion/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 176, pp. 543–551, 2013.
- [35] J. M. Gonçalves, T. A. Matias, L. P. H. Saravia et al., "Synergic effects enhance the catalytic properties of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-FeOCPc@rGO}$ composite for oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 267, pp. 161–169, 2018.
- [36] W. Ma, R. Ma, C. Wang et al., "A superlattice of alternately stacked Ni-Fe hydroxide nanosheets and graphene for efficient splitting of water," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1977–1984, 2015.
- [37] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, "Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, article 20140792, 2014.
- [38] M. S. Kim and K. B. Kim, "A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 2, pp. 507–511, 1998.
- [39] M. A. Rocha, F. J. Anaissi, H. E. Toma, K. Araki, and H. Winnischofer, "Preparation and characterization of colloidal $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{bentonite}$ composites," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 5, pp. 970–976, 2009.
- [40] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [41] J. Chang, H. Xu, J. Sun, and L. Gao, "High pseudocapacitance material prepared via in situ growth of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes on reduced graphene oxide," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 22, pp. 11146–11150, 2012.
- [42] D.-L. Fang, Z. D. Chen, X. Liu, Z. F. Wu, and C. H. Zheng, "Homogeneous growth of nano-sized $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 81, pp. 321–329, 2012.

- [43] S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, "One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 155–164, 2014.
- [44] Z. Sun and X. Lu, "A solid-state reaction route to anchoring Ni(OH)₂ nanoparticles on reduced graphene oxide sheets for supercapacitors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 30, pp. 9973–9979, 2012.
- [45] L. L. Zhang, Z. Xiong, and X. S. Zhao, "A composite electrode consisting of nickel hydroxide, carbon nanotubes, and reduced graphene oxide with an ultrahigh electrocapacitance," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 326–332, 2013.
- [46] X. Zhu, Y. Zhong, H. Zhai, Z. Yan, and D. Li, "Nanoflake nickel hydroxide and reduced graphene oxide composite as anode materials for high capacity lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 132, pp. 364–369, 2014.
- [47] M. A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F. J. Anaissi, and H. E. Toma, "A new insight on the preparation of stabilized alpha-nickel hydroxide nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 5, pp. 3985–3996, 2011.
- [48] P. R. Martins, A. L. Araújo Parussulo, S. H. Toma, M. A. Rocha, H. E. Toma, and K. Araki, "Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application," *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 1–4, 2012.
- [49] W. S. Hummers Jr. and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [50] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin et al., "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [51] F. J. Tölle, K. Gamp, and R. Mülhaupt, "Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene," *Carbon*, vol. 75, pp. 432–442, 2014.
- [52] A. Adán-Más, R. G. Duarte, T. M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, and M. F. G. Montemor, "Enhancement of the Ni-Co hydroxide response as energy storage material by electrochemically reduced graphene oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 240, pp. 323–340, 2017.
- [53] Y. Si and E. T. Samulski, "Synthesis of water soluble graphene," *Nano Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1679–1682, 2008.
- [54] J. Liang, H. Tan, C. Xiao, G. Zhou, S. Guo, and S. Ding, "Hydroxyl-riched halloysite clay nanotubes serving as substrate of NiO nanosheets for high-performance supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 285, pp. 210–216, 2015.
- [55] B. Mendoza-Sánchez and Y. Gogotsi, "Synthesis of two-dimensional materials for capacitive energy storage," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 29, pp. 6104–6135, 2016.
- [56] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene Oxide–MnO₂ nanocomposites for supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2822–2830, 2010.
- [57] J. Fang, M. Li, Q. Li et al., "Microwave-assisted synthesis of CoAl-layered double hydroxide/graphene oxide composite and its application in supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 85, pp. 248–255, 2012.

Apêndice C (Contribuições em colaborações)

4.4. Trabalho em colaboração 1: Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide

Nunes, Cícero V.; Danczuk, Marins; Bortoti, Andressa A.; **Gonçalves, Josué M.**; Araki, Koiti; Anaissi, Fauze J. *Journal of Power Sources (Print)*, v. 297, p. 408-412, 2015.

Em colaboração como o Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO-Guarapuava), foi verificado que o grau de cristalinidade, morfologia e propriedades eletroquímicas de um nanocompósito formado por NPs de alfa-Ni(OH)₂ estabilizadas em nanoflakes de bentonita é fortemente influenciado pelo processo de secagem a vácuo, seja em temperatura ambiente ou por liofilização (liofilização). Nanopartículas de alfa-Ni(OH)₂ induziram a formação de nanocompósitos de intercalação exibindo maior organização estrutural do que a argila precursora. Além disso, o processo de liofilização preservou a estrutura dos nanocompósitos em suspensão aquosa e/ou induziu a desagregação dos nanoflocos, produzindo materiais com menor grau de cristalinidade, maiores distâncias interlamelares e eletroquimicamente mais ativas que as obtidas pela secagem a vácuo convencional. De fato, os materiais liofilizados exibiram mais que o dobro da densidade de corrente para a oxidação eletrocatalítica do metanol (37 contra 14 mA·cm⁻², Figura A3), indicando sua potencialidade para o desenvolvimento de sensores e células a combustível.

Contribuições do doutorando: Auxílio nos experimentos de VC na presença de metanol. Preparação de amostras e caracterização pelas técnicas de microscopia (SEM e TEM) e redação do manuscrito.

Figure A3. Voltamogramas cíclicos comparativos para (A1) BNi-lyo e (A2) BNi-vac após 30 ciclos redox sucessivos. (B e C) CVs na presença de metanol [1 (1), 2 (2) e 3 (3) mol L⁻¹]. Velocidade de varredura 5 mV·s⁻¹ em solução eletrolítica de KOH 1,0 mol·L⁻¹.

4.5. Trabalho em colaboração 2: Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites

Nunes, Cícero V.; Danczuk, Marins; Bortoti, Andressa A.; Guimarães, Robson R.; Gonçalves, Josué M.; Araki, Koiti; Banczek, Everson do P.; Anaissi, Fauze J. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 163, p. A2356-A2361, 2016.

Neste trabalho em colaboração como o LabMat, foi realizado a preparação e caracterização de materiais compósitos constituídos por argilas Argel e Volclay, recobertas com NPs de α -Ni(OH)₂. Estes materiais exibiram propriedades eletroquímicas melhoradas em comparação com NPs de α -Ni(OH)₂ puras. Interessantemente, eletrodos modificados com α -Ni(OH)₂ puro apresentaram impedância mais baixa para a injeção de carga na interface eletrodo/material, mas maior resistência para difusão de carga do que os compósitos α Ni-A e α Ni-V. A carga negativa sobre as camadas de argila parece favorecer a deposição de grandes quantidades de NPs na superfície dos tactóides fornecendo vias eficientes para a difusão da carga, melhorando a resposta eletroquímica enquanto estabiliza o hidróxido de níquel na fase alfa, como confirmado pela capacidade de carga de 500-600 mA·h·g⁻¹ (Ni) (Figura A4). Assim, os compósitos

apresentam boas perspectivas como materiais eletrocatalíticos para sensores amperométricos e dispositivos de conversão de energia.

Contribuições do doutorando: Realização dos experimentos de EIS e desenvolvimento do modelo estrutural do nanocompósito. Preparação de amostras para as técnicas de microscopia (SEM e TEM) e redação do manuscrito.

Figura A4. Esquema mostrando eletrodos modificados com α -Ni(OH)₂, e os compostos α Ni-A e α Ni-V, e esquema mostrando a forma preferencial de difusão de carga.

4.6. Trabalho em colaboração 3: CoTRP/Graphene oxide composite as efficient electrode material for dissolved oxygen sensors

Saravia, Lucas P. H.; Sukeri, Anandhakumar; **Gonçalves, Josué M.**; Juan S. A., Aguirre; Brandão, Bruno B. N. S.; Matias, Tiago A.; Nakamura, Marcelo; Araki, Koiti; Toma, Henrique E.; Bertotti, Mauro. *Electrochimica Acta*, v. 222, p. 1682-1690, 2016.

Neste trabalho em colaboração com o Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos – LSEME da Universidade de São Paulo – USP, foi descrita a preparação do complexo supermolecular trifluorometanossulfonato de tetrakis-bis(dimetilbipiridina)(cloro)rutênio(II)-5,10,15,20-tetrapiridilporfirinato cobalto(III) (CoTRP) e os seus compósitos com GO. As moléculas de CoTRP encontram-se planas sobre a superfície

do GO (Figura A5), gerando nanoestruturas que são mais ou menos dispersáveis em meio aquoso, dependendo das quantidades relativas de CoTRP e GO. Esta característica pode ser útil para ajustar a atividade eletrocatalítica dos compósitos na reação de redução de oxigênio (ORR) em meio neutro. O material foi caracterizado por técnicas de espectroscopia (Raman, UV-visível, FT-IR) e microscopia eletrônica (TEM, AFM) onde os resultados confirmaram que o CoTRP é fortemente suportado em GO através de interações eletrostáticas. Além disso, a atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado com CoTRP/GO foi avaliada para ORR e observou-se um sobrepotencial muito baixo (0,05 V, Figura A4) para a reação de redução tetraeletrônica do oxigênio a água. Além disso, o potencial de pico de redução foi dramaticamente deslocado para potenciais positivos, 0,88 V em relação ao eletrodo de carbono vítreo, e o desempenho do eletrodo permite sua utilização como sensor efetivo para monitoramento contínuo de oxigênio dissolvido (DO). Além disso, parâmetros analíticos como sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade, limite de detecção (LOD) mais baixo e estabilidade foram avaliados para comprovar a adequação da plataforma desenvolvida para detecção de oxigênio dissolvido[80].

Figura A5. Esquema mostrando um novo compósito baseado em CoTRP e GO para reação de redução tetraeletrônica de oxigênio em um sobrepotencial de apenas 0,05 V em solução aquosa.

Contribuições do doutorando: Síntese do GO e preparação dos nanocompósitos CoTRP/GO em diferentes proporções. Preparação de amostras e caracterização pelas técnicas de microscopia eletrônica (TEM), AFM e microscopia Raman Confocal e participação na redação do manuscrito.

4.7. Trabalho em colaboração 4: Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) for methyl mercaptan detection at room temperature

Garcia, Daniel; Picasso, Gino; Hidalgo, Pilar; Peres, Henrique E. M.; Sun Kou, Rosario; Gonçalves, Josué M. Analytical Chemistry Research, v. 12, p. 1-8, 2016.

Neste trabalho em colaboração com o Laboratório de Pesquisa em Físico-química da Universidade Nacional de Engenharia (Peru), foram desenvolvidos novos sensores baseados em NPs de Ag@ α -Fe₂O₃ preparadas pelo método de coprecipitação, para detecção de metilmercaptana à temperatura ambiente (Figura A6). Os padrões de difração de raios-X das amostras corresponderam perfeitamente aos picos característicos da hematita sem picos atribuídos a Ag⁰ mesmo na concentração mais elevada. As imagens de STEM e a análise de EDX revelaram a presença de NPs de Ag (de 2 a 5 nm) que foram altamente dispersas na superfície de α -Fe₂O₃ com uma relação Ag/Fe de 0,014 a 0,099. As NPs de Ag foram depositadas na superfície da hematita, formando o nanomaterial Ag@ α -Fe₂O₃. Os testes de detecção empregando as NPs de hematita decoradas com Ag mostraram sinal de resposta muito maior do que o sensor não modificado. A hematite preparada com 3% (m/m) de Ag mostrou a maior resposta com uma dependência linear de 20 a 80 ppm. O sensor também mostrou uma boa seletividade e estabilidade durante 4 dias. A alta dispersão de Ag reduzida, avaliada por análise de XPS e STEM, desempenhou um papel químico importante no mecanismo de detecção que favoreceu o contato de CH₃SH com oxigênio (Figura 20)[310].

Contribuições do doutorando: Caracterização das nanopartículas por técnicas de SEM, STEM (modo HAADF) e HRTEM e participação na redação do manuscrito.

Figura A6. Esquema mostrando a influência química das nanopartículas de prata no mecanismo de sensoriamento de metilmercaptano.

4.8. Trabalho em colaboração 5: Correlating surface growth of nanoporous gold with electrodeposition parameters to optimize amperometric sensing of nitrite

Kumar, A.; Gonçalves, Josué M.; Sukeri, A.; Araki, Koiti.; Bertotti, Mauro. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 263, p. 237-247, 2018.

No artigo publicado na revista **Sensors and Actuators B: Chemical (2018)**, também faz-se presente a parceria com o LSEME. Nesse trabalho filmes de Nanoporos de Ouro (NPG) foram eletrodepositados em substrato de ouro e a plataforma gerada foi utilizada para determinação amperométrica de nitrito. A caracterização eletroquímica de diferentes superfícies de NPG mostrou que a atividade eletrocatalítica para oxidação de nitrito é fortemente modulada por mudanças nos parâmetros de eletrodeposição. Análises microestruturais utilizando microscopia eletrônica de varredura (Figura A7), perfilometria e difração de raios-X revelaram mudanças nas camadas depositadas, segundo um mecanismo único de crescimento fortemente dependente do potencial aplicado (E_d) e do tempo de eletrodeposição (t_d). Consequentemente, os potenciais mais negativos resultaram em mudanças na morfologia dos nanoflocos altamente ramificados

para superfícies planas densas, enquanto tempos de eletrodeposição maiores levaram à evolução de nanodendritos. Eletrodos de NPG preparados por eletrodeposição a -4 V por 100 s foram selecionados como a melhor plataforma para determinações de nitrito a 0,77 V. A avaliação das características sensoriais demonstrou que o sensor exibe um tempo de resposta muito rápido (<4 s), um limite de detecção de 10 nM e dois intervalos lineares (1-110 μM e 110-2000 μM) com valores de sensibilidade de 0,02 e 0,012 $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Outras propriedades analíticas como reprodutibilidade, seletividade e estabilidade a longo prazo também foram investigadas e os resultados mostraram que o sensor fabricado apresenta características favoráveis para detecção de nitrito em amostras reais, como demonstrado em experimentos envolvendo determinações bem-sucedidas de nitrito em amostras de água de lagos e carnes.

Contribuições do doutorando: Caracterização morfológica dos NPGs por técnicas de SEM e avaliação da composição por EDX. Análise estrutural por XRD e participação na redação do manuscrito.

Figura A7. Imagens de SEM das superfícies de NPG preparadas em substratos de ouro com potenciais aplicados (E_d) de -4 V durante 100 s (a), -2 V durante 100 s (b), -1 V durante 100 s (c), -4 V por 200 s (d) e -4 V por 600 s (e). Imagens de alta ampliação são mostradas para superfícies de NPG preparadas com potencial aplicado de -4 V por 100 s (f), -4 V por 600 s (g), -1 V por 100 s (h) e um substrato de ouro não revestido (i).

4.9. Trabalho em colaboração 6: Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor

Correa, Anabel L., Gonçalves, Josué. M.; Rossini, Pamela O.; Bernardes, Juliana S.; Neves, C. A., Araki, Koiti, Angnes, Lúcio. Talanta, 186, 354-361, 2018.

Destaca-se também o artigo publicado na revista **Talanta** (2018), desenvolvido em parceria com o Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica – LAIA, da Universidade de São Paulo – USP. Este estudo relata a preparação e caracterização de NPs de hidróxido de níquel e chumbo ($\alpha\text{-Ni}_{(0.75)}\text{Pb}_{(0.25)}(\text{OH})_2$), utilizadas na construção de sensores eletroquímicos, os quais foram investigados para quantificação amperométrica de N-acetilcisteína (NAC). O material recém sintetizado apresenta boa uniformidade, sendo os íons de chumbo (II) incorporados de forma homogênea à estrutura cristalina do alfa hidróxido de níquel, como confirmada por XRD, TEM e XPS. Filmes de NPs (3 nm de tamanho) foram preparados em lâminas de vidro FTO e usadas conectadas a uma célula de análise por injeção em batelada (BIA) construída, com capacidade de apenas 4 mL e o eletrodo posicionado na parte inferior (Figura A8). Para atingir o desempenho analítico ideal, os principais parâmetros para as medidas de BIA (volume injetado, diferentes velocidades de injeção e melhor distância da pipeta ao eletrodo) foram avaliados, assim como o potencial de trabalho, para determinar as condições ótimas de análise. Respostas lineares foram obtidas para a faixa de concentração de 20 a 220 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e os limites de detecção ($3\sigma/\text{slope}$) e quantificação ($10\sigma/\text{slope}$) foram calculados como 0,23 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 0,70 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados da análise de NAC por BIA apresentaram boa concordância com aqueles obtidos por cromatografia. A frequência analítica de 120 análises $\cdot\text{h}^{-1}$ obtida usando BIA foi muito maior quando comparado com a obtida usando cromatografia (6 análises $\cdot\text{h}^{-1}$).

Contribuições do doutorando: Caracterização morfológica das NPs por técnicas de TEM e HRTEM, preparação de amostra para medidas de XPS no LNNano, análise estrutural por XRD e participação na redação do manuscrito.

Figura A8. Esquema mostrando as partes da célula montada e desmontada para os experimentos de BIA, metodologia utilizada para a detecção e quantificação de acetilcisteína empregando eletrodos de FTO modificados com as novas NPs de hidróxido de níquel e chumbo ($\alpha\text{-Ni}_{(0.75)}\text{Pb}_{(0.25)}(\text{OH})_2$).

4.10. Trabalho em colaboração 7: Thiosemicarbazone@Gold nanoparticle hybrid as selective SERS substrate for Hg^{2+} ions

Franciscato, D. S., Matias, T. A., Shinohara, J., Gonçalves, Josué M., Coelho, N. P., Fernandes, C. S., Araki, Koiti; Toma, Henrique E; de Souza, V. R. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy v. 204, p. 174-179, 2018.

Nesse trabalho realizado em colaboração como o Laboratório de Química de Coordenação e Síntese Inorgânica (LQCSI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e publicado na revista **Spectrochimica Acta Part A: Espectroscopia Molecular e Biomolecular (2018)**, foi demonstrado que o perfil espectral Raman da p-metilcarbohidrazonotioamida (MCHT) é completamente alterado devido aos fortes efeitos SERS na ligação à superfície das NPs de ouro, mas alguns modos vibracionais são ainda mais intensificados na presença de íons Hg(II) . A ausência de resposta SERS para a maioria dos íons metálicos comuns indica que os grupos coordenantes estão interagindo com a superfície das NPs de ouro e não estão disponíveis para ligação de íons metálicos em solução, exceto os íons de mercúrio. A intensificação seletiva de alguns modos vibracionais é consistente com mudanças conformacionais significativas na ligação com íon Hg(II) ao híbrido AuNP@MCHT , como confirmado pelas medidas de

TEM/EDS/SAED (Figura A9), demonstrando sua potencialidade como um substrato SERS altamente seletivo e sensível.

Contribuições do doutorando: Caracterização morfológica das NPs por técnicas de TEM e HRTEM, análise cristalográfica por SAED, distribuição de tamanho por TEM e participação na redação do manuscrito.

Figura A9. Imagens de TEM do (A) AuNP@MCHT em ampliação de 200.000X. (B) Imagem TEM de alta resolução (HRTEM) de uma AuNP típica mostrando os planos atômicos (111) e (C) o padrão de difração SAED correspondente.

4.11. Trabalho em colaboração 8: Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine

Azeredo, Nathália F. B.; Rossini, Pamela O.; **Gonçalves, Josué. M.**; Assis, Geovanne L.; Araki, K.; Angnes, Lucio. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* v. 95, p. 475-480, 2019.

Ainda em colaboração com LAIA, foi publicado um trabalho no **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2019)**. Analogamente, foram reportados eletrodos de FTO modificados com NPs de hidróxido bimetálico de níquel e platina ($\alpha\text{-Ni}_{0,98}\text{Pt}_{0,02}(\text{OH})_2$), que foi utilizado como sensor amperométrico BIA para a rápida determinação de hidralazina em formulações farmacêuticas. O novo material foi caracterizado por XRD, TG-DTA, TEM (Figura A10) e voltametria cíclica, apresentando alta condutividade e atividade aumentada em relação ao FTO sem modificação. O eletrodo $\alpha\text{-Ni}_{0,98}\text{Pt}_{0,02}(\text{OH})_2$ associado à técnica BIA

apresentou boa resposta amperométrica à hidralazina, atingindo limites de detecção e quantificação de $5,93 \times 10^{-6}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, além de elevada frequência analítica ($240 \text{ amostras} \cdot \text{h}^{-1}$). A quantidade de hidralazina em amostras farmacêuticas reais foi analisada por BIA/amperometria e espectrofotometria UV-Vis, método recomendado pela Farmacopeia dos Estados Unidos, com resultados comparáveis. De fato, ambos os métodos apresentaram concordância muito boa (diferença de 0,8%) indicando que o método BIA associado às características do eletrodo modificado com $\alpha\text{-Ni}_{0,98}\text{Pt}_{0,02}(\text{OH})_2$ é, portanto, adequado para fins eletroanalíticos, e pode ser empregado para determinação de hidralazina em produtos farmacêuticos.

Contribuições do doutorando: Síntese e caracterização morfológica das NPs por técnicas de TEM e HRTEM, análise estrutural por XRD e participação na redação do manuscrito.

Figura A10. (A) Imagens de TEM, (B) HRTEM do $\alpha\text{-NiPt}(\text{OH})_2$ e a correspondente imagem expandida (5x) mostrando as franjas de interferência numa nanopartícula.

4.12. Trabalho em colaboração 9: Enhancement of stability and specific charge capacity of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ by Mn(II) isomorphous substitution

Gomes, Allan P.; Gonçalves, Josué M.; Araki, Koiti; Martins, Paulo R. *Energy Technology*. (Aceito 2018).

Em colaboração com Grupo do Professor Paulo Roberto Martins da Universidade Federal de Goiás (UFG), foram desenvolvidos materiais baseados em hidróxido bimetálicos com grande capacidade de carga específica ($417 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$) e capacidade de retenção de carga (86%) mesmo após 5000 processos de carga/descarga galvanostática a $25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, promissores como materiais

de eletrodo de dispositivos de armazenamento de energia como baterias e supercapacitores híbridos. Esses nanomateriais foram obtidos pela substituição isomórfica de Ni(II) por íons Mn(II) na rede do hidróxido de níquel turbostrático, gerando pela primeira vez sais de hidróxidos duplos (Ni-95 e Ni-75) em vez de materiais do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL), aumentando significativamente as propriedades eletroquímicas e estabilidade das NPs de hidróxido de níquel (Ni-100). A presença de íons Mn(II) na estrutura do α -Ni(OH)₂ foi confirmada por FAAS, XPS, XRD e HRTEM (Figura A11) dos sais de hidróxido duplos de níquel-mangânês nanoparticulados.

Contribuições do doutorando: Caracterização morfológica das NPs por técnicas de TEM e HRTEM e análise estrutural por XRD. Treinamento do mestrando Allan Gomes na realização dos experimentos de EIS e GCD e participação na redação do manuscrito.

Figura A11. Imagem de HRTEM do Ni-95 (imagem esquerda) e Ni-55 (imagem direita).

4.13. Trabalho em colaboração 10: Solventless preparation of Fe₃O₄ and Co₃O₄ nanoparticles: a mechanochemical approach

Fressati, Maria G; Brayan Medina; Gonçalves, Josué M; Scacchetti, Fabio A; Bezerra, Fabricio M; Moises, Murilo P; Bail, Alesandro; Samulewski, Rafael. Materials Chemistry and Physics. v. 226, p. 318-322, 2019.

No trabalho desenvolvido em colaboração com o grupo do Prof. Dr. Rafael Block do Núcleo de Inovação Industrial - UTFPR Apucarana, foi demonstrado que as condições de síntese, como concentração, temperatura e pH, determinam as propriedades físico-químicas das

nanopartículas. Sendo o método mecanoquímico uma abordagem alternativa para sintetizar NPs em menor tempo e usar menor quantidade de solvente. De fato, nesse trabalho foi reportado a síntese e caracterização de óxidos magnéticos de ferro e cobalto com base na preparação mecanoquímica por moagem dos precursores de sais metálicos na presença de borohidreto de sódio (Figura A12). Além disso, as vantagens em relação às metodologias comuns foram apresentadas e discutidas. A caracterização das partículas sintéticas de ferro e cobalto sintetizadas mostrou produtos amorfos de tamanho médio de partícula na faixa de 30-150 nm. As estruturas das NPs foram obtidas e confirmadas por análises de TEM, SEM e XRD. A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ mostrou uma distribuição estreita de nanoporos na faixa de 4 nm, o que indica um material promissor para aplicação como catalisadores sólidos e matéria-prima para a indústria de química fina.

Contribuições do doutorando: Caracterização morfológica das NPs por técnicas de TEM e HRTEM, análise cristalográfica por franjas de interferência e participação na redação do manuscrito.

Figura A12. (a) Dispersão de NPs de Fe₃O₄ e (b) Co₃O₄ na presença de campo magnético simples. (c) Da esquerda para a direita: Dispersão de NPs de Co₃O₄ em água destilada e resultado da aproximação do ímã de ferrita comercial.

4.14. Trabalho em colaboração 11: GO composite encompassing a tetraruthenated cobalt porphyrin-Ni coordination polymer and its behavior as isoniazid BIA sensor

Aguirre-Araque, Juan S.; **Gonçalves, Josué M.**; Nakamura, Marcelo; Rossini, Pamela O.; Angnes, Lucio; Araki, Koiti; Toma, Henrique E. *Electrochimica Acta*, v. 300, p. 113-122, **2019**.

Em parceria com o doutorando Juan S. Aguirre-Araque (LQSN) e novamente em colaboração com o LAIA, foi publicado na revista **Electrochimica Acta (2019)** uma nova espécie de tetrapiridilporfirina de cobalto(III) (CoTPyP) coordenada a quatro complexos dicarboxibipiridina-rutênio, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{Cl}]^+$, que foi sintetizada e depositada com sucesso em nanofolhas de GO formando um polímero de coordenação *in situ* com íons níquel(II), $[\text{CoTRP}(\text{dbbpy})_2]\text{-Ni}$. Devido à alta carga negativa das espécies $[\text{CoTRP}(\text{dbbpy})_2]^{11-}$, tal estratégia ajudou a superar a repulsão eletrostática com os grupos carboxilatos na superfície do GO, permitindo uma ligação efetiva através dos sítios de Ni(II) disponíveis. Desta forma, um material compósito estável em camadas foi gerado (Figura A13), e sua caracterização foi realizada por técnicas espectroscópicas, XRD e microscopia Raman confocal. O material preserva as características da porfirina supermolecular e exibe uma atividade eletrocatalítica incomum na oxidação de isoniazida, com baixo potencial em solução aquosa (0,10 V vs Ag/AgCl) e pH 7. Os eletrodos de GC modificados com este material foram usados para análise de isoniazida pela técnica BIA, revelando um interessante sensor amperométrico capaz de trabalhar sob condições brandas, e um limite de detecção de 3,5 μM .

Contribuições do doutorando: Síntese do GO e discussão sobre a preparação dos nanocompósitos $[\text{CoTRP}(\text{dbbpy})_2]\text{-Ni/GO}$. Caracterização do compósito por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (TEM), espectroscopia Raman e infravermelho, análise por XRD, obtenção do fármaco para amostra real e participação na redação do manuscrito.

Figura A13. Estrutura proposta do compósito [CoTRP(dcbpy)₂]-Ni/GO.

Apêndice D (Primeira Páginas dos artigos em colaborações)

Journal of Power Sources 297 (2015) 408–412

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Short communication

Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide nanocomposite

Cícero V. Nunes Jr.^a, Marins Danczuk^a, Andressa A. Bortoti^a, Josué M. Gonçalves^b, Koiti Araki^b, Fauze J. Anaissi^{a,*}

^a Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, UNICENTRO, LabMat-CIMPE, R. Simeão Camargo Varela de Sá 03, CEP 85040-080, Guarapuava, PR, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

HIGHLIGHTS

- Lyophilization induced change in nanocomposite microstructure.
- Stabilization of α -Ni(OH)₂ by bentonite clay.
- Enhanced electrocatalytic activity of α -Ni(OH)₂/bentonite nanocomposite.
- Freeze drying processing enhance activity for methanol electrooxidation.

GRAPHICAL ABSTRACT

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 June 2015
Received in revised form
3 August 2015
Accepted 4 August 2015
Available online xxx

Keywords:
Alpha-nickel hydroxide
Bentonite
Nanocomposite
Methanol electrooxidation

ABSTRACT

The degree of crystallinity, morphology and electrochemical properties of a nanocomposite formed by stabilized α -Ni(OH)₂ nanoparticles and bentonite nanoflakes is strongly influenced by the vacuum drying process, either at room temperature or by freeze-drying (lyophilization). α -Ni(OH)₂ nanoparticles induced the formation of intercalation nanocomposites exhibiting higher structural organization than in the precursor clay. Also, lyophilization process preserved the structure of the nanocomposites in aqueous suspension and/or induced the disaggregation of nanoflakes, producing materials with lower degree of crystallinity, larger interlamellar distances and electrochemically more active than those obtained by conventional vacuum drying. In fact, the lyophilized materials exhibited more than twice as large density of current for electrocatalytic oxidation of methanol (37 against 14 mA cm⁻²) indicating its potentiality for development of sensors and fuel cells.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nickel hydroxide is a lamellar material exhibiting several polymorphs basically differentiated by the degree of organization along

the *c* axis and the presence of intercalated ions and molecules [1]. α -Ni(OH)₂ is the most interesting polymorph from the electrochemical point of view because of its up to 30% larger charge capacity, higher conductivity and reversibility [2–4]. However, it is spontaneously converted to the thermodynamically most stable β -Ni(OH)₂ by aging in alkaline solution or when subjected to charge–discharge cycles [5], precluding its application in alkaline

* Corresponding author. Tel.: +55 42 3629 8329; fax: +55 42 3629 8302.
E-mail addresses: anaissi@unicentro.br, fauzeanaissi@gmail.com (F.J. Anaissi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.014>
0378-7753/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

A2356

Journal of The Electrochemical Society, **163** (10) A2356–A2361 (2016)
0013-4651/2016/163(10)/A2356/\$33.00 © The Electrochemical Society

Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites

Cícero V. Nunes Jr.,^a Marins Danczuk,^a Andressa A. Bortoti,^a Robson R. Guimarães,^b Josué M. Gonçalves,^b Koiti Araki,^b Everson do P. Banczek,^a and Fauze Jacó Anaissi^{a,z}

^aUniversidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, R. Simeão Camargo Varela de Sá 03, CEP 85040-080 Guarapuava, Brazil

^bDepartment of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, CEP 05508-000 Butantã, São Paulo, Brazil

Composite materials constituted by Argel and Volclay clay tactoids covered up with α -Ni(OH)₂ nanoparticles exhibited enhanced electrochemical properties as compared to pure α -Ni(OH)₂ nanoparticles. In fact, this material exhibited lower impedance for charge injection at the electrode/composite interface but larger resistance for charge diffusion than the α -Ni-A and α -Ni-V composites. The negative charge on the clay layers seems to favor the deposition of large amounts of nanoparticles on the tactoids surface providing efficient pathways for charge diffusion, improving the electrochemical response while stabilizing nickel hydroxide in the alpha phase, as confirmed by the charge capacity of 500–600 mAh · g⁻¹ (Ni). Thus, the composites have good perspectives as electrocatalytic materials for amperometric sensors and energy conversion devices.

© 2016 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.1121610jes] All rights reserved.

Manuscript submitted June 27, 2016; revised manuscript received August 15, 2016. Published August 30, 2016.

Alpha- and beta-nickel hydroxide are electrocatalytic and electrochromic lamellar materials that have been extensively used in rechargeable batteries, supercapacitors, sensors and devices.^{1–7} The materials in the alpha phase exhibit a more disorganized structure but higher electrochemical activity and specific charge capacity, that tend to decrease as it converts to crystalline beta-Ni(OH)₂.⁸

In fact, alpha-nickel hydroxides, Ni(OH)_{2-x}(Aⁿ⁻)_{x/n} · m(H₂O), is a class of non-stoichiometric materials deficient in hydroxide groups (OH⁻), whose positively charged lamella is neutralized by anions (Aⁿ⁻ = Cl⁻, AcO⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ and SO₄²⁻) that can facilitate more or less the entrance of water molecules and the redox processes.⁹ As expected, the interlamellar spacing is dependent on the intercalated anions and the degree of hydration, generating less ordered open structures that contrast with β -Ni(OH)₂.¹⁰

Clays from the smectite group, with approximate formula [Si₈Al_(4-x)O₂₀(OH)₄ · nH₂O],^{11,12} are abundant inexpensive materials that have been exploited as adsorbents to remove organic and inorganic impurities from liquids.¹⁰ The intercalation usually occurs by cation-exchange, especially of Na⁺ and K⁺ by other positively charged species,^{11,12} generating composite materials.¹³ Many are the reports on intercalation of transition metal ions, as supports for immobilization of enzymes, grafting of specific organic groups, intercalation of redox mediators, as well as nanoparticles incorporation to prepare new materials for application in electrocatalysis, biosensors, electrochromic devices, and batteries.^{14–18}

Rocha et al.¹⁹ have previously shown that Ni(OH)₂ nanoparticles interact with bentonite clay generating interesting electrochemically active materials where the formation of needle like alpha nickel hydroxide aggregates has been identified. However, the reasons why a composite of an insulating material could exhibit electrochemical properties were not completely clarified yet.

Accordingly, presented here is a careful study of Volclay and Argel clay composites with α -Ni(OH)₂ nanoparticles, exhibiting enhanced conductivity and electrochemical stability. In fact, no significant changes could be observed after more than 500 oxidation/reduction cycles in the absence of additional stabilizing agents,^{12,20,21} as confirmed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, that revealed higher charge diffusion in the clay composites than in pure α -Ni(OH)₂ nanoparticles.

Experimental

Reagents.—All reagents were analytical grade and used without further purification. Potassium hydroxide (KOH, Vetec),

sodium hydroxide (NaOH, Vetec), nickel acetate tetrahydrate (Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Synth), anhydrous glycerin (C₃H₈O₃, Synth) and *n*-butanol (C₄H₁₀O, BuOH, Vetec), Volclay and Argel natural clays (Buntech) were purchased from local distributors. All solutions were prepared using Milli-Q DI-water (18 M Ω · cm⁻²).

Synthesis of α -Ni(OH)₂ nanoparticles and composites.—Alpha-Ni(OH)₂ gel (denoted α Ni) was prepared according to Rocha et al.¹⁹ by reacting a Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O solution in glycerin with a NaOH solution in *n*-butanol adjusting the Ni:OH⁻ stoichiometry to 1:2.5, under stirring, and stored at room temperature for 15 days. A 5.0 g · L⁻¹ colloidal suspension of clay (Argel and Volclay, 0.5% m/V) in water was added to 10 mL of colloidal α -Ni(OH)₂ suspension in water, and mechanically stirred for 24 hours. The mixture was then allowed to stand for seven days, and washed by decantation until the pH decrease to ~7.5, to produce the composite materials hereon designated as α Ni-A and α Ni-V, respectively derived from the Argel and Volclay clay.

Characterization.—The nickel content in α Ni-A and α Ni-V was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) in an oxidizing flame using a Varian 220 spectrometer equipped with a nickel lamp (λ = 232.0 nm, 4 mA, slit = 0.2 mm). The samples were analyzed after digestion with 10% HNO₃, at 50 °C, using Milli-Q water as reference and a calibration curve. Simultaneous thermo analysis (STA) curves were registered in N₂ atmosphere (150 mL · min⁻¹) using a Seiko 6300 TG/DTA analyzer, heating the samples in a platinum pan, from room temperature up to 1100 °C, using a gradient of 10 °C · min⁻¹.

X-ray diffractograms were obtained using the XRD-1 line of Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), which is characterized by a 1.37 GeV energy storage ring, energy injection of 500 MeV, and beam current of 250 mA. The XRD experiments were carried out using the 7.9999 keV radiation in the 1.77122 Å iron edge, in the 5 to 90° range of 2 θ , and step of 0.5°. Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded on a JEOL JSM-7401F equipment using α Ni-A and α Ni-V samples dispersed on a carbon tape bond onto a copper stub. Transmission electron microscopy (TEM) images were registered in a JEOL JEM-2100 equipment setting the acceleration voltage to 200 kV, and using samples prepared by dispersing 3 μ L of a diluted suspension in water on copper grids covered with ultrathin carbon film (TedPella 01822).

The cyclic voltammograms (CVs) were recorded using an Ecochimie Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat equipment and NOVA software (version 1.8), and a three-electrodes cell consisting of Ag/AgCl (3.0 mol · L⁻¹ KCl, 25 °C, E = +0.207 V) reference electrode,¹⁵ a platinum wire counter electrode, and a platinum disk

^zE-mail: anaissi@unicentro.br; fjanaissi@gmail.com

CoTRP/Graphene oxide composite as efficient electrode material for dissolved oxygen sensors

Lucas P.H. Saravia, Anandhakumar Sukeri, Josue M. Gonçalves, Juan S. Aguirre-Araque, Bruno B.N.S. Brandão, Tiago A. Matias, Marcelo Nakamura, Koiti Araki, Henrique E. Toma, Mauro Bertotti*

Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2016

Received in revised form 22 November 2016

Accepted 27 November 2016

Available online 28 November 2016

Keywords:

Nanocomposite

graphene oxide

oxygen reduction reaction

cobalt porphyrin

four-electron reduction

ABSTRACT

The preparation of the trifluoromethanesulfonate salt of [tetrakis-bisdimethylbipyridine chlororuthenium(II)]-5,10,15,20-tetrapyrrolylporphyrinate cobalt(II) complex (CoTRP) and its composites with graphene oxide (GO) is described. The CoTRP molecules were found to lie flat on the GO surface, generating nanostructures that are more or less dispersible in aqueous media, depending on the relative amounts of CoTRP and GO. This feature can be used to tune the electrocatalytic activity of the composites in the oxygen reduction reaction (ORR) in neutral media. The material was characterized by transmission electron microscopy, Raman, UV–vis spectroscopy, atomic force microscopy and FT-IR and the results confirmed that CoTRP is strongly supported on GO through electrostatic interactions. The ORR activity of CoTRP/GO was evaluated by electrochemical techniques and a low overpotential (0.05 V) was noticed in the four-electron reduction of dioxygen. This value is dramatically shifted to positive potentials, by 0.88 V in relation to the glassy carbon electrode, and the electrode performance allows its use as effective sensor probe for continuous monitoring of dissolved oxygen (DO). Additionally, analytical parameters such as sensitivity, selectivity, reproducibility, lower detection limit (LOD) and stability were evaluated in order to demonstrate the suitability of the proposed sensor for continuous monitoring of dissolved oxygen.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Oxygen is essential for sustaining animal life in our planet and is a potential electron acceptor in fuel cells owing to its high reduction potential and clean reaction generating water as the only product [1]. However, the poor kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) hinders its use in neutral media. In addition, controlling the mechanism of ORR is very important for several technological applications, especially in fuel cells since their efficiency is strongly dependent on the number of electrons transferred to oxygen ($2e^-$ or $4e^-$). Platinum (Pt) and other noble metals have been extensively employed as $4e^-$ ORR catalyst, but the high cost, scarcity and propensity of poisoning by CO have limited more extensive application, fueling the search for alternative electrocatalytic materials. In this context, since the seminal reports on the properties of cobalt phthalocyanine and

porphyrins [2], several other molecular mediators such as DNA [3], anthraquinone [4,5], polymethylene blue [6], nanostructure peptide [7], cobalt complexes [8–12], iron(II) tetrasulfonated phthalocyanine and iron(II) tetra-(N-methyl-pyridyl) porphyrin [13], magnesium (II) phthalocyanine [14], nickel Salen [15], vitamin B₁₂ [16], ABTS-laccase [17], ZnO doped RuO₂ [18], diamino-o-benzoquinone [19], indigo tetrasulfonate [20] and eugenol [21], have been described.

The continuous measurement of oxygen concentration is essential in many medical procedures and applications, technological processes, environmental monitoring and analysis, among other applications. Several electrochemical sensors based on ORR mediators have been proposed for monitoring oxygen dissolved in water [13,22–29], but none of them exhibited the robustness, reproducibility and sensitivity requirements to compete with Clark electrode.

We have recently reported the fabrication of a sensor based on CoTPP modified glassy carbon electrodes for monitoring the oxygen consumption in biological samples [30] by a bioelectronic

* Corresponding author.

E-mail address: mbertott@iq.usp.br (M. Bertotti).

Contents lists available at ScienceDirect

Analytical Chemistry Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ancr

Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature

Daniel Garcia^a, Gino Picasso^{a,*}, Pilar Hidalgo^b, Henrique E.M. Peres^c, Rosario Sun Kou^d, Josué M. Gonçalves^e

^a Laboratory of Physical Chemistry Research, Faculty of Sciences, National University of Engineering, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Lima 25, Peru

^b Laboratory of Nanotechnology, Faculty of Gama, Área Especial de Indústria Projção A, UNB – DF-480, University of Brasília, Gama Leste, Brasília DF, 72444-240, Brazil

^c Department of Electronic System Engineering, EPUSP, University of São Paulo, Av. Prof. Luciano Gualberto, 158, Trav. 3, São Paulo, SP, 05508-900, Brazil

^d Department of Sciences, Section of Chemistry, Pontifical Catholic University of Peru, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Peru

^e Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Butanta, São Paulo, 05508-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2016

Received in revised form

11 December 2016

Accepted 12 December 2016

Available online 19 December 2016

Keywords:

Hematite

Gas sensor

Ag-loaded hematite

Methyl mercaptan

ABSTRACT

Sensors based on Ag/ α -Fe₂O₃ nanoparticles have been prepared by the coprecipitation method for sensing methyl mercaptan at room temperature. X-ray diffraction patterns of samples matched perfectly with characteristic peaks of hematite with no peaks assigned to Ag even at the highest concentration. STEM images and EDX analysis revealed the presence of Ag nanoparticles (from 2 to 5 nm) which were highly dispersed onto α -Fe₂O₃ surface with an Ag/Fe ratio from 0.014 to 0.099. The Ag nanoparticles were deposited on the hematite surface. Sensing tests of Ag-loaded hematite nanoparticles showed much higher response signal than the unmodified sensor. Hematite loaded with 3%(Wt) Ag showed the highest response with a linear dependence from 20 to 80 ppm. The sensor also depicted a good selectivity and stability during 4 days with short recovery time. The high dispersion of reduced Ag evaluated by XPS analysis played an important chemical role in the sensing mechanism that favored the contact of CH₃SH with oxygen.

© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Methyl mercaptan (CH₃SH) is a quite well gas known as a standard additive of some gases as natural gas and propane to facilitate the detection of a gas leak and it is also used in ventilation operation systems to alert mine operators of an emergency. The recommended airborne exposure is 0.5 ppm over an 8-h work shift, not to be exceeded at any time [1]. At higher concentrations, that may be encountered in a laboratory, the gas can cause irritation to the eyes and throat, drowsiness and even bronchitis [2]. The gas can be found in paper and pulp mills and it occurs naturally in some vegetables as onions, garlic, and also in coal tar and petroleum distillates. It is used as an intermediate in the production of pesticides, fungicides, jet fuel and plastics and in the synthesis of methionine as well as a gas deodorant for natural gas, propane and butane [3,4]. The design of an appropriate sensor for rapid

measurement of low concentrations of methyl mercaptan demands the development of highly selective sensors with easy manipulation and good reliability.

Different sensing materials have been tested for detection of methyl mercaptan like yttria-stabilized zirconia (YSZ) [5], electronic nose [6], fluorescein mercury (II) acetate (FMA) [7], oxygen sensitive optical fiber [8], among others. Even though these devices present high signal response, the starting material is not accessible and the operating temperature is usually high. As a consequence, previous usage of energy is required and limited.

Metal oxides are the most suitable materials for gas detection due to their irreversible chemical transformations at the surface which allowed them to change their resistance when a testing gas is applied [9]. Particularly, iron oxide as hematite has been used as a sensor in many applications for its semiconductor properties [10–12]. Hematite was applied in different forms: as solid and hollow spindles to sense 2-propanol and acetone [13], as porous α -Fe₂O₃ nanospheres to detect glycine [14], as nanorods via the coprecipitation of FeCl₃ with NaOH solutions to detect rhodamine B colorant [15], as an iron oxide thin film grown by atomic layer

* Corresponding author.

E-mail address: gpicasso@uni.edu.pe (G. Picasso).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ancr.2016.12.001>

2214-1812/© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor

Anabel Laza Correa^a, Josué M. Gonçalves^a, Pamela O. Rossini^a, Juliana S. Bernardes^b, Carlos A. Neves^c, Koiti Araki^a, Lucio Angnes^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo, SP 05508-000, Brazil

^b Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPq), Zip Code 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

^c Faculdade de Química - Instituto de Ciências Exatas e Naturais - Universidade Federal do Pará. Rua Augusto Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110 Belém, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanoparticles
Nanostructured electrode
Electrocatalysis
Nickel hydroxide
Amperometric sensor
N-acetylcysteine, Batch injection analysis (BIA)

ABSTRACT

This study reports the preparation and characterization of nickel/lead hydroxide nanoparticles used to construct electrochemical sensors, which were investigated for amperometric quantification of N-acetylcysteine (NAC). The newly synthesised material presents good uniformity, with the lead (II) ions homogeneously incorporated into the alpha nickel hydroxide crystal structure, confirmed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analyses. Films of nanoparticles (3 nm in size) were prepared on conductive fluorine-doped tin oxide-coated glass slides and used connected to a specially built batch injection analysis (BIA) cell with a capacity of only 4 mL and the electrode positioned in the bottom. To attain optimal analytical performance, the main parameters for BIA measurements (volume injected, different velocities of injection and best distance of the pipette from the electrode) were evaluated, as was the working potential, to determine the optimal conditions. Linear responses were obtained for the concentration range from 20 to 220 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and the limits of detection ($3\sigma/\text{slope}$) and quantification ($10\sigma/\text{slope}$) were calculated as 0.23 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.70 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The new NAC sensor does not exhibit a memory effect and has enormous potential utility in the quantitative determination of N-acetylcysteine in drugs. The results of the analysis of NAC obtained using BIA presented good concordance with those obtained by chromatography. The analytical frequency attained using BIA (120 analysis h^{-1}) compares very favourably with the one obtained using chromatography (6 analysis h^{-1}).

1. Introduction

N-Acetylcysteine (NAC) is the N-acetyl derivative of L-cysteine, a precursor in the biosynthesis of the antioxidant species glutathione, whose sulphhydryl group has the capacity to reduce free radicals [1]. The main use of this compound is in the treatment of respiratory disorders, such as acute bronchitis and chronic pulmonary disease, as NAC acts to loosen and facilitate the expulsion of mucus [2,3]. The common administration routes of NAC are oral (tablets or syrups), injectable and as an aerosol. More recently, it was discovered that NAC is effective in the treatment of paracetamol overdose [4], and its inhibitory effect on virus replication was also demonstrated [5]. In addition, due to its antioxidant and anti-inflammatory characteristics, many properties have been attributed to NAC, but the opinions of specialists are controversial. For example, it was recommended as a dietary supplement [6], as protection in cases of ingestion of radioactive contrast agents [7], in the

treatment of psychiatric diseases [8] and even suggested as an anticancer agent [9], but this last suggestion was ruled out by another study demonstrating the opposite characteristics [10].

Several different techniques can be used to quantify NAC, such as spectrophotometry [11], electrophoresis [12,13], turbidimetry [14] and conductometry [15], but the utilization of liquid chromatography (mainly HPLC) is the most common [16–19]. Some of these methods present limitations such as low frequency of analysis, generation of organic residues and elevated costs. In addition, NAC can degrade rapidly [12,16]; therefore, methods requiring minimal sample manipulation are desirable. Electroanalytical techniques are an attractive alternative for the analysis of drugs because they combine good precision and high frequency of analysis [20,21], two highly relevant characteristics, particularly when considering that NAC is not very stable in solution.

The advent of modified electrodes has remarkably increased the

* Corresponding author.

E-mail address: luangnes@iq.usp.br (L. Angnes).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.04.053>

Received 16 January 2018; Received in revised form 10 April 2018; Accepted 18 April 2018

Available online 23 April 2018

0039-9140/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa Thiosemicarbazone@Gold nanoparticle hybrid as selective SERS substrate for Hg^{2+} ions

Douglas S. Franciscato^a, Tiago A. Matias^b, Jorge Shinohara^b, Josué M. Gonçalves^b, Narcimário P. Coelho^c, Cleverton S. Fernandes^a, Ernani A. Basso^a, Helena S. Nakatani^a, Koiti Araki^b, Henrique E. Toma^b, Vagner R. de Souza^{a,*}

^a Department of Chemistry, State University of Maringá, Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 Maringá, PR, Brazil

^b Department of Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, CEP 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

^c Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, Rodovia MS-473, Km 23, Fazenda Santa Bárbara, CEP 79750-000 Nova Andradina, MS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2018

Received in revised form 25 May 2018

Accepted 11 June 2018

Available online 14 June 2018

Keywords:

Thiosemicarbazones

Molecular probe

SERS substrate

Gold nanoparticles

 Hg^{2+} sensor

ABSTRACT

The Raman spectral profile of *p*-methylcarbohydrazonethioamide (MCHT) is completely changed due to strong SERS effects upon bonding onto gold nanoparticles surface, but some vibrational modes are further enhanced in the presence of $\text{Hg}(\text{II})$ ions. The lack of SERS response for most common metal ions indicates that the coordinating groups are interacting with the gold nanoparticles surface and not available for binding metal ions in solution, except for mercury ions. The selective enhancement of some vibrational modes is consistent with significant conformational changes upon binding of $\text{Hg}(\text{II})$ ion onto the AuNP@MCHT hybrid, as confirmed by TEM/EDS measurements, demonstrating its potentiality as a highly selective and sensitive SERS substrate.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of new sensors for mercury detection is of great relevance [1–3] because of its high toxicity to all living organisms [4, 5], as well as widespread occurrence in the environment as contaminant of water, soil and natural products, including oil. In this regard, gold nanoparticles (AuNP) are very interesting materials since their plasmonic properties can be used to enhance the Raman sensitivity, down to the single molecule detection limit in favorable cases [6–9], by exploring the so-called surface enhanced Raman scattering (SERS) effect.

Gold nanoparticles exhibit a localized plasmon resonance band in the visible region, ascribed to light absorption and scattering, responsible for their characteristic bright red color. However, a new band assigned to coupled plasmon waves appears above 650 nm when nanoparticles aggregate. Thus, Raman spectrum obtained using a red laser tend to exhibit large signal intensification as consequence of the huge enhancement of the oscillating electric field of the incident photons induced by the plasmon resonance at nanoparticles surface (SERS) at the so called hot spots [10–13]. Accordingly, many efforts have been focused on the development of SERS substrates but most attempts have been hampered by reproducibility problems so that it is considered an essentially qualitative technique. This situation is being changed by

the use of molecular probes as binding sites and internal references for quantification of analytes in association with the fine control on the stoichiometry and aggregation process to induce the formation of hot-spots [14–16].

Thiosemicarbazones constitute a class of organic compounds exhibiting several interesting applications, including as growth inhibitor of some types of tumors [17–19]. The presence of nitrogen and sulfur atoms in their structure grants strong interactions with metal ions, especially with soft heavy metal ions such as Hg^{2+} [20, 21]. However, to the best of our knowledge, there are no previous works in the literature exploiting that class of compounds as SERS molecular probes for mercury detection. However, the molecule must have a structure with at least two coordination sites: one to bind on gold nanoparticle surface and another to the analyte. Para-methyl-carbohydrazonethioamide (MCHT, Scheme 1) is interesting in this context because exhibits a thiosemicarbazone group in addition to a carbohidrazone group in the structure, as well as phenyl groups and other π -bonds conferring high polarizability and consequently high Raman scattering cross section. In fact, the presence of a carbonyl group close to nitrogen atoms generate a new coordination site with high electronic density [22–24] thus expanding its metal coordination capacity and turning the molecule suitable as SERS molecular probe for metal ions. Accordingly, described are from now on the investigation on the possible analytical application of the AuNP@MCHT nanohybrid for identification and quantification of transition metal ions, particularly the Hg^{2+} species.

* Corresponding author.

E-mail address: vrsouza2@uem.br (V.R. de Souza).

Correlating surface growth of nanoporous gold with electrodeposition parameters to optimize amperometric sensing of nitrite

Abhishek Kumar*, Josué M. Gonçalves, Anandhakumar Sukeri, Koiti Araki, Mauro Bertotti*

Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2017
Received in revised form 14 February 2018
Accepted 16 February 2018
Available online 20 February 2018

Keywords:

Nanoporous gold
Amperometric sensors
Electrodeposition
Food quality-control
Thin films
Electrochemistry

ABSTRACT

Nanoporous gold (NPG) films were electrodeposited on a gold substrate and the generated platform was used for amperometric determination of nitrite. The electrochemical characterization of different NPG surfaces showed that the electrocatalytic activity concerning the nitrite anodic oxidation is strongly modulated by changes in the electrodeposition parameters. Microstructural analysis using scanning electron microscopy, profilometry and X-ray diffraction revealed changes in the deposited layers, following a unique growth mechanism strongly dependent on applied potential and electrodeposition time. Accordingly, more negative potentials resulted in changes in morphology from highly branched standing flakes to flat dense surfaces, whereas higher electrodeposition times led to the evolution of nanodendrites. NPG electrodes prepared by electrodeposition at -4 V for 100 s were selected as the best platform for nitrite determinations at 0.77 V. Evaluation of sensing characteristics demonstrated the sensor exhibits a very fast response time ($<4\text{ s}$), a detection limit of 10 nM and two linear ranges (1–110 μM and 110–2000 μM) with sensitivity values found to be 0.02 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and 0.012 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectively. Other analytical properties such as reproducibility, selectivity and long term stability were also investigated and the results showed the fabricated sensor has favorable features for detection of nitrite in real samples, as demonstrated in experiments involving successful nitrite determinations in meat and lake water samples.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nitrite is a ubiquitous pollutant in modern society as it has adverse implications on human health and surrounding environment. In particular, because of the excessive use as preservative in meat, processed foods and beverages, nitrite can pose a serious health risk [1]. Excess nitrite in our body can interact with hemoglobin forming methaemoglobin by oxidizing ferrous iron (Fe^{2+}) into ferric state (Fe^{3+}), which inhibits the ability of blood to transport oxygen, a condition described as methaemoglobinemia [2]. Besides, nitrite can combine with amines and form N-nitrosamines, which are carcinogenic compounds as mentioned by the International Association for Research on Cancer (IARC) [3]. According to the World Health Organization (WHO), the permitted level of nitrite in drinking water should not exceed 0.9 ppm [4]. The United State Food and Drug Administration (USFDA) standard for the allowed limit of nitrite in processed meat is 200 ppm [5]. Tak-

ing these guidelines into account, methods for sensitive detection and quantification of nitrite become an imperative task. Normative methods for nitrite determination are mainly based on spectrophotometry [6,7], chemiluminescence [8], chromatography [9,10] and electrophoresis [11]. Although these methods are highly sensitive and selective, there are limitations intrinsic to the measurement techniques, restricting their wide scale and real-time applications. Different exploratory approaches have been continuously proposed to overcome the challenges of conventional methods. Among them, electrochemical methods are a logical choice because of the electroactive nature of nitrite. Moreover, cost-effectiveness, ease of operation, large linear range and competitive detection performance in comparison to normative modes [12] make them more attractive.

The electrochemical detection of nitrite can be achieved by oxidation as well as by reduction, but the later remains a less preferred choice because of interference from dissolved oxygen and nitrate. In researches reported so far, different types of electrodes have been used, but the sensitivity towards nitrite is marred by high overpotential and low current on bare electrode surfaces. Such problems can be alleviated by modifying the working electrode

* Corresponding author.
E-mail addresses: abkumar@iq.usp.br (A. Kumar), mbertott@iq.usp.br (M. Bertotti).

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.125>
0925-4005/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

GO composite encompassing a tetraruthenated cobalt porphyrin-Ni coordination polymer and its behavior as isoniazid BIA sensor

Juan S. Aguirre-Araque, Josué M. Gonçalves, Marcelo Nakamura, Pamela O. Rossini, Lucio Angnes, Koiti Araki, Henrique E. Toma*

Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo, SP, 05508-000, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 October 2018
Received in revised form
13 December 2018
Accepted 18 January 2019
Available online 21 January 2019

Keywords:
Tetraruthenated porphyrin
Graphene oxide composite
Isoniazid
Amperometric sensor
BIA

ABSTRACT

A new cobalt(III) tetrapyrrolylporphyrin species (CoTPyP) coordinated to four ruthenium dicarboxybipyridine complexes, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{Cl}]^+$ was synthesized and successfully deposited onto graphene oxide (GO) sheets by forming *in situ* a coordination polymer with nickel(II) ions, $[\text{CoTRP}(\text{dcbpy})_2]\text{-Ni}$. Because of the high negative charge of the $[\text{CoTRP}(\text{dcbpy})_2]^{11-}$ species, such strategy helped overcoming the electrostatic repulsion with the carboxylate groups on the GO surface, allowing an effective binding through the available Ni(II) sites. In this way, a stable layered composite material was generated, and its characterization performed by means of spectroscopic, XRD and confocal Raman techniques. The material preserves the characteristics of the supramolecular tetraruthenated cobalt porphyrin species, and exhibits an unusual electrocatalytic activity in the oxidation of isoniazid, performing at low potentials in aqueous solution (0.10 V vs Ag/AgCl) and pH 7. The GC electrodes modified with this material were used for isoniazid analysis with the BIA assay, revealing an interesting amperometric sensor capable of working under very mild conditions, with a detection limit of 3.5 μM .

© 2019 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Porphyrins and metalloporphyrins have been widely used in supramolecular chemistry because of their interesting catalytic, electrocatalytic [1,2] and photochemical [3] properties. A variety of porphyrin-based supermolecules can be assembled by covalently binding appropriate transition metal complexes such as ruthenium polypyridyl units [4–6] at the ring periphery [7]. Such combination has been pursued, since it can enhance the catalytic and photochemical properties by means of synergistic intramolecular electron and energy transfer processes. In special, cobalt porphyrin derivatives exhibit interesting catalytic properties towards substrates such as water, carbon dioxide and oxygen among others [8,9], modulated by the peripheral functional groups attached to the macrocyclic ring.

Recently, porphyrin/graphene oxide composites have emerged as promising materials for many applications ranging from amperometric sensors to photoelectrochemical devices [10,11]. Porphyrins can harvest light to produce electron and hole couples,

while graphene oxide can improve light induced electron transfer and electrochemical processes. For instance, Saravia et al. [12], have demonstrated that the electrostatic interaction of the cationic [tetrakis-bis(dimethylbipyridine-chlororuthenium(II))]-5,10,15,20-tetrapyrrolyl porphyrinate-cobalt complex (denoted CoTRP) with graphene oxide (GO) generates stable nanocomposite materials, where the electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) mechanism can be tuned by the CoTRP:GO ratio. In this way, four-electron dioxygen reduction catalysis has been performed, allowing the use in electrochemical sensors for monitoring dissolved oxygen concentration.

In this work, we report on a new tetraruthenated porphyrin species, denoted $[\text{CoTRP}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2]\text{Cl}_5$, containing a central cobalt(III) tetrapyrrolylporphyrin moiety connected to four $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{Cl}]^+$ complexes (Fig. 1). The peripheral Ru(II) complexes are expected to enhance the oxidizing catalytic properties of the Co(III) center because of their strong electron withdrawing effects. Its direct association with GO has been pursued for improving the electron transfer properties, however with no success, because of the high negative charge of the deprotonated complex.

In order to overcome this effect, nickel(II) ions were added, generating an *in situ* coordination polymer, $[\text{CoTRP}(\text{dcbpy})_2]\text{-Ni}$, capable of interacting with the GO coordinating groups. In this way,

* Corresponding author.
E-mail address: henetoma@iq.usp.br (H.E. Toma).

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jtice

Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine

Nathália F.B. Azeredo, Pamela O. Rossini, Josué M. Gonçalves, Geovanne L. Assis, Koiti Araki, Lúcio Angnes*

Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Sao Paulo, Av. Professor Lineu Prestes, 748 – 05508-000 Sao Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 June 2018
Revised 13 August 2018
Accepted 20 August 2018
Available online 13 October 2018

Keywords:
Ni/Pt hydroxide nanoparticles
Hydralazine
Modified FTO electrodes
Batch injection analysis

ABSTRACT

A fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass modified with mixed nickel/platinum hydroxide nanoparticles (α -Ni_{0.98}Pt_{0.02}(OH)₂) was utilized as BIA amperometric sensor for fast determination of hydralazine in pharmaceutical formulations. The new electrode material was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG-DTA), transmission electron microscopy (TEM) and voltammetry, exhibiting high conductivity and enhanced activity compared to the FTO electrode without modification. The α -Ni_{0.98}Pt_{0.02}(OH)₂ electrode associated with batch injection analysis (BIA) showed good amperometric response to hydralazine, attaining detection and quantification limits of 5.93×10^{-6} and 2.0×10^{-5} mol/L, respectively, besides elevated analytical frequency (240 samples/h). The amount of hydralazine in real pharmaceutical samples were analyzed by BIA/amperometry and UV-Vis spectrophotometry, the method recommended by the United States Pharmacopeia, giving comparable results. In fact, both methods presented very good concordance (difference of 0.8%) indicating that the BIA method associated with the features of α -Ni_{0.98}Pt_{0.02}(OH)₂ electrode is thus well-suited for electroanalytical purposes, and can be employed for determination of hydralazine in pharmaceuticals.

© 2018 Published by Elsevier B.V. on behalf of Taiwan Institute of Chemical Engineers.

1. Introduction

Hydralazine is a direct-acting vasodilator belonging to the hydrazinophthalazine class of drugs [1], used as antihypertensive agents. According to pharmacodynamics studies, hydralazine relaxes blood vessels and increases the supply of blood and oxygen to the heart, reducing its workload [2]. It also works as an antioxidant, inhibiting membrane-bound enzymes that form reactive oxygen species, such as superoxides, which when in excess counteracts NO-induced vasodilation. It is commonly used in the condition of pregnancy called preeclampsia [3].

Quantitative analysis of chemical compounds like hydralazine in pharmaceutical formulations are generally performed by different analytical techniques such as mass spectrometry (MS) [4,5], high-performance liquid chromatography (HPLC) [6,7], gas chromatography (GC) [8,9] and spectrophotometric method [10,11]. Despite the high sensitivity and capability of these techniques, they are generally expensive, time-consuming and non-portable. In addition, sample preparation procedures are usually required, which may

include extractive pre-concentration or derivatization prior to the quantification step [12,13].

In recent years, the use of nanomaterials modified electrodes for quantification of compounds in pharmaceutical formulations has increased significantly, mainly due to their versatility, stability, easy construction and handling [14,15]. These electrodes are devices that have active chemical species immobilized on their surface, transferring to the electrode its catalytic properties. The electrochemically generated species (oxidized or reduced) are effective to mediate the oxidation and/or reduction of a substrate [16].

Nickel hydroxide (Ni(OH)₂) is one of the most extensively studied compound given to its long lifecycle, stability, low cost and high electrocatalytic activity for the oxidation of organic compounds in alkaline medium [17,18]. Mixed nickel nanoparticles (NPs), their oxides and hydroxides have been widely reported in the literature as potential modifier species, due to their enhanced electrical, optical, thermal and catalytic properties, as compared to the corresponding monometallic catalysts [19–21]. Fortunately, the increased compositional complexity does not affect on the preparation method, especially when based on the sol-gel method, one of the most utilized nowadays because of its versatility and simplicity [22,23]. The use of electrodes modified with mixed Ni_{1-x}M_x(OH)₂ (where M is a second metal) for determination of pharmaceuticals compounds has been demonstrated by our group [14,15,17,21,23].

* Corresponding author.
E-mail address: luangnes@iq.usp.br (L. Angnes).

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.033>

1876-1070/© 2018 Published by Elsevier B.V. on behalf of Taiwan Institute of Chemical Engineers.

Solventless preparation of Fe_3O_4 and Co_3O_4 nanoparticles: A mechanochemical approach

Brayan Medina^a, Maria Gabriela Verdério Fressati^a, Josué Martins Gonçalves^b,
Fabrício Maesta Bezerra^a, Fabio Alexandre Pereira Scacchetti^a, Murilo Pereira Moisés^a,
Alesandro Bail^a, Rafael Block Samulewski^{a,*}

^a Núcleo de Inovação Industrial (NII), Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, CEP: 86812-460, Apucarana, PR, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade de São Paulo USP, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

HIGHLIGHTS

- Mechanochemical synthesis was effective for Fe_3O_4 and Co_3O_4 nanoparticles.
- Morphological analyzes showed crystallinity and atomic ordering.
- Material possess a great potential to be applied as a catalyst.
- Average size of 60 nm for Fe_3O_4 and 120 nm for Co_3O_4 were exhibited.

ARTICLE INFO

Keywords:
Mechanochemical
Magnetic oxides
Milling

ABSTRACT

Conditions of synthesis, such as concentration, temperature and pH, determine physico-chemical properties of nanoparticles. Mechanochemical method is an alternative approach to synthesize nanoparticles in shorter time and using lower amount of solvent. Milling is an underestimated mechanochemical process that has been rediscovered by researchers chiefly as an economical and fast process. This paper presents the synthesis and the characterization of iron and cobalt magnetic oxides based on the mechanochemical preparation by milling the metal salt precursors in the presence of sodium borohydride. Moreover, the advantages in relation to the ordinary methodologies are presented and discussed. Characterization of the synthesized magnetic iron and cobalt particles showed amorphous products of average particle size in the range of 30–150 nm. The nanoparticle structures were obtained and confirmed by TEM, SEM and XRD analyses. N_2 adsorption-desorption isotherm showed narrow distribution of the nanopores in the range of 4 nm, which indicates a promising material for application as solid catalysts and feedstock for the fine chemistry industry.

1. Introduction

Currently, science has been revolutionized by nanotechnology mainly because nanoparticles (NPs) exhibit differential properties, such as high surface area and quite particular optical, electronic and magnetic properties [1–4]. The most recent finding is on iron and cobalt oxides, Fe_3O_4 and Co_3O_4 , respectively, which stand out mainly for the ease of synthesis and promises of biocompatibility [5,6]. Magnetic iron oxide, named magnetite, shows dark color as a remarkable characteristic among other iron oxides [7]. Magnetite is a magnetic material formed by iron(II/III) on an inverted spinel type structure [8]. Similarly, cobalt oxide also presents dark color and magnetic properties

because possesses crystalline structure analogous to magnetite and is formed by cobalt(II/III) occupying octahedral and tetrahedral sites [9].

The applicability of these magnetic nanoparticles (MNPs) is extremely wide. Iron oxide magnetic nanoparticles (FeMNPs) have been intensively developed for magnetic storage media [10], biosensing applications [11] and medical applications such as targeted drug delivery [12,13] and contrast agents in magnetic resonance imaging (MRI) [14–16]. Cobalt oxide magnetic nanoparticles (CoMNPs) is a promising material and has been evaluated in photocatalysts [17], selective CO sensor [18] and electrochromic devices [19].

Several techniques are used for MNPs preparation: co-precipitation [20,21], microemulsion [22], hydrothermal synthesis [23], spray

* Corresponding author.

E-mail address: samulewski@utfpr.edu.br (R.B. Samulewski).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.043>

Received 2 July 2018; Received in revised form 17 January 2019; Accepted 19 January 2019

Available online 22 January 2019

0254-0584/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Súmula Curricular**Nome:** Josué Martins Gonçalves**Data de Nascimento:** 15 de julho de 1991**Naturalidade:** Sobral/CE**Estado Civil:** Casado**1) Formação**

Ano	Título ou atividade	Instituição
2007	Ensino Fundamental	Escola Coronel Francisco Aguiar – Sobral – CE
2010	Ensino Médio	Escola Israel Leocádia de Vasconcelos – Sobral – CE
2014	Graduação	Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)
2019	Doutorado	Universidade de São Paulo (USP)

2) Histórico profissional.**Universidade de São Paulo – USP - SP****Vínculo institucional**

2014 - Atual Vínculo: Doutorando, Enquadramento funcional: Bolsista CNPq (Número do projeto 2011/0037-6), Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA- CE**Vínculo institucional**

2012 - 2013 Vínculo: Aluno Graduação, Enquadramento funcional: Bolsista CNPq PIBIT, Carga horária: 08, Regime: Dedicação exclusiva.

2013 - 2014 Vínculo: Aluno Graduação, Enquadramento funcional: Bolsista CAPES PIBID, Carga horária: 08, Regime: Dedicação exclusiva

3) Lista dos resultados de pesquisa mais relevantes

Patentes:

1. **Josué M. Gonçalves**, Robson R. Guimarães, Cícero Venâncio Nunes Jr., Alfredo Duarte, Henrique E. Toma e Koiti Araki, “Nanocompósitos eletroativos, processo de preparação e uso dos mesmos”, USP, BR 10 2016 011858 1.

Artigos:

2. **Gonçalves, Josué M.**; Matias, T. A.; Saravia, L.P.H.; Nakamura, M.; Bernardes, J. S.; Bertotti, M; Araki, K. Synergic effects enhance the catalytic properties of α -Ni(OH)₂-FeOCPc@rGO composite for oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 267, p. 161-169, **2018**.
3. **Gonçalves, Josué M.**; Alves, Kamilla M.; Gonzalez-Huila, Manuel F.; Duarte, Alfredo; Martins, Paulo R.; Araki, Koiti. Unexpected stabilization of α -Ni(OH)₂ nanoparticles in GO nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, ID 5735609, 13 pages, **2018**.
4. **Gonçalves, Josué M.**; Guimarães, R. R.; Brandão, B.B.N.S.; Saravia, L.P.H.; Rossini, P. O.; Nunes, C.V.; Bernardes, J. S.; Bertotti, M.; Angnes, L.; Araki, K. Nanostructured Alpha-NiCe Mixed Hydroxide for Highly Sensitive Amperometric Prednisone Sensors. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 30-40, **2017**.
5. **Gonçalves, Josué M.**; Guimarães, Robson R; Nunes JR., Cícero V.; Duarte, Alfredo; Brandão, Bruno B. N. S.; Toma, Henrique E.; Araki, Koiti. Electrode materials based on α -NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, v. 6, p. 101-102504-102512, **2016**.
6. **Gonçalves, Josué M.**; Julião, Murilo S. S.; Analogias em livros didáticos destinados ao ensino superior: Química orgânica versus físico-química. **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 21, p. 92-108, **2016**.

7. Kumar, A.; **Gonçalves, Josué M.**; Sukeri, A.; Araki, Koiti.; Bertotti, Mauro. Correlating surface growth of nanoporous gold with electrodeposition parameters to optimize amperometric sensing of nitrite. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 263, p. 237-247, **2018**.
8. Correa, Anabel L., **Gonçalves, Josué M.**; Rossini, Pamela O.; Bernardes, Juliana S.; Neves, C. A., Araki, Koiti, Angnes, Lúcio. Fast and reliable BIA/amperometric quantification of acetylcysteine using a nanostructured double hydroxide sensor. **Talanta**, 186, 354-361, **2018**.
9. Nunes, Cícero V.; Danczuk, Marins; Bortoti, Andressa A.; **Gonçalves, Josué M.**; Araki, Koiti; Anaissi, Fauze J. Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide nanocomposite. **Journal of Power Sources** (Print), v. 297, p. 408-412, **2015**.
10. Nunes, Cícero V.; Danczuk, Marins; Bortoti, Andressa A.; Guimarães, Robson R.; **Gonçalves, Josué M.**; Araki, Koiti; Banczek, Everson do P.; Anaissi, Fauze J. Enhanced Stability and Conductivity of Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, p. A2356-A2361, 2016.
11. Saravia, Lucas P. H.; Sukeri, Anandhakumar; **Gonçalves, Josué M.**; Juan S. A., Aguirre; Brandão, Bruno B. N. S.; Matias, Tiago A.; Nakamura, Marcelo; Araki, Koiti; Toma, Henrique E.; Bertotti, Mauro. CoTRP/Graphene oxide composite as efficient electrode material for dissolved oxygen sensors. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1682-1690, **2016**.
12. Garcia, Daniel; Picasso, Gino; Hidalgo, Pilar; Peres, Henrique E. M.; Sun Kou, Rosario; **Gonçalves, Josué M.**; Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature. **Analytical Chemistry Research**, v. 12, p. 1-8, **2016**.
13. Franciscato, D. S., Matias, T. A., Shinohara, J., **Gonçalves, Josué M.**, Coelho, N. P., Fernandes, C. S., Araki, Koiti; Toma, Henrique E; de Souza, V. R. Thiosemicarbazone@Gold

nanoparticle hybrid as selective SERS substrate for Hg^{2+} ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 204, p. 174-179, **2018**.

14. Azeredo, Nathália F. B.; Rossini, Pamela O.; **Gonçalves, Josué M.**; Assis, Geovanne L.; Araki, K.; Angnes, Lucio. Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** v. 95, p. 475-480, **2019**.

15. Fressati, Maria G; Brayan Medina; **Gonçalves, Josué M**; Scacchetti, Fabio A; Bezerra, Fabricio M; Moises, Murilo P; Bail, Alesandro; Samulewski, Rafael, Solventless preparation of iron and cobalt magnetic nanoparticles - a mechanochemical approach. **Materials Chemistry and Physics**. v. 226, p. 318-322, **2019**.

16. Gomes, Allan P.; **Gonçalves, Josué M.**; Araki, Koiti; Martins, Paulo R. Enhancement of stability and specific charge capacity of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ by reticular substitution by Mn(II). **Energy Technology**. (Aceito 2018).

17. Aguirre-Araque, Juan S.; **Gonçalves, Josué M.**; Nakamura, Marcelo; Rossini, Pamela O.; Angnes, Lucio; Araki, Koiti; Toma, Henrique E.; GO composite encompassing a tetra-ruthenated cobalt porphyrin-Ni coordination polymer and its behavior as isoniazid BIA sensor, **Electrochimica Acta**, v. 300, p. 113-122, **2019**.

Capítulos de Livro:

18. **Gonçalves, J. M.**; Goncalves, J. M.; Araújo, F. D.; Julião, M. S. S. Ensaios para a docência: memórias do III Encontro PIBID. 1ed. Sobral: **Edições UVA**, 2013, volume, p. 101-113.

19. **Gonçalves, Josué M.**; Matias, Tiago A.; Toledo, Kalil C. F.; Araki, Koiti. Electrocatalytic Materials Design for Oxygen Evolution Reaction. **Advances in Inorganic Chemistry: Water Oxidation Catalysts**, volume 74, with Prof. Rudi van Eldik and Colin Hubbard as editors, published by Elsevier, 2019.

Artigos a Submeter:

20. Kumar, A.; **Gonçalves, Josué M.**; Araki, Koiti.; Bertotti, Mauro; Electrochemical optimization of nanoporous gold surfaces for its applications in dopamine sensing; **Submitted** in Electrochemical Communication.

21. Kumar, A.; **Gonçalves, Josué M.**; A. R. F. Lima, T. A. Matias, Araki, Koiti.; Bertotti, Mauro; Cobalt phthalocyanine/Graphene oxide based nanocomposite: An efficient and inexpensive catalyst for oxygen reduction reaction; **submitted** in Applied Materials and Interface.

Capítulo de Livro a Submeter:

Guimarães, Robson R.; **Gonçalves, Josué M.**; Björneholm, Olle; Araujo, Carlos M. G.; Araki, Koiti. Single-Atom Electrocatalysts For Water Splitting, **Springer, 2019.**

6) Indicadores quantitativos.

Publicações em periódicos com seletiva política editorial (16)

Capítulos de livros (2)

Pedidos de patentes depositadas (1)

Trabalhos apresentados na forma de pôster + oral (30)

Quantidade de citações recebidas na literatura científica internacional, segundo Google Scholar;

Fonte	Trabalhos publicados	Citações	Fator h
Google Scholar	18	68	6

7) Outras informações

Conhecimentos e experiências relevantes para o desenvolvimento do projeto solicitado:

- Revisor do periódico **Talanta** (2018-Atual).
- Revisor do periódico **Current Journal of Applied Science & Technology** (2018-Atual).
- Revisor do periódico **Asian Journal of Applied Chemistry Research** (2019-Atual).
- O doutorando obteve 9 projetos aprovados no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) que faz parte do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano@CNPEM) e atuou como usuário avançado em microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Tem experiência em caracterização de nanomateriais utilizando técnicas de STEM, HRTEM, SAED, SADP e Mapeamento EDS e participou do 6th Transmission Electron Microscopy (TEM) Summer School, **LNNano** (Carga horária de 70 h).
- Difração de elétrons: simetrias, padrões de Kikuchi, EBSD, SAD e CBED. (Carga horária: 2h). Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, **SBMM**, Brasil.
- Introdução a difração de elétrons. (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Minas Gerais, **UFMG**, Brasil.
- Microscopia Analítica (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Minas Gerais, **UFMG**, Brasil.
- Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas a Materiais. (Carga horária: 150h). Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
- Participou do Curso de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (Carga horária: 16h). Metrohm Penslab Instrumentação Analítica, **Metrohm**, Brasil.

Prêmios e Títulos

- Painéis Premiados na RASBQ 2018, Sociedade Brasileira de Química, 2018.
- Aluno Homenageado (Placa de Formatura 2014.2), Universidade Vale do Acaraú (UVA), 2014.
- Comenda Filhos de Aracatiaçu 2018, Aracatiaçu-Sobral.
- BMIC/LABIC/RE Poster Prize, XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry 2018.