UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

GEOVANNE LEMOS DE ASSIS

**Alfa-hidróxido misto de níquel/cério como
eletrocatalisador para oxidação de álcoois**

Versão corrigida

São Paulo

Data de depósito na SPG

17/01/2019

GEOVANNE LEMOS DE ASSIS

Alfa-hidróxido misto de níquel/cério como eletrocatalisador para oxidação de álcoois

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

Área de concentração: Química
Inorgânica

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

A848a	Assis, Geovanne Lemos de Alfa-hidróxido misto de níquel/cério como eletrocatalisador para oxidação de álcoois / Geovanne Lemos de Assis. - São Paulo, 2019. 52 p.
	Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Araki, Koiti
	1. Química Inorgânica. 2. Eletroquímica. 3. Hidróxido de Níquel. I. T. II. Araki, Koiti, orientador.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus familiares, meus pais Antonio Ivo e Ivanilda e as minhas irmãs, Maria Ivone, Antonia Gleciane e Glecivone, pelo apoio ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki pela orientação, amizade, incentivo, apoio, paciência, ensinamentos e discussões ao longo desta jornada.

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma pelas suas experiências de vida relatadas durante o café e motivação.

Agradeço ao Josué (C1) pelo importantíssimo apoio durante o mestrado, pela amizade, pelos ensinamentos e também pela acolhida em sua residência na primeira semana que cheguei em São Paulo.

Aos técnicos de laboratório do IQ-USP, em especial ao Alceu e o Marcelo.

Aos amigos(as) e colegas do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia: Alexander, Ana Paula, André, Bill, Bruno, Daiana, Daniel, Daniel (Peru), Douglas, Evandro, Felipe, Fernando, Helton, Henrique, Hiago, João, Jorge, Kalil, Juan, Júlio, Leonardo, Lucas, Luís, Luiza, Jonnatan, Prof. Makoto, Manuel, Mariana, Matheus, Mayara, Natasha, Noemi, Paola, Rafael, Roberta, Robson, Rodrigo, Rosana, Sérgio, Sheyla, Tiago (Borra) e Ulisses.

Aos amigos e colegas do IQ-USP: Abhisheck, Adriana, Akira, Anabel, Camila, Cleia, Diego (C3), Eduardo, Fabián, Hendry, Laís, Lucas, Nathália, Pâmela, Rafael, Raíssa, Samuel, Vanessa, Vanessa (Vanvan) e Victor.

Às Professoras Dra. Vera Constantino e Dra. Ana Maria e ao Prof. Dr. Mauro Bertotti pela participação e discussões na banca do exame de qualificação.

A todos os professores do Instituto de Química da USP pelos ensinamentos concedidos durante o mestrado: Lucas, Liane Rossi, Paola Corio, Pedro Camargo, Lúcio Angnes, Patrícia de Vitta, Paulo Porto, Tiago Paixão e Victor Zamarion.

Aos funcionários da SPG pela ajuda, em especial ao Milton, Wanderlei e ao Marcelo.

Aos demais funcionários da USP: Alfredo, Cida, Paulinho e Tarso.

Ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 131857/2016-9).

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente, os meus mais sinceros agradecimentos.

“O maior valor da vida não é o que você obtém. O maior valor da vida é no que você se torna.”

Jim Rohn

RESUMO

Assis, G.L. **Alfa-hidróxido misto de níquel/cério como eletrocatalisador para oxidação de álcoois**. 2019. 52p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo.

Nesta dissertação, novos nanomateriais à base de hidróxido de níquel aditivados com cério ($\text{Ni}_x(\text{OH})_{2x}\text{-Ce}_{1-x}$, onde $x = 0,8; 0,95$ e 1) foram preparados e suportados em FTO gerando eletrodos modificados do tipo $\text{Ni}_x(\text{OH})_{2x}\text{-Ce}_{1-x}/\text{FTO}$.

Tais materiais foram obtidos pelo método sol-gel e caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (SEM e TEM), análise elementar por ICP-OES, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), difratometria de raios-X (XRD) e voltametria cíclica (CV). Os resultados foram consistentes com a fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ para todos os nanomateriais. Os resultados revelaram também que o eletrodo $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-Ce}(20)/\text{FTO}$ apresentou atividade eletrocatalítica aumentada para oxidação de metanol e glicerol frente ao $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-Ce}(5)$, sugerindo um possível efeito sinérgico devido a formação de Ce(IV) , mas após 3 dias verificou-se o aparecimento de uma nova fase menos ativa. Acredita-se que o processo de preparação e a composição podem ser otimizados para gerar materiais mais estáveis e minimizar tal processo, aumentando as perspectivas de aplicações para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos como as células a combustível.

Palavras-chave: materiais nanoestruturados, óxido-hidróxidos mistos de Ni/Ce, eletrocatalise, oxidação, álcoois, células a combustível

ABSTRACT

Assis, G. L. **Nanostructured mixed alfa-Ni/Ce hydroxide as electrocatalyst for oxidation of alcohols**. 2019. 52p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo.

In this work, new nanomaterials based on nickel hydroxide additivated with cerium(III) were prepared and supported on fluorine doped tin Oxide (FTO) ($\text{Ni}_x(\text{OH})_{2x}\text{-Ce}_{1-x}/\text{FTO}$), $x = 0,8; 0,95$ e 1 .

Such materials were obtained by sol-gel method and characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), elemental analyses by (ICP-OES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometry (XRD) and cyclic voltammetry (CV) techniques. The results were consistent with the $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ phase in all nanomaterials. The results revealed also that the $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-Ce}(20)/\text{FTO}$ electrode exhibited an enhanced electrocatalytic activity towards oxidation of methanol and glycerol than $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-Ce}(5)$ but the appearance of a new phase with lower electrocatalytic properties was verified after 3 days. We believed that the preparation process and the composition can be optimized in order to generate stable materials thus overcoming that drawback, increasing the perspectives for the development of electrochemical devices such as sensors and fuel cells.

Keywords: nanoparticles, Ni/Ce mixed oxi-hydroxides, electrocatalysis, oxidation, alcohols, fuel cells

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CV	Voltametria cíclica (Cyclic voltammetry)
DAFC	Célula a combustível a álcool (Direct alcohol fuel cell)
EPH	Potencial Padrão de Hidrogênio
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (Fluorine doped Tin Oxide)
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (High resolution transmission electron microscopy)
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry
NPs	Nanopartículas
PEMFC	Célula a combustível com membrana trocadora de prótons (Proton Exchange membrane fuel cell)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy)
XDR	Difratometria de raios-X (X-Ray Diffractometry)
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (X-ray photoelectron spectroscopy)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema operacional de uma célula a combustível que usa álcool (DAFC): (1) Entrada dos reagentes e transporte eletrônico, (2) reação eletroquímica, (3) transporte iônico e (4) saída dos produtos. -----	10
Figura 2: Diagrama de Bode mostrando os processos redox e a interconversão do hidróxido de níquel entre as suas fases cristalinas [32]. -----	17
Figura 3: Dois feixes paralelos incidindo sobre dois planos cristalográficos estão defasados por uma distância igual a $2x$, que deve ser um múltiplo do comprimento de onda para que não sofram interferência destrutiva. -----	20
Figura 4: Difratogramas de raios-X do hidróxido de níquel nas fases (A) α -Ni(OH) ₂ e (B) β -Ni(OH) ₂ , adaptados da referência [39]. -----	21
Figura 5: Sinal de excitação utilizado em voltametria cíclica. -----	23
Figura 6: Voltamogramas cíclicos do α -Ni(OH) ₂ (linha contínua) e do material na fase β (linha pontilhada). Figura adaptada da referência [42]. -----	24
Figura 7: Esquema (direita) e foto de eletrodo de FTO em comparação com moeda de 10 centavos. -----	29
Figura 8: Foto do potenciostato/galvanostato e da célula eletroquímica com o sistema de três eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos. -----	30
Figura 9: Foto do difratômetro de Raios-X Bruker D2 Phaser utilizado para análise estrutural. -----	31
Figura 10: Análise elementar dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel(II) puro e aditivados com cério(III) obtidas por ICP-OES após ativação e estudos eletroquímicos. -----	33
Figura 11: Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel: (A) imagem de baixa magnificação e de alta resolução do (B) α -Ni(OH) ₂ , (C) e (D) α -Ni(OH) ₂ -Ce(5) e (E) e (F) α -Ni(OH) ₂ -Ce(20). -----	34
Figura 12: Difractogramas dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivados com cério em função do tempo. -----	36
Figura 13: Difractogramas de raios-X do acetato de cério(III), acetato de níquel(II) e da amostra de α -Ni(OH) ₂ -Ce(20). -----	38
Figura 14: Espectros de XPS dos nanomateriais (A) α -Ni(OH) ₂ , α -Ni(OH) ₂ -Ce(5) e α -Ni(OH) ₂ -Ce(20) vs padrão de Ni(OH) ₂ , (B) α -Ni(OH) ₂ -Ce(5) e α -Ni(OH) ₂ -Ce(20) vs padrão de Ce ^{III} e Ce ^{IV} e (C) α -Ni(OH) ₂ -Ce(20) vs padrão de Ce ^{IV} . DTT: Depois do tratamento térmico e ATT: Antes do tratamento térmico. -----	39
Figura 15: Voltamogramas cíclicos de eletrodos de FTO modificados com nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério(III), em solução de NaOH 1,0 M, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$. -----	41
Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de Ni(OH) ₂ na ausência (linha tracejada) e na presença de $24,7 < [\text{Metanol}] < 122,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ (linhas contínuas) em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$. -----	43
Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de Ni(OH) ₂ na ausência (linha tracejada) e na presença de $0,5 < [\text{glicerol}] < 2,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ (linhas contínuas) em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$. -----	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Células a combustível	9
1.2	Eletro-oxidação de álcoois	14
1.3	Hidróxido e óxi-hidróxido de níquel	15
1.4	Aditivos na estrutura do Ni(OH)_2	17
1.5	Métodos de síntese do Ni(OH)_2	19
1.6	Técnicas de caracterização	19
1.6.1	Difratometria de Raios-X	19
1.6.2	Voltametria Cíclica	22
2	OBJETIVOS	25
3	PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1	Reagentes	26
3.2	Procedimentos experimentais	27
3.2.1	Preparação de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	27
3.2.2	Preparação das nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce}$	27
3.2.3	Preparação dos filmes para ensaios eletroquímicos	28
3.2.4	Preparação dos filmes para estudos por Difração de Raios-X	29
3.2.5	Preparação das amostras dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel para análises por ICP-OES	29
3.3	Métodos de caracterização	30
3.3.1	Voltametria Cíclica	30
3.3.2	Difratometria de Raios-X (XRD)	31
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM)	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Análise Elementar	32

4.2	Microscopias eletrônicas (TEM e HRTEM)-----	33
4.3	Difratometria de Raios-X -----	35
4.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X -----	38
4.5	Ativação eletroquímica dos eletrodos de α -Ni(OH) ₂ e α -Ni(OH) ₂ -Ce -----	40
4.6	Oxidação eletrocatalítica de metanol sobre eletrodos de α -Ni(OH) ₂ e α -Ni(OH) ₂ -Ce -----	41
4.7	Oxidação eletrocatalítica de glicerol sobre eletrodos de α -Ni(OH) ₂ e α -Ni(OH) ₂ -Ce-----	44
5	CONCLUSÕES -----	47
6	PERSPECTIVAS -----	48
7	REFERÊNCIAS -----	49
	SÚMULA CURRICULAR -----	52
	PUBLICAÇÕES -----	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

Atualmente, o crescimento da produção e da demanda de energia elétrica tem contribuído grandemente para o progresso da humanidade, mas também tem criado uma série de preocupações devido a degradação do meio ambiente. A crescente preocupação em relação ao impacto negativo ao meio ambiente causado pela utilização de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade e para a propulsão de veículos automotores, tem sido o principal fator que está impulsionando o desenvolvimento das células a combustível, também conhecidas como pilhas a combustível, que muitos cientistas acreditam ser um dos melhores sistemas ou dispositivos para atender a demanda de energia da sociedade [1].

São dispositivos silenciosos que transformam energia química em energia elétrica de forma mais eficiente, com uma menor emissão de poluentes [2], e operando a baixas temperaturas [3]. As células a combustível são aptas para aplicações estacionárias devido à elevada autonomia, eficiência e à possibilidade de geração de energia em locais remotos, onde podem ser utilizados combustíveis renováveis gerados localmente, como por exemplo, o etanol.

Células a combustível são conhecidas desde 1839, quando o primeiro modelo foi proposto por W. R. Grove, utilizando H_2 e O_2 em meio de ácido sulfúrico diluído. Embora existam protótipos em operação em várias partes do mundo, as células a combustível alimentadas por gás hidrogênio apresentam vários desafios que devem ser vencidos, tais como a produção, o armazenamento e o transporte de hidrogênio por razões de custo, competitividade e durabilidade [4]. Por isso, suas aplicações ainda se restringem à área militar

e espacial, em razão de sua capacidade de fornecer uma alta densidade de energia e portabilidade [5].

Esses dispositivos são formados por dois eletrodos (um cátodo e um ânodo) que são responsáveis pelas reações de oxido-redução dos combustíveis. Na figura 1 é apresentado o esquema de uma célula a combustível, onde um álcool está sendo oxidado por um catalisador no ânodo, formando seus subprodutos e, os elétrons gerados estão realizando trabalho enquanto são conduzidos até o cátodo onde são utilizados para reduzir as moléculas de oxigênio a água.

Figura 1: Esquema operacional de uma célula a combustível que usa álcool (DAFC): (1) Entrada dos reagentes e transporte eletrônico, (2) reação eletroquímica, (3) transporte iônico e (4) saída dos produtos.

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito e o transportador de carga. Então, temos vários tipos destes dispositivos como as células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFCs), as células de combustível alcalinas (AFCs), células a combustível que usam ácido fosfórico, células a combustível que usam carbonato fundido e

as células a combustível que usam óxido sólido. Além disso, podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado como por exemplo as células a hidrogênio e a álcool (DAFCs) [6].

Entre os vários tipos de células a combustível apresentadas, as células a combustível que usam álcool apresentam diversas vantagens frente aos outros dispositivos como o trabalho à temperatura ambiente, disponibilidade e alta densidade de energia do combustível e mobilidade do dispositivo. Além disso, em comparação com as PEMFCs, foi demonstrado que as DAFCs podem produzir densidades de correntes mais elevadas [7].

Entre os diferentes tipos de células a combustível, o uso de combustíveis líquidos à base de hidrocarbonetos como o metanol, etanol, etileno glicol e glicerol, são alternativas que podem substituir o hidrogênio em células a combustível. As vantagens do uso de álcoois como combustível é principalmente devido as suas altas densidades de energia por volume [8], baixas emissões de poluentes e baixas temperaturas de operação (60-100 °C) [9]. O metanol possui uma densidade energética por volume igual a 4,82 kWh.L⁻¹ enquanto o hidrogênio possui um valor de 0,53 kWh.L⁻¹ a 20 MPa. E, como é um líquido à temperatura ambiente, o metanol pode ser manuseado mais facilmente do que o hidrogênio gasoso comprimido. Além disso, esse combustível pode ser produzido a partir de recursos renováveis, como as matérias-primas da biomassa [10].

Mas ainda existem desafios para as DAFCs que devem ser superadas, tais como a lenta cinética de oxidação dos álcoois em comparação com as reações correspondentes nas PEMFCs, e a oxidação incompleta de álcoois com dois ou mais átomos de carbono [8].

O maior desafio para utilização de álcoois em células a combustível comerciais é o desenvolvimento de catalisadores que apresentem elevada atividade eletrocatalítica frente à oxidação dos mesmos. Então, para aproveitar a energia existente nesse combustível, são

necessárias certas condições de reação na presença de catalisadores específicos que converterão a sua energia química em energia elétrica. Catalisadores à base de Pt, que apresentam alta atividade catalítica para as reações de eletro-oxidação de álcoois como o metanol, em meio ácido [11], são os mais comumente utilizados, têm sido investigados extensivamente visando melhorar ainda mais suas propriedades, principalmente sua durabilidade mantendo sua elevada eficiência catalítica.

Entretanto, a eletro-oxidação do metanol é uma reação muito complexa e envolve vários mecanismos. Durante o processo de eletro-oxidação de metanol sobre um catalisador puro de platina, muitas espécies intermediárias são formadas. Uma delas é o monóxido de carbono que interage fortemente com os sítios ativos da platina, bloqueando-os durante a reação [1], envenenando e diminuindo a cinética da reação. O mecanismo de oxidação do metanol na superfície da Pt foi investigado extensivamente por décadas. De acordo com um mecanismo bem descrito, os processos primários de oxidação do metanol na superfície da Pt incluem vários passos, tais como: (1) adsorção de metanol; (2) ativação da ligação C–H (dissociação de metanol); (3) adsorção de água; (4) ativação da água; (5) oxidação de CO. A formação de OH pela ativação da água na superfície da Pt, é um passo necessário para a remoção oxidativa do CO adsorvido que requer um alto potencial. Em termos de oxidação anódica de metanol, um potencial muito alto limitará a aplicação de catalisadores de platina pura em células a combustível [4], diminuindo assim, a durabilidade de operação do ânodo. Isso pode limitar a comercialização das células a combustível em larga escala devido aos altos custos associados aos eletrocatalisadores baseados em platina [12].

Outros catalisadores que têm sido estudados são os baseados em paládio, que são alternativas promissoras para resolver vários problemas encontrados nos primeiros. Por

exemplo, estes apresentam maior resistência ao envenenamento por CO e menor custo [3], além de apresentar uma maior atividade eletrocatalítica para as reações de oxidação de álcoois em meio alcalino do que os de platina [9]. É relatado que a oxidação catalítica do metanol é, geralmente, mais fácil em meio alcalino, onde o efeito do envenenamento por CO é menor [13], pois a adsorção dos íons hidróxidos nos sítios catalíticos promovem a oxidação do CO a CO₂. Operando neste meio em vez do meio ácido, as células a combustível apresentam menor taxa de corrosão. Além disso, como a maioria dos catalisadores eficientes para a eletro-oxidação de álcoois em condições alcalinas contém metais nobres, como platina e paládio, nesse meio, o uso de eletro-catalisadores de metais não nobres tais como níquel, cobalto, cobre, molibdênio e ferro [8] está sendo intensamente buscado.

Assim, eletrocatalisadores alternativos que possam substituir os materiais à base de metais nobres por metais mais abundantes e acessíveis como ferro, níquel, cobalto e manganês tem sido buscados. Em comparação com outros metais, o Ni é mais abundante na natureza e é economicamente viável, sendo assim, adequado para inúmeras aplicações em batelada. Materiais à base de níquel têm demonstrado estabilidade a longo prazo em meio alcalino, portanto são catalisadores úteis para a eletro-oxidação de metanol neste meio.

O Ni(OH)₂ é um dos hidróxidos de metais de transição mais importantes e tem sido investigado intensivamente devido as suas propriedades eletroquímicas diferenciadas [14], tornando-o um material promissor para aplicações em células a combustível.

Foram relatados que materiais à base de hidróxido de níquel exibem uma excelente atividade eletrocatalítica em meio alcalino para diversas pequenas moléculas [15], como glicose, glicina, metanol, etanol, cicloexanol, insulina, amônia e acetilcolina .

Outros tipos de combustíveis, como por exemplo o glicerol, estão sendo investigados. O glicerol é um composto promissor em células a combustível por ser menos tóxico e inflamável, e possuir uma densidade de energia teórica relativamente alta. Além disso, a disponibilidade desse combustível está aumentando devido ao rápido crescimento na produção de biodiesel. Assim, esforços estão sendo feitos para encontrar novas aplicações para esta molécula. A oxidação do glicerol foi estudada em diferentes tipos de catalisadores heterogêneos, em função de vários parâmetros de reação, como temperatura de reação, pressão parcial de oxigênio, quantidade de catalisador e natureza do suporte do catalisador [16]. Mas, poucos grupos investigaram e demonstraram a viabilidade da oxidação do glicerol usando eletrocatalisadores baseados em níquel [17].

1.2 Eletro-oxidação de álcoois

Em geral, o primeiro passo do processo redox dos materiais à base de hidróxido de níquel é a sua oxidação ao correspondente oxi-hidróxido de níquel em meio alcalino, sendo que as espécies geradas são responsáveis pela oxidação de vários compostos de interesse científico e tecnológico.

O processo redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ em meio alcalino pode ser representado segundo a equação química abaixo:

O álcool (R-OH) é oxidado na superfície modificada através das reações:

Geralmente, o processo de eletro-oxidação de álcoois é baseado na adsorção dos reagentes de partidas e dos compostos intermediários, e então ocorrem sucessivas etapas de transformação química e finalmente de dissociação. Tipicamente, no caso da reação de desidrogenação do etanol, o primeiro passo é a clivagem da ligação O-H, formando espécies etóxi. Além da transformação de espécies etóxi em acetaldeído, que pode então ser oxidado por numerosas reações, formando íon acetato, acetona, crotonaldeído, acetil, íon carbonato, monóxido de carbono e dióxido de carbono [7].

1.3 Hidróxido e óxi-hidróxido de níquel

Hidróxido de níquel (Ni(OH)_2), e os óxidos hidratados não estequiométricos de níquel (NiO_xH_y) tem sido amplamente utilizados em supercapacitores [18], eletrocatalise [19, 20], sensores [21, 22], dispositivos eletrocromicos e principalmente como material ativo do eletrodo positivo de baterias recarregáveis [23] baseadas em níquel como baterias de Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-Fe e mais recentemente Ni-MH [24].

O hidróxido de níquel pode ser encontrado em duas formas polimórficas, que são as fases alfa (α -) e beta (β -). A geometria de coordenação do íon Ni(II) nas estruturas das fases alfa e beta é octaédrica, estando diretamente ligado a seis íons hidróxido, e o tipo de célula unitária é hexagonal [25].

O material na fase beta é cristalina com uma estrutura semelhante a da brucita (Mg(OH)_2) enquanto que a $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta desordem turbostrática, e consiste em camadas empilhadas de Ni(OH)_2 ao longo do eixo c intercalado com ânions e moléculas de água[26]. Estes polimorfos ($\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$) no processo de oxidação se convertem em

γ -NiOOH e β -NiOOH, respectivamente[27]. O material na fase γ -NiOOH é uma das espécies oxidadas de níquel mais ativas eletroquimicamente [28].

A fase β cristalina (célula unitária hexagonal) apresenta propriedades eletroquímicas mais pobres quando comparada com a fase α amorfa. Isso ocorre devido ao maior número de elétrons por átomo de níquel disponível na fase α para os processos eletroquímicos [28].

A fase α -Ni(OH)₂ é deficiente em íons OH⁻ e exibe lamelas carregadas positivamente tendo parâmetros reticulares iguais a: $a = 3,08 \text{ \AA}$ e $c/3 \geq 7,6 \text{ \AA}$, de tal modo que sua composição pode ser descrita pela fórmula Ni(OH)_{2-x}(Aⁿ⁻)_{x/n}·m(H₂O), onde Aⁿ⁻ são os ânions intercalados, “x” pode ser variado de 0,15 a 0,20 e “m” = 0,66 a 0,75. O excesso de carga positiva na lamela é neutralizada por ânions tais como cloreto, acetato, nitrato, carbonato, sulfato, dentre outros ânions, que podem facilitar mais ou menos a entrada de moléculas de água durante os processos redox [29, 30].

A eletrocatalise é realizada por um mecanismo complexo envolvendo hidróxido de níquel e óxi-hidróxido de níquel com diferentes estruturas (α -Ni(OH)₂/ β -Ni(OH)₂ e γ -Ni(OOH)/ β -Ni(OH)₂). Estes polimorfos tem estruturas cristalinas diferentes interconvertíveis apresentando diferentes distâncias interlamelares e reatividades, o que dificulta a compreensão do mecanismo [31].

Na figura 2, vemos os processos de interconversão entre as fases alfa e beta do hidróxido de níquel, onde podemos observar também os processos eletroquímicos entre as espécies bem como as mudanças em suas estruturas cristalinas.

Figura 2: Diagrama de Bode mostrando os processos redox e a interconversão do hidróxido de níquel entre as suas fases cristalinas [32].

Apesar dessas vantagens, o envelhecimento da fase alfa-hidróxido de níquel em meio alcalino provoca a formação do material na fase beta termodinamicamente mais estável. Com base nesse fato, têm sido pesquisadas estratégias para estabilizar o material nesta fase através da incorporação de outros cátions metálicos.

1.4 Aditivos na estrutura do Ni(OH)_2

O desenvolvimento de materiais híbridos com aplicações práticas em vários campos, principalmente no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, é um assunto que está atraindo atenção crescente no campo da química de materiais. O sinergismo que ocorre entre diferentes componentes do material híbrido melhora suas propriedades em comparação com o dos componentes isolados e, assim, aumenta seu potencial de aplicação em vários campos

[28]. Assim, metais como cério [33], cobalto [20] e platina [34] vem sendo pesquisados em nosso laboratório como aditivos de hidróxido de níquel para a estabilização do material na fase alfa e melhorar suas propriedades eletrocatalíticas.

Dentre os que possuem potencial para melhorar a estabilidade da fase alfa e suas propriedades eletroquímicas, os íons Ce^{III} podem ser uma ótima opção pois são convertidos facilmente entre os estados de oxidação Ce^{III} / Ce^{IV} e possuem uma boa condutividade elétrica [35]. Além disso, íons Ce^{III} ao serem incorporados na matriz do hidróxido de níquel, podem ajudar a estabilizar a fase alfa do hidróxido de níquel pelo excesso de cargas positivas fazendo com que ânions sejam inseridos no espaço interlamelar do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para compensar a carga e ordenar as lamelas do hidróxido de níquel aditivado.

Recentemente Gonçalves e colaboradores [33] relataram a preparação de materiais nanoestruturados baseados em nanopartículas de hidróxidos mistos de níquel e cério (α - $\text{Ni}_x\text{Ce}_y(\text{OH})_{2x+3y}$, com $x+y=1$) na fase alfa com estabilização e propriedades eletroquímicas melhoradas, bem como seu uso para a preparação de eletrodos modificados com desempenho aumentado para a oxidação e quantificação amperométrica de predinisona.

Além da importância de íons metálicos como aditivos na matriz do hidróxido de níquel, o ânion entre as camadas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ também desempenha uma função relevante. É muito relatado na literatura que ânions acetatos podem não apenas expandir o espaçamento entre as camadas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para facilitar a penetração de íons, mas também podem diminuir a aglomeração causada pelas ligações de hidrogênio, levando a um aumento da área superficial eletroativa para as reações redox e um processo rápido de carga/descarga, melhorando assim o desempenho e a capacitância específica. Além disso, a presença de ânions acetato nos espaços interlamelares também pode prevenir eficientemente que as lamelas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ da

fase α se transforme na forma β , um fator que é muito importante para manter a estabilidade do material por longos períodos [36].

1.5 Métodos de síntese do Ni(OH)_2

Vários métodos de síntese incluindo a precipitação química, decomposição química, hidrotérmica, sonoquímica (preparação por ultrassom), solvotérmica e eletrodeposição foram relatados para a síntese de Ni(OH)_2 nanoestruturados [37].

Entre os vários métodos disponíveis para a síntese de hidróxido de níquel, o método sol-gel demonstrou ser muito conveniente para a preparação de suspensões de nanopartículas que podem ser usadas diretamente para a preparação de filmes nanoestruturados e estabilizados de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [22]. O método sol-gel é uma das alternativas mais interessantes porque emprega condições suaves e permite o controle de parâmetros tais como estrutura, composição e homogeneidade [29]. Nesse sentido, o método sol-gel tem sido usado amplamente para a preparação de vários óxidos e hidróxidos de metais de transição que tem sido usados como precursores de nanomateriais híbridos ou mistos [18].

1.6 Técnicas de caracterização

1.6.1 Difractometria de Raios-X

A determinação estrutural é feita pelos sinais de difração de raios-X gerados pelos vários planos atômicos no interior do cristal. O princípio utilizado é muito simples. Considerando-se duas ondas de raios-X com comprimento de onda λ que atingem dois planos cristalográficos paralelos, a que incidir sobre o plano inferior deverá percorrer um percurso

maior até emergir da superfície. Essa diferença de percurso pode ser vista na figura 2 e corresponde a $2x$. Por sua vez, existe uma relação trigonométrica simples entre x e a distância entre os dois planos, d , tal que,

$$x = d \sin(\theta)$$

Quando as duas ondas são refletidas pelos dois planos paralelos, elas só podem se recombinar se estiverem em fase, ou seja, se forem superponíveis. Isso só será possível se a defasagem de percurso, $2x$, for um múltiplo do comprimento de onda, isto é:

$$n(\lambda) = 2x$$

Figura 3: Dois feixes paralelos incidindo sobre dois planos cristalográficos estão defasados por uma distância igual a $2x$, que deve ser um múltiplo do comprimento de onda para que não sofram interferência destrutiva.

$$\text{Portanto, } n(\lambda) = 2d \sin(\theta)$$

Essa equação foi deduzida por Bragg, em 1912. Quando a defasagem de percurso, $2x$ não for um múltiplo do comprimento de onda ocorrerá uma combinação fora de fase, levando a uma interferência destrutiva e extinção da onda. Esse fenômeno, baseado na recombinação das ondas refletidas por vários planos é conhecido como difração [38].

Esse raciocínio pode ser estendido para um feixe de raios-X incidindo sobre vários planos paralelos. Medindo-se a intensidade da luz difratada pelo cristal é possível conhecer a disposição espacial de todos os átomos nele existentes, ou seja, sua estrutura.

A utilização da técnica de difração de raios-X é muito importante para diferenciar as estruturas das diferentes fases cristalinas do hidróxido de níquel. Na figura 4, podemos verificar por medidas de raios-X do α -Ni(OH)₂ que esse material possui uma distância média do plano basal de 8 Å, onde os picos (003), (006), (101) e (110) também são geralmente observados nos difratogramas. Em contraste, a fase β -Ni(OH)₂ exibe uma estrutura compacta hexagonal bem definida, confirmada pelos picos finos e intensos correspondentes aos planos (001), (100), (101), (102) e (110), consistentes com uma distância do plano basal de 4,6 Å [39].

Figura 4: Difratogramas de raios-X do hidróxido de níquel nas fases (A) α -Ni(OH)₂ e (B) β -Ni(OH)₂, adaptados da referência [39].

1.6.2 Voltametria Cíclica

A voltametria é amplamente empregada por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para realizar estudos fundamentais de processo de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos modificados. Para fins analíticos, várias formas de voltametria encontram-se em uso atualmente.

Na voltametria, a voltagem no eletrodo de trabalho é variado sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Várias funções voltagem-tempo, chamadas sinais de excitação, podem ser aplicadas ao eletrodo.

Através dos parâmetros importantes obtidos na voltametria que são o potencial de pico catódico, E_{pc} , o potencial de pico anódico, E_{pa} , a corrente de pico catódico, i_{pc} , e a corrente de pico anódico, i_{pa} , conseguimos calcular as cinéticas de transferências de elétrons e as constantes de velocidade. Para uma reação eletródica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos.

Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica (CV) é uma ferramenta muito importante e amplamente empregada. Embora a CV não seja utilizada com frequência em análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na CV, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em um sentido e, em seguida, no outro, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo CV pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos. Durante um experimento de CV, a resposta de corrente de um pequeno eletrodo

estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular, como pode ser visto na figura 5. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso [40].

Figura 5: Sinal de excitação utilizado em voltametria cíclica.

Recentemente têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos quimicamente modificados e os ultra-microeletrodos. Embora em boa parte ainda estejam em estágio de pesquisa, apresentam um grande potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica.

A utilização da técnica de voltametria cíclica é muito importante para estudar as propriedades eletroquímicas das diferentes fases do hidróxido de níquel. Pode-se observar na figura 6 que a fase α -Ni(OH)₂ apresenta o E_{pa} do processo redox Ni^{II}/Ni^{III}, deslocado para regiões mais catódicas que o material na fase cristalina β . A outra característica da fase α é possuir processos de oxidação e redução mais reversíveis que a fase β -Ni(OH)₂. Além disso, tem capacidade de carga superior ao de eletrodos convencionais de beta-Ni(OH)₂ ($\alpha \rightarrow \gamma$, 433 mA h g⁻¹ vs. $\beta \rightarrow \beta$, 289 mA h g⁻¹) [24, 29, 41].

Figura 6: Voltamogramas cíclicos do α -Ni(OH)₂ (linha contínua) e do material na fase β (linha pontilhada). Figura adaptada da referência [42].

2 OBJETIVOS

Estudo da aditivação de materiais nanoestruturados a base de (α -Ni(OH)₂) com óxido de Ce(III), capaz de gerar sítios de Ce(IV) eletrocataliticamente ativos, visando a preparação de eletrocatalisadores mais eficientes com morfologia mais adequadas (mais defeitos estruturais) e efeitos catalíticos sinérgicos.

Objetivos específicos

Preparar nanomateriais de hidróxido de níquel puro (α -Ni(OH)₂) e aditivado com íons Ce^{III} incorporado na matriz do α -Ni(OH)₂ pelo método sol-gel.

Caracterizar os nanomateriais por difratometria de Raios-X, espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, análise elementar e eletroquímica.

Estudar a atividade eletrocatalítica dos materiais nanoestruturados à base de hidróxido de níquel para oxidação de metanol e glicerol.

3 PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho foram preparados nanomateriais de hidróxido de níquel puro (α -Ni(OH)₂) e aditivado com 5 e 20 % de Ce^{III} incorporado na matriz do α -Ni(OH)₂, denominados α -Ni(OH)₂-Ce(5) e α -Ni(OH)₂-Ce(20), pelo método sol-gel.

Os materiais nanoestruturados à base de hidróxido de níquel foram depositados sobre eletrodos de FTO gerando eletrodos modificados para serem estudados eletroquimicamente.

3.1 Reagentes

Na tabela abaixo, tem-se a listagem dos reagentes que foram utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho, bem como a fórmula molecular, grau de pureza e procedência.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Reagente	Procedência	Pureza (%)	Fórmula molecular
Acetato de níquel	Sigma-Aldrich	99,0	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O
Acetato de cério	Sigma-Aldrich	99,9	Ce(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ .xH ₂ O
Butanol	Merck	99,5	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Glicerina	Synth	99,5	C ₃ H ₈ O ₃
Hidróxido de potássio	Neon	86,10	KOH
Hidróxido de sódio	Synth	97,9	NaOH
Metanol	Synth	100	CH ₃ OH
Isopropanol	Synth	99,5	(CH ₃) ₂ CHOH

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Preparação de nanopartículas de α -Ni(OH)₂

As nanopartículas de hidróxido de níquel foram sintetizadas segundo o método de Tower modificado. O gel de hidróxido de níquel foi preparado reagindo-se acetato de níquel tetrahidratado com hidróxido de potássio. Foram solubilizados 0,6059 g (2,41 mmol) de acetato de níquel em 12,5 mL de glicerina em um balão de fundo redondo de 3 bocas sob aquecimento (50 °C) e agitação vigorosa até a solubilização. Após a solução atingir a temperatura ambiente, 9,0 mL de uma solução de KOH em n-butanol (0,535 mol.L⁻¹) foram adicionados à mistura, e mantida sob agitação durante seis horas, gerando um gel que permaneceu como uma única fase de coloração verde.

3.2.2 Preparação das nanopartículas de α -Ni(OH)₂-Ce

Os nanomateriais à base de hidróxido de níquel aditivados com cério foram preparados reagindo-se misturas de acetato de níquel e acetato de cério com hidróxido de potássio. Os nanomateriais a base de α -Ni(OH)₂ contendo 5% (m/m) de íons Ce^{III} foram denominadas de α -Ni(OH)₂-Ce(5) e foram obtidas a partir da solubilização de 1,1394 g (4,58 mmol) de acetato de níquel e 0,0765 g (0,24 mmol) de acetato de cério em 25,0 mL de glicerina em um balão de fundo redondo de 3 bocas sob aquecimento (50 °C) e agitação. Então, a solução foi esfriada até a temperatura ambiente e depois, 18,0 mL de uma solução de KOH em n-butanol (0,536 mol.L⁻¹) foram adicionados ao meio reacional, e a reação foi mantida sob agitação durante seis horas, gerando um sol que permaneceu como uma única fase de coloração amarelada.

As nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ contendo 20% (m/m) de íons Ce^{III} foram denominadas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ e foram obtidas a partir da solubilização de 0,9605 g (3,86 mmol) de acetato de níquel e 0,3046 g (0,96 mmol) de acetato de cério em 25,0 mL de glicerina em um balão de fundo redondo de 3 bocas sob aquecimento (50 °C) e agitação. Então, a solução foi esfriada até a temperatura ambiente e depois, 18,0 mL de uma solução de KOH em n-butanol (0,536 mol.L⁻¹) foram adicionados ao meio reacional, e a reação foi mantida sob agitação durante seis horas, gerando um sol que permaneceu como uma única fase de coloração amarelada.

3.2.3 Preparação dos filmes para ensaios eletroquímicos

Eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram utilizados como suporte para a preparação de filmes nanoestruturados de Ni(OH)_2 puro e aditivado.

Várias placas de vidro FTO (5,0 cm x 5,0 cm) foram limpas com sabão neutro, seguida de lavagem com água deionizada, por imersão em isopropanol em banho ultrassônico por 15 minutos, lavadas novamente com água deionizada, secadas e guardadas. As placas de vidro FTO previamente limpas foram cortadas de modo a gerar placas de dimensões menores, de 1,0 cm x 2,5 cm.

Foi definida uma área de 1,0 cm² com fita adesiva (Scotch tape) no lado da face condutora dos eletrodos de FTO cortados (Fig. 7), e sobre essa superfície foram depositados volumes suficientes dos sóis de hidróxido de níquel para recobrir toda a área delimitada. Então, foram individualmente submetidos a uma rotação de 4000 rpm por 5 segundos, de modo a gerar filmes com as mesmas quantidades de hidróxido de níquel sobre os eletrodos por *spin-coating*. Foram deixados em repouso por 30 minutos antes de serem tratados termicamente em um forno mufla a 240 °C durante 30 minutos, após remoção da fita adesiva.

Figura 7: Esquema (direita) e foto de eletrodo de FTO em comparação com moeda de 10 centavos.

3.2.4 Preparação dos filmes para estudos por Difração de Raios-X

Os filmes dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel foram preparados sobre placas finas de vidro com diâmetro de 0,5 cm. Foram transferidos 50 microlitros dos sóis dos materiais para a superfície do substrato e espalhados até obter-se um filme uniforme. Em seguida, foram tratados termicamente em um forno mufla a 240 °C por 30 minutos. Após atingirem a temperatura ambiente, foram utilizados nos estudos de difratometria de raios-X.

3.2.5 Preparação das amostras dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel para análises por ICP-OES

Os eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério foram colocados para reagir com 5 mL de uma solução de HNO_3 1,0 mol.L⁻¹ num banho de ultrassom por 30 minutos, e as soluções utilizadas para a realização das análises por ICP-OES.

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGStat30 Eco-Chemie®, Holanda), usando o sistema convencional de três eletrodos, constituído por um eletrodo de FTO-modificado com os filmes dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel (eletrodo de trabalho (WE)), um eletrodo de referência (RE) de Ag/Ag⁺ (KCl 1,00 M, E = 0,222 V vs EPH) e um fio de platina como contra-eletrodo (eletrodo auxiliar (CE)) (Fig. 8). Os estudos voltamétricos foram realizados em um intervalo de potencial de 0,10 a 0,55 V, em NaOH 1,0 mol.L⁻¹ (eletrólito suporte) e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Figura 8: Foto do potenciostato/galvanostato e da célula eletroquímica com o sistema de três eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos.

3.3.2 Difractometria de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos em um equipamento Bruker D2 Phaser (Fig. 9) equipado com detector LYNXEYE e fonte $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo de $0,02^\circ$, na faixa de 5 a 70° para valores de ângulos 2θ). Os difratogramas foram obtidos acumulando-se 3 varreduras sucessivas para cada amostra.

Figura 9: Foto do difratômetro de Raios-X Bruker D2 Phaser utilizado para análise estrutural.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM)

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras foram obtidas em um equipamento JEOL JSM-FEG 7401F (300 kV). As amostras foram preparadas sobre grids de cobre (Ted Pella), pela dispersão de 3 μL de uma suspensão de nanopartículas diluídas em água deionizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na presente dissertação, nanomateriais à base de hidróxido de níquel estabilizados na fase alfa foram sintetizados pelo método de Tower modificado, como relatado por Rocha e colaboradores [29], no laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ-USP, e utilizados na modificação da superfície de eletrodos de FTO. Estes foram caracterizados eletroquimicamente e suas propriedades eletrocatalíticas para oxidação de álcoois estudadas.

4.1 Análise Elementar

Os nanomateriais depositados sobre os eletrodos de FTO foram analisados por ICP-OES, onde os percentuais dos elementos encontrados foram correspondentes a 100%/0%, 83%/17% e 74%/26% de níquel e cério (Fig. 10), respectivamente para os nanomateriais de α -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂-Ce(5) e α -Ni(OH)₂-Ce(20). Nota-se a presença dos dois elementos metálicos em proporções mais ou menos próximas as teoricamente esperadas indicando que ocorre a coprecipitação mais ou menos simultânea de Ni^{II} e Ce^{III} para a formação das nanopartículas baseadas em hidróxido de níquel. Todavia, nos eletrodos modificados analisados após os estudos eletroquímicos, a percentagem de cério(III) sempre foi maior que o esperado nos hidróxidos mistos α -Ni(OH)₂-Ce indicando claramente que ocorreu a lixiviação preferencial do hidróxido de níquel durante a ativação eletroquímica e da aplicação dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel na eletro-oxidação do metanol e glicerol (Ver tópicos 4.5, 4.6 e 4.7). Isso é um indicativo de que o hidróxido de níquel é mais solúvel que o óxido-hidróxido de cério, ou que pode ter ocorrido a formação de hidróxido misto com um certo grau de segregação entre os dois hidróxidos e não a formação de um hidróxido misto homogêneo.

Figura 10: Análise elemental dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel(II) puro e aditivados com cério(III) obtidas por ICP-OES após ativação e estudos eletroquímicos.

4.2 Microscopias eletrônicas (TEM e HRTEM)

O tamanho e morfologia dos nanomateriais do presente trabalho foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias eletrônicas da figura 11 mostram a morfologia tendendo a esférica típica dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel, formando uma monocamada com alta densidade de partículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (Fig. 11B), $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$ (Fig. 11D) e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ (Fig. 11F), com tamanho médio de cerca de 6 nm. As imagens de HRTEM com planos de difração de elétrons bem definidos são consistentes com nanocristais que apresentam alta organização das camadas formando arranjos hexagonais. Por outro lado, foi observado uma clara tendência de diminuição do tamanho médio das nanopartículas em função do aumento da concentração de Ce^{III} , indicando o aumento no número de defeitos e seu provável efeito sobre as propriedades dos materiais mistos a base de hidróxido de níquel. A análise das imagens de HRTEM não indicaram a presença de nanopartículas de óxido-hidróxido de cério, indicando que os íons Ce(III/IV) estão mais ou menos uniformemente distribuídos na estrutura do hidróxido de níquel formando materiais mistos homogêneos.

Figura 11: Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel: (A) imagem de baixa magnificação e de alta resolução do (B) α -Ni(OH)₂, (C) e (D) α -Ni(OH)₂-Ce(5) e (E) e (F) α -Ni(OH)₂-Ce(20).

4.3 Difratometria de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-X (XRD) foi utilizada para analisar as estruturas dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério. Os difratogramas de raios-X das amostras $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ (Fig. 12 A) mostram que todas apresentam somente o pico em baixo ângulos 2θ que é atribuído aos planos de reflexão (003) da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ como esperado para materiais de baixo grau de cristalinidade, e isento de nanopartículas de óxido-hidróxido de cério eventualmente gerado por segregação de fase. Felizmente, a posição deste pico pode ser utilizado para estimar o espaçamento basal dos respectivos nanomateriais lamelares. Assim, o espaçamento entre as camadas dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel foram avaliadas a partir da equação de Bragg e os valores encontrados foram 8,44 Å para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, 8,48 Å para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$ e 8,56 Å para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$. O pequeno incremento no espaçamento interlamelar pode estar sendo causado pela incorporação de íons Ce^{III} na matriz do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, em função do excesso de carga positiva introduzido na lamela de hidróxido de níquel, o qual deve ser compensado pela intercalação de ânions e moléculas de água nos espaços interlamelares, assim aumentando o espaçamento.

A presença apenas do pico de difração referente ao plano de reflexão (003) da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ das amostras dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel também pode ser devido ao tratamento térmico realizado nas amostras que podem estar influenciando em uma orientação preferencial, e apenas este pico pode ser observado nos difratogramas. Todavia, analisando-se os difratogramas da Figura 12A, de materiais caracterizados imediatamente após sua preparação, pode-se perceber claramente a diminuição da intensidade daquele pico como esperado para uma diminuição significativa do grau de cristalinidade em função do aumento da quantidade relativa de Ce^{III} .

Estudos de difração de raios-X foram realizados em função do tempo para avaliar a estabilidade dos filmes daqueles materiais. Assim, verificou-se que o α -Ni(OH)₂ puro (Fig. 12B) preserva o mesmo padrão de difração por período relativamente longos, de semanas, mas foram notados alterações significativas no caso dos materiais mistos. É interessante notar que em um dia após o preparo dos materiais (Fig. 12C e 12D), foi verificado o surgimento de um pico fino de difração somente nos nanomateriais contendo Ce, sobreposto ao pico de reflexão (003) do α -Ni(OH)₂. Esse pico fino indica que houve a formação de uma nova fase cristalina no material, e tudo indica que o tamanho dos cristalitos é bem maior que das nanopartículas de hidróxido de níquel aditivadas com cério.

Figura 12: Difratomogramas dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivados com cério em função do tempo.

Os tamanhos dos cristalitos das amostras dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel foram calculados usando a equação de Scherrer,

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

a partir da largura a meia altura do pico de reflexão (003); onde τ é o tamanho médio dos cristalitos, que podem ser menores ou iguais ao tamanho do grão; λ é o comprimento de onda dos raios-X; β é a largura a meia altura do pico de difração; θ é o ângulo de Bragg; e K é um fator adimensional referente ao formato do cristalito, com um valor próximo à unidade. O fator de forma tem um valor típico de cerca de 0,9, mas varia com o formato real dos cristalitos.

Os resultados calculados mostrados na tabela 2, são consistentes com os resultados experimentais obtidos por microscopia eletrônica (ver tópico 4.2), mostrando que os nanomateriais à base de hidróxido de níquel contendo cério na estrutura apresentam tamanhos de partícula menores que o hidróxido de níquel puro.

Tabela 2: Dados de difração de raios-X dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel.

Amostras	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$
β	1,14° (0,0199 rad)	2,15° (0,0375 rad)	2,04° (0,0356 rad)
Ângulo 2θ (003)	10,50°	10,48°	10,42°
Tamanho de cristalito	7,31 nm	3,88 nm	4,09 nm

Na tentativa de elucidar a natureza do material cristalino formado, foram feitas medidas de difração de raios-X dos sais precursores utilizados na síntese dos nanomateriais, acetato de cério(III), acetato de níquel(II), para efeito de comparação. Na figura 13, fica evidente que os dois sais possuem picos finos em baixos ângulos 2θ , e o pico fino e intenso da

amostra α -Ni(OH)₂-Ce(20) fica entre os dois picos principais dos sais precursores, indicando assim que se trata de uma fase ainda desconhecida.

Figura 13: Difratogramas de raios-X do acetato de cério(III), acetato de níquel(II) e da amostra de α -Ni(OH)₂-Ce(20).

4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada para confirmar a presença dos elementos, e os diferentes estados de oxidação em que eventualmente se encontram nos nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério. Os espectros de XPS na banda 2P do Ni, Ni2p, das amostras de α -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂-C(5) e α -Ni(OH)₂-Ce(20) apresentam um perfil muito similar ao do espectro da amostra padrão de α -Ni(OH)₂, indicando que o produto formado na síntese é majoritariamente hidróxido de níquel(II) (Fig. 14A).

Nos espectros de XPS na região da banda do Ce 3d das amostras de α -Ni(OH)₂-C(5) e α -Ni(OH)₂-Ce(20) mostrados na figura 14B, nota-se a presença de picos característicos das transições que ocorrem em íons Ce^{III}, resultando assim em espectros similares aos observados em trabalhos anteriormente relatados na literatura [43].

Na figura 14C são mostrados os espectros XPS na região das bandas 3d do Ce da amostra de α -Ni(OH)₂-Ce(20), onde pode-se verificar após o processo de tratamento térmico

a 240 °C durante 30 minutos, o surgimento de um pico em 917 eV característico da presença de íons Ce^{IV} . A presença desta espécie no material calcinado é um claro indicativo da sua possível atividade eletroquímica fator muito relevante no que concerne a atividade eletrocatalítica do material (Ver tópicos 4.6 e 4.7), pois os íons Ce^{IV} são ótimos catalisadores.

Figura 14: Espectros de XPS dos nanomateriais (A) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ vs padrão de Ni(OH)_2 , (B) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ vs padrão de Ce^{III} e Ce^{IV} e (C) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ vs padrão de Ce^{IV} . DTT: Depois do tratamento térmico e ATT: Antes do tratamento térmico.

4.5 Ativação eletroquímica dos eletrodos de α -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂-Ce

As propriedades eletroquímicas dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério foram estudadas por voltametria cíclica. Primeiro, os eletrodos de FTO modificados foram estudados somente na presença de uma solução de hidróxido de sódio para o processo de ativação da superfície eletródica.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados FTO- α -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂-Ce(5) e α -Ni(OH)₂-Ce(20) (Fig. 15A, 15B e 15C) apresentaram uma onda anódica em 0,39 V atribuído ao par α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH, com uma tendência de aumento da intensidade da corrente em função do número de varreduras consecutivas. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do número de sítios redox em função da difusão do eletrólito pelo filme, ativando os sítios remanescentes de níquel ainda não alcançados pelo eletrólito. Uma alta concentração de hidróxido (maior que cerca de 0,01 M) é fundamental para garantir a atividade redox dos mesmos. Portanto, à medida que os íons OH⁻ vão penetrando no filme, a glicerina remanescente vai sendo deslocada aumentando o número de sítios eletroativos que se tornam acessíveis aos processos eletroquímicos. O valor máximo da intensidade de corrente do pico anódico foi atingido após cerca de cinquenta ciclos, a partir do qual o valor de I_{pa} permaneceu inalterado ao longo de centenas de ciclos subsequentes.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos de eletrodos de FTO modificados com nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com cério(III), em solução de NaOH 1,0 M, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.6 Oxidação eletrocatalítica de metanol sobre eletrodos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce}$

As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro e aditivado com cério foram explorados na eletro-oxidação de metanol em meio alcalino. Os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de metanol (Fig. 16) mostram um aumento da corrente do pico anódico em função da concentração de metanol na faixa de 0,0 a $122,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, confirmando a boa atividade eletrocatalítica do oxi-hidróxido de níquel (NiOOH), na janela de potenciais de 0,00 a 0,55 V vs Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl), em NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (eletrólito de suporte) e velocidade de

varredura de 50 mV.s^{-1} . O eletrodo modificado de FTO- $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ apresentou atividade catalítica melhorada na eletro-oxidação de metanol (Figura 16E), confirmado pelo aumento da intensidade do pico anódico (I_{pa}) e pelo deslocamento catódico do potencial inicial (onset), demonstrando que a incorporação e a quantidade de íons Ce^{III} na matriz facilita o processo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e aumenta a atividade do material para a oxidação do metanol.

As propriedades eletrocatalíticas melhoradas dos nanomateriais de hidróxido de níquel aditivado com cério são devidas a presença de uma maior concentração de defeitos na estrutura do hidróxido de níquel, causado pelo maior raio iônico e pelo excesso de carga positiva na camada que os íons Ce^{III} promovem, o qual facilita a entrada e saída dos reagentes. Além disso, deve-se acrescentar a facilidade de conversão do Ce^{III} em Ce^{IV} gerando um segundo sítio catalítico nos nanomateriais capaz de promover reações de oxidação.

Os voltamogramas cíclicos das figuras 16B, 16D e 16F mostram os processos de eletro-oxidação de metanol sobre os eletrodos de FTO modificados, mas 3 dias após a fabricação dos filmes e tratamento térmico a intensidade de corrente diminui para o eletrodo modificado com $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(20)}$ (Fig. 16F). Isto pode ser devido ao excesso de defeitos na matriz da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ que pode estar facilitando a reorganização de íons Ce^{III} que estavam fracamente ligados nas camadas do hidróxido de níquel formando assim uma fase ainda desconhecida (Fig. 13). A deposição e crescimento de uma camada desse novo material sobre as nanopartículas de hidróxido de níquel deve estar bloqueando o acesso do substrato aos sítios ativos do hidróxido de níquel, diminuindo assim a atividade eletrocatalítica do nanomaterial. No caso do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\text{-Ce(5)}$, a quantidade relativa da nova fase formada parece ser insuficiente para bloquear os sítios de hidróxido de níquel e provocar um efeito significativo sobre a atividade eletrocatalítica. Todavia, a diminuição da onda referente ao processo

$\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ também é um indicativo de que está havendo inativação ou perda do material eletroativo.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de Ni(OH)_2 na ausência (linha tracejada) e na presença de $24,7 < [\text{Metanol}] < 122,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ (linhas contínuas) em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$.

4.7 Oxidação eletrocatalítica de glicerol sobre eletrodos de α -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂-Ce

As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados com hidróxido de níquel também foram exploradas na oxidação de glicerol em meio alcalino. Os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de glicerol (Fig. 17) mostram um aumento da corrente de pico anódico em função da concentração de glicerol na faixa de 0,0 a $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, confirmando a boa atividade eletrocatalítica do oxi-hidróxido de níquel (NiOOH), na janela de potenciais de 0,00 a 0,55 V vs Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl), em NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (eletrólito de suporte) e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . O material com 20% em mol de Ce^{III} na estrutura, apresentou atividade catalítica melhorada na eletro-oxidação de glicerol (Fig. 17E), confirmado pelo aumento da intensidade do pico anódico (I_{pa}) e pelo deslocamento anódico do potencial inicial (onset), demonstrando que a incorporação de íons Ce^{III} na estrutura facilita o processo Ni(OH)₂/NiOOH e aumenta a atividade catalítica do material para a oxidação do glicerol, como verificado pelo aumento da corrente em potenciais menos positivos.

Os voltamogramas cíclicos das figuras 17B, 17D e 17F mostram os processos de eletro-oxidação de glicerol sobre os eletrodos de FTO modificados 3 dias após a fabricação dos filmes tratados termicamente. Podemos observar também que a intensidade de corrente diminui em todos os casos e podem ser atribuídos ao excesso de defeitos na matriz da fase α -Ni(OH)₂ que pode estar facilitando a saída de íons Ce^{III} que estavam fracamente ligados nas camadas do hidróxido de níquel e se depositaram e cresceram sob as nanopartículas de hidróxido de níquel, bloqueando o acesso do substrato aos sítios ativos do hidróxido de níquel, diminuindo assim a atividade eletrocatalítica do nanomaterial como discutido no item anterior.

Comparando-se os resultados apresentados nas figuras 16 e 17, pode-se verificar que o hidróxido de níquel é um melhor catalisador para oxidação de glicerol que de metanol, isto é, devido ao processo de oxidação do glicerol que gera vários subprodutos, que por sua vez são eletro-oxidados novamente. Vários intermediários como gliceraldeído e di-hidroxiacetona, e também compostos carboxílicos como ácido glicérico, glicólico, fórmico, tartrônico, hidroxipirúrico, oxálico e cetomalônico, podem ser formados a partir da eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino [17].

Note que a intensidade de corrente nos voltamogramas dos materiais mistos, particularmente do α -Ni(OH)₂-Ce(20) aumenta significativamente na região de 0.4 V em relação ao do hidróxido de níquel puro (Fig. 16) e (Fig 17). Comportamento similar pode ser observado quando o substrato é metanol, mas num potencial mais elevado. Esses resultados sugerem que os íons Ce^{III} estão sendo efetivamente oxidados a Ce^{IV} gerando novos sítios eletrocataliticamente ativos, que estão contribuindo significativamente para aumentar a atividade catalítica, principalmente nos materiais aditivados com altas concentrações (até 20%).

Estudos mais aprofundados se fazem necessários para identificar os produtos de oxidação e o potencial dos nanomateriais à base de hidróxido de níquel para reações de síntese eletroquímica e eventualmente para a produção de sensores eletroquímicos e anodos de células a combustível.

Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados com os nanomateriais à base de Ni(OH)_2 na ausência (linha tracejada) e na presença de $0,5 < [\text{glicerol}] < 2,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ (linhas contínuas) em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$.

5 CONCLUSÕES

Os nanomateriais à base de hidróxido de níquel puro e aditivado com íons Ce^{III} foram preparadas com sucesso pelo método sol-gel gerando nanopartículas com tamanho e morfologia bem definidos como mostrado pelas técnicas de microscopia eletrônica.

Os resultados dos ensaios eletrocatalíticos indicam que o aumento da concentração de íons Ce^{III} na matriz do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ melhoram no processo de eletro-oxidação do metanol e glicerol. Dessa maneira, algumas vantagens foram confirmadas para os nanomateriais à base de hidróxido de níquel aditivado com cátions Ce^{III} . No entanto, as propriedades eletroquímicas diminuem nos filmes dos nanomateriais contendo íons Ce^{III} depois de 3 dias. Esse fenômeno provavelmente está sendo provocado pela reestruturação e formação de uma nova fase menos ativa, que está bloqueando os sítios de hidróxido de níquel. Outra possibilidade é a perda de material eletroativo por lixiviação ou desligamento de fragmentos/nanopartículas por desestabilização do sólido durante os ciclos de oxidação/redução, como sugerido pelos resultados de análise por ICP-OES. Portanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados para elucidar o mecanismo e encontrar novas estratégias que possibilitem a preparação de filmes mais estáveis destes nanomateriais tornando-os mais adequados para o desenvolvimento de dispositivos e aplicações. Estes nanomateriais à base de hidróxido de níquel desenvolvidos neste trabalho surgem como um material alternativo frente à eletrooxidação de álcoois com um grande potencial para serem utilizados em células à combustível.

6 PERSPECTIVAS

No presente trabalho, foram preparados e caracterizados nanomateriais à base de óxi-hidróxidos de níquel(II) e Ce(III), que mostraram uma maior atividade para oxidação de glicerol e metanol, provavelmente devido a presença de novos sítios cataliticamente ativos de Ce^{IV}. De fato, somente quando a concentração de Ce^{III} foi elevada para cerca de 20% em mol foi possível verificar esse efeito na reação de oxidação eletroquímica de metanol e principalmente de glicerol, gerando materiais nanoestruturados com atividade eletrocatalítica intrinsecamente mais elevada que o hidróxido de níquel em meio alcalino. Todavia, nessas altas concentrações o processo de preparação se mostrou mais difícil levando a um material que tende a sofrer segregação e formação de uma nova fase cristalina ainda desconhecida. Outros métodos de preparação podem ser testados para se gerar materiais mais estáveis e menos propensos a segregação de fase, particularmente utilizando novos precursores e métodos mais eficientes de mistura para se obter materiais os mais homogêneos possíveis. Por outro lado, estudos complementares se fazem necessários para a identificação dos produtos e o efeito da presença de Ce^{III} na estrutura do material sobre os mesmos, visando a produção de produtos de maior valor agregado a partir do glicerol, um subproduto da produção de biodiesel. Além disso, a presença dos sítios de Ce^{IV} pode tornar o material eletroquimicamente ativo para a oxidação seletiva de outros substratos abrindo novas perspectivas na área de sensores eletroquímicos.

Outras técnicas complementares devem ser utilizadas para um estudo mais aprofundado destes materiais tais como cronoamperometria, impedância, UV-Vis, e FT-IR, dentre outros.

7 REFERÊNCIAS

1. He, Z., et al., *Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **85**: p. 396-401.
2. Spinacé, E.V., et al., *Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process*. Journal of Power Sources, 2004. **137**(1): p. 17-23.
3. Zhang, Y., et al., *Facile synthesis of palladium–graphene nanocomposites and their catalysis for electro-oxidation of methanol and ethanol*. Electrochimica Acta, 2013. **109**: p. 570-576.
4. Liu, H., et al., *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 2006. **155**(2): p. 95-110.
5. Toma, H.E., *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos*. Vol. 6. 2016, São Paulo. 335.
6. Yan, L., et al., *Chapter Three - Applications of NMR Techniques in the Development and Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G.A. Webb, Editor 2016, Academic Press. p. 149-213.
7. Barakat, N.A.M., et al., *Distinct influence for carbon nano-morphology on the activity and optimum metal loading of Ni/C composite used for ethanol oxidation*. Electrochimica Acta, 2015. **182**: p. 143-155.
8. Monyoncho, E.A., et al., *Synergetic effect of palladium–ruthenium nanostructures for ethanol electrooxidation in alkaline media*. Journal of Power Sources, 2015. **287**: p. 139-149.
9. Zhang, L., et al., *One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol*. Electrochimica Acta, 2015. **172**: p. 42-51.
10. Candelaria, S.L., et al., *Multi-Component Fe–Ni Hydroxide Nanocatalyst for Oxygen Evolution and Methanol Oxidation Reactions under Alkaline Conditions*. ACS Catalysis, 2017. **7**(1): p. 365-379.
11. Zhiani, M., et al., *Comparative study of aliphatic alcohols electrooxidation on zero-valent palladium complex for direct alcohol fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(1): p. 568-576.
12. Huang, W., et al., *Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum–nickel hydroxide–graphene*. Nature Communications, 2015. **6**: p. 10035.
13. Zhang, J., et al., *Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni(OH)₂/Ni electrode*. Russian Journal of Electrochemistry, 2013. **49**(9): p. 888-894.
14. Wang, D., et al., *Facile synthesis of CeO₂ decorated Ni(OH)₂ hierarchical composites for enhanced electrocatalytic sensing of H₂O₂*. RSC Advances, 2015. **5**(31): p. 24101-24109.
15. Miao, Y., et al., *Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules*. Biosensors and Bioelectronics, 2014. **53**: p. 428-439.
16. Oliveira, V.L., et al., *Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **703**: p. 56-62.
17. Habibi, B. and N. Delnavaz, *Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media*. RSC Advances, 2016. **6**(38): p. 31797-31806.
18. Rocha, M.A., et al., *Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**(5): p. 970-976.

19. Módolo, M.L., et al., *Carbon Ceramic Electrodes Modified with Alpha-Nickel Hydroxide Applied to the Electro-Oxidation of Methanol in Alkaline Medium*. ECS Transactions, 2014. **61**(1): p. 319-330.
20. Martins, P.R., et al., *Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **192**: p. 601-606.
21. Martins, P.R., et al., *Nanostructured Alpha-Nickel Hydroxide Electrodes for High Performance Hydrogen Peroxide Sensing*. Electroanalysis, 2013. **25**(9): p. 2060-2066.
22. Martins, P.R., et al., *Highly Sensitive Amperometric Glucose Sensors Based on Nanostructured α -Ni(OH)₂ Electrodes*. Electroanalysis, 2011. **23**(11): p. 2541-2548.
23. Martins, P.R., et al., *Thermodynamic stabilization of nanostructured alpha-Ni_{1-x}Cox(OH)₂ for high efficiency batteries and devices*. RSC Advances, 2013. **3**(43): p. 20261-20266.
24. Hu, C.-C., K.-H. Chang, and T.-Y. Hsu, *The Synergistic Influences of OH⁻ Concentration and Electrolyte Conductivity on the Redox Behavior of Ni(OH)₂/NiOOH*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(8): p. F196-F200.
25. Hall, D.S., et al., *Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2015. **471**(2174).
26. Hu, B., et al., *Controllable Synthesis of Zinc-Substituted α - and β -Nickel Hydroxide Nanostructures and Their Collective Intrinsic Properties*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(29): p. 8928-8938.
27. Miao, C., et al., *The relationship between structural stability and electrochemical performance of multi-element doped alpha nickel hydroxide*. Journal of Power Sources, 2015. **274**: p. 186-193.
28. Canevari, T.C., et al., *Synthesis and characterization of α -nickel (II) hydroxide particles on organic-inorganic matrix and its application in a sensitive electrochemical sensor for vitamin D determination*. Electrochimica Acta, 2014. **147**: p. 688-695.
29. Rocha, M.A., et al., *A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **11**(5): p. 3985-3996.
30. Nunes, C.V., et al., *Enhanced Stability and Conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(10): p. A2356-A2361.
31. Neiva, E.G.C., et al., *PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **196**: p. 574-581.
32. Vidotti, M., R. Torresi, and S.I.C. Torresi, *Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries*. Química Nova, 2010. **33**: p. 2176-2186.
33. Gonçalves, J.M., et al., *Nanostructured Alpha-NiCe Mixed Hydroxide for Highly Sensitive Amperometric Prednisone Sensors*. Electrochimica Acta, 2017. **247**: p. 30-40.
34. Azeredo, N.F.B., et al., *Nanostructured mixed Ni/Pt hydroxides electrodes for BIA-amperometry determination of hydralazine*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018.
35. Liu, Z., et al., *Regulating the active species of Ni(OH)₂ using CeO₂: 3D CeO₂/Ni(OH)₂/carbon foam as an efficient electrode for the oxygen evolution reaction*. Chemical Science, 2017. **8**(4): p. 3211-3217.

-
36. Zha, D., et al., *Acetate anion-intercalated nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets supported on Ni foam for high-performance supercapacitors with excellent long-term cycling stability*. *Electrochimica Acta*, 2017. **236**: p. 18-27.
 37. Aghazadeh, M., et al., *Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014. **18**(6): p. 1569-1584.
 38. Toma, H.E., *Energia, Estados e Transformações Químicas*. Vol. 2. 2013. 150.
 39. Danczuk, M., et al., *Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014. **18**(8): p. 2279-2287.
 40. Skoog, D.A., *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed 2005. 1124p.
 41. Kamath, P.V., et al., *Stabilized α - Ni (OH)₂ as Electrode Material for Alkaline Secondary Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994. **141**(11): p. 2956-2959.
 42. Kim, M.S. 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*, 1998. **145**(2): p. 507-511.
 43. Wang, A.Q. and T.D. Golden, *Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films: I. Formation of Crystalline Thin Films*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(9): p. C616-C620.

SÚMULA CURRICULAR

▪ Dados pessoais

Nome: Geovanne Lemos de Assis

Data de nascimento: 19/08/1993

Naturalidade: Graça-CE

E-mail: geovanne_deassis@hotmail.com/geovannelemos@usp.br

▪ Educação

Ensino Médio: E. E. M. Raimundo da Cunha Brito - Graça - CE, 2008 - 2010

Graduação em Química Bacharelado: Universidade Estadual Vale do Acaraú – Betânia – Sobral – CE, 2011 – 2016

PUBLICAÇÕES

▪ Artigo científico

Nathália F.B. Azeredo; Pamela O. Rossini; Josué M. Gonçalves; **Geovanne L. Assis**; Koiti Araki e Lúcio 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. doi: [10.1016/j.jtice.2018.08.033](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.033)

▪ Contribuições em Conferências Científicas

Assis, G. L.; Gonçalves, J. M.; Araki, K.; “Oxidação eletrocatalítica de moléculas orgânicas sobre eletrodos modificados com hidróxido de níquel puro e misto”. Apresentado na 3ª Reunião Sobre Argilas Aplicadas, São Paulo, São Paulo, Brasil entre 7 e 8 de julho de 2017.

Assis, G. L.; Gonçalves, J. M.; Bernardes, J. S.; Araki, K.; “Electrooxidation of phenylmethanol using nanostructured NiCe LDH as electrocatalysts”. Apresentado no 1º Pan American Congress of Nanotechnology (PanNano), Guarujá, São Paulo, Brasil entre 27 e 30 de novembro de 2017.