

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

***ESTUDO ELETROQUÍMICO E ESTRUTURAL DO
ELETRODO DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL MODIFICADO
COM CÉRIO PARA ESTABILIZAÇÃO DA FASE
 α -Ni(OH)₂***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gislaine Maria Bragagnolo

Orientador: Prof. Dr. Roberto M. Torresi

São Paulo, 07 de outubro de 2005

***Este trabalho é dedicado aos meus pais
Com. Luiz A. Bragagnolo e Maria Luisa
A. Bragagnolo pelo apoio e
carinho a mim dedicados***

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi pela amizade, dedicação e orientação deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Susana I.C. de Torresi pela ajuda em boa parte do trabalho.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela disponibilidade e utilização do aparelho de Espectroscopia Raman – Renishaw.

Ao Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica (LEEAA) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela utilização do espectrômetro Spectro Cirrus para análises de ICP-AES.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos (LME), Luciana, Fernanda, Eduardo, Pablo, Márcio, Luiz Marcos, José Eduardo, Tânia, Vinícius pela amizade.

Ao meu amigo Rômulo A. Ando pela ajuda nos experimentos de espectroscopia Raman e a amiga Andréa Maruchi pela amizade, paciência, bate-papos descontraídos e pela força.

À minha grande amiga Luciana Mello pela força, ajuda e grandes momentos de alegria.

Ao Márcio pelas discussões sobre as fases do eletrodo de hidróxido de níquel, ao Pablo e ao Eduardo pelos grandes ensinamentos e pela paciência que tiveram comigo durante todo o mestrado.

Ao meu namorado Thales C. Saito Nunes por ter me aceito do jeito que sou e também pela estadia em sua casa quando mais precisei.

Ao CNPq pela bolsa oferecida.

Aos funcionários do IQ-USP.

RESUMO

O Ni(OH)_2 é amplamente utilizado como principal componente ativo do eletrodo positivo na maior parte das baterias secundárias como: Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ e, recentemente na pilhas de Ni/MH. Estes acumuladores possuem variadas aplicações como: satélites geoestacionários, alimentação de recarga de computadores, aparelhos portáteis. Apesar do eletrodo de Ni(OH)_2 possuir boa durabilidade, após vários ciclos de oxidação/redução ocorre a transformação do par redox $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$ para $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-NiOOH}$ o qual ocasiona uma diminuição na capacidade de carga. Por essa razão, é necessário o estudo do efeito de aditivos para estabilização da capacidade de carga no eletrodo. Neste trabalho, hidróxido de cério foi utilizado como aditivo para estabilizar o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Os resultados obtidos mostram que os íons cério são incorporados no eletrodo estabilizando a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e com isso aumentando a capacidade de carga do mesmo.

ABSTRACT

Ni(OH)₂ is widely used as main active component for positive electrodes at the moment of the secondary batteries such as Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ and recently in cell of Ni/MH. These accumulators have several applications, such as: geostationary satellites, recharge feeding of computers, portable devices. Although the electrode of hydroxide of nickel have a good durability, it shows after several oxidation/reduction cycles that the material suffer modification from α -Ni(OH)₂/ β -NiOOH to β -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH, decreasing its of charge capacity. For this reason, it is necessary to study the role played by some additives for increasing charge capacity the electrode. Our results show that the cerium ions are incorporate in the electrode, stabilizing the α -Ni(OH)₂ and therefore increasing charge capacity of the electrode.

Índice

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iii
1. Introdução.....	1
1.1 Breve história das baterias.....	1
1.2 Classificação das baterias.....	2
1.2.1 Células Primárias.....	2
1.2.2 Células Secundárias.....	3
1.3 Pilhas de Ni/MH.....	4
1.3.1 Funcionamento das baterias de níquel-hidreto metálico.....	6
1.3.1.2 Processos de carga e descarga das baterias de níquel/hidreto metálico....	8
1.3.2 Características das ligas de hidreto metálico.....	11
1.4 Hidróxido de níquel (Ni(OH) ₂).....	11
1.5 Estruturas do hidróxido de níquel.....	12
1.5.1 Estrutura do β-Ni(OH) ₂	13
1.5.2 Estrutura do β-NiOOH.....	14
1.5.3 Estrutura do α-Ni(OH) ₂	14
1.5.4 Estrutura do γ-NiOOH.....	16
1.6 Comportamento do hidróxido de níquel.....	18
1.7 Efeito de aditivos para melhorar a eficiência dos eletrodos de hidróxido de níquel.....	20
2. Objetivo.....	22
3. Parte Experimental.....	23
3.1 Reagentes.....	23
3.2 Celas eletroquímicas.....	24
3.2.1 Cella eletroquímica utilizada nos estudos de MECQ.....	24

3.2.2 Cella eletroquímica para estudos de ciclagens sucessivas.....	25
3.3 Preparação dos filmes.....	26
3.3.1 Eletrodeposição dos filmes sobre o eletrodo de ouro (cristal de quartzo)	26
3.3.2 Eletrodeposição dos filmes sobre o fio de platina	27
3.4 Síntese dos pós da fase α -Ni(OH) ₂ pura e com cério	28
3.4.1 Preparação dos pós da fase α -Ni(OH) ₂	28
3.5 Medida por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES).....	29
3.6 Deposição dos filmes em eletrodo de aço inox pré-tratado.....	29
3.6.1 Pré-tratamento do aço inox	29
3.6.2 Preparação dos eletrodos do pó de Ni(OH) ₂	30
3.7 Instrumentação e técnicas.....	30
3.7.1 Medidas Eletroquímicas	31
3.7.2 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	31
3.7.2.1 Arranjo Experimental da MECQ	32
3.7.2.2 Relação entre variação de frequência de ressonância e massa	33
3.7.3 Espectroscopia Raman	34
4. Resultados e discussão.....	36
4.1 Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES).....	36
4.2 Caracterização do hidróxido de níquel	40
4.2.1 Difração de raio-x	40
4.2.2 Espectroscopia IV	43
4.2.3 Espectroscopia Raman	46
4.2.3.1 Espectros Raman dos pós sintetizados de Ni(OH) ₂ puro e contendo cério como aditivo a baixo comprimento de onda	46
4.2.3.2 Espectros Raman dos pós sintetizados de Ni(OH) ₂ puro e contendo cério como aditivo a alto comprimento de onda	50
4.2.4 Termogravimetria	52
4.3 Estudos eletroquímicos	55

4.3.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ)	55
4.3.2 Ciclagens Sucessivas.....	62
4.3.3 Estudo eletroquímico do eletrodo em pó da mistura α/β -Ni(OH) ₂ sintetizada	67
5. Conclusão	71
6. Bibliografia.....	73
7. Currículo.....	80

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da pilha de Daniell.....	2
Figura 2: Esquema de funcionamento de uma bateria de Ni/MH ¹⁴	7
Figura 3: Estrutura da fase β -Ni(OH) ₂	13
Figura 4: Estrutura da fase α -Ni(OH) ₂	15
Figura 5: Estrutura da fase γ -NiOOH.....	16
Figura 6: Reações eletroquímicas e estruturais do Ni(OH) ₂	18
Figura 7: Cella eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ, onde (a) é o eletrodo de trabalho (cristal de quartzo), (b) o eletrodo de referência e (c) o contra-eletrodo	24
Figura 8: Cristal de quartzo com depósito de ouro.....	25
Figura 9: Cella eletroquímica com três eletrodos, onde (a) é o eletrodo de trabalho, (b) o eletrodo de referência e (c) o contra.	25
Figura 10: Esquema do arranjo experimental da MECQ.....	32
Figura 11: Comparação entre % aditivo teórica x % aditivo obtida	39
Figura 12: Difractogramas das amostras de hidróxido de níquel	42
Figura 13: Espectro de absorção no infravermelho.....	44
Figura 14: Espectros Raman obtidos para os pós das amostras de Ni(OH) ₂ puro e com diferentes quantidades de cério a baixo comprimento de onda.....	49
Figura 15: Espectros Raman obtidos para os pós das amostras de Ni(OH) ₂ puro e com diferentes quantidades de cério a alto comprimento de onda	51

Figura 16: Termogramas dos pós de Ni(OH) ₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo.....	54
Figura 17: Perfis potenciodinâmicos de j/E e $\Delta f/E$ dos filmes de Ni(OH) ₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo em KOH 1,0 mol.L ⁻¹ . Eletrodos de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra e referência, respectivamente. $v = 10\text{mV/s}$	57
Figura 18: Perfis potenciodinâmicos de j/E e $\Delta f/E$ dos filmes de Ni(OH) ₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo em CsOH 1,0 mol.L ⁻¹ . Eletrodos de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra e referência, respectivamente. $v = 10\text{mV/s}$	60
Figura 19: Esquema dos tipos de estruturas do Ni(OH) ₂	61
Figura 20: Perfis potenciodinâmicos de $j \times E$ dos eletrodos de α -Ni(OH) ₂ puro e dos eletrodos contendo diferentes quantidades de aditivo em KOH 6,0 mol.L ⁻¹ . Eletrodos de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra e referência respectivamente. $v = 10\text{mV/s}$	64
Figura 21: $(E_p, \text{ciclo } n - E_p, 1^\circ \text{ ciclo}) / n^\circ \text{ ciclos}$ após 120 ciclagens.....	65
Figura 22: Decaimento da carga ao longo de 120 ciclos.....	67
Figura 23: Voltamogramas do eletrodo da mistura α/β -Ni(OH) ₂ pura e dos eletrodos com 1,66 e 21,33% em mol do aditivo em KOH 6,0 mol.L ⁻¹ . Eletrodos de platina e Hg/HgO foram utilizados como contra e referência respectivamente.	69

Lista de Tabelas

Tabela 1: Vantagens e desvantagens das baterias de níquel/hidreto metálico em relação às de níquel cádmio.....	6
Tabela 2: Parâmetros de rede das fases do hidróxido de níquel	17
Tabela 3: Análise quantitativa das amostras de hidróxido de níquel na presença de diferentes quantidades de Ce através de ICP-AES.....	38
Tabela 4: Bandas características da fase α do $\text{Ni}(\text{OH})_2$	46
Tabela 5: Fluxo de material incorporado pelo eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	62
Tabela 6: Resultados da carga do eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro e dos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com diferentes quantidades de cério.	70

1. INTRODUÇÃO

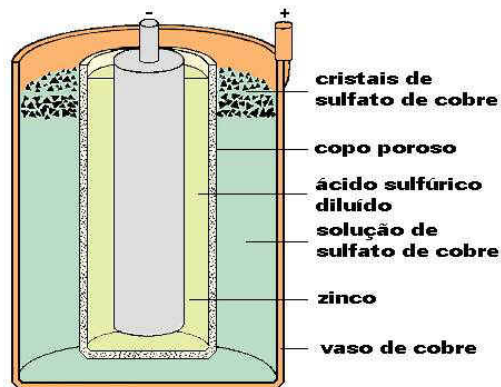
1.1 Breve história das baterias

Primeiramente, faz-se necessário conceituar bateria para podermos dar início ao estudo do tema dessa dissertação de mestrado. Uma bateria ou fonte eletroquímica de potência pode ser definida como um dispositivo capaz de converter diretamente a energia liberada numa reação química em energia elétrica. A unidade fundamental de uma bateria é a célula galvânica, na qual uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica e, é composta por eletrodos imersos no eletrólito e conectados a um circuito externo.

A primeira descrição de uma bateria eletroquímica foi feita pelo italiano Alessandro Volta (1745-1827) em 1779¹. Essa descoberta representa o marco na história da eletroquímica e, também na história dos dispositivos denominados genericamente bateria. Desde então, um notável progresso tem sido feito na área de armazenamento eletroquímico de energia. A pilha de Volta era composta de cobre, zinco e ácido sulfúrico misturado com água e sal. Ela produzia eletricidade convertendo energia química em energia elétrica.

As primeiras aplicações realmente importantes para as baterias surgiram com o aperfeiçoamento das pilhas voltaicas pelo cientista e professor inglês John Daniell, em 1836¹. Daniell criou uma pilha conhecida como pilha de Daniell, na qual o eletrodo de cobre formava o “casco” exterior da pilha a qual continha solução de sulfato de cobre e, o eletrodo de zinco era imerso em sulfato de zinco ou solução de ácido sulfúrico como mostra a figura 1.

Pilha de Daniell

**Figura 1:** Esquema da pilha de Daniell

Hoje, após muitos estudos, pode-se enumerar uma grande variedade de dispositivos englobados na categoria de baterias: células metal-ar, níquel/hidreto metálico (Ni/MH), níquel-cádmio (Ni/Cd), células térmicas, íons lítio dentre outras.

1.2 Classificação das baterias

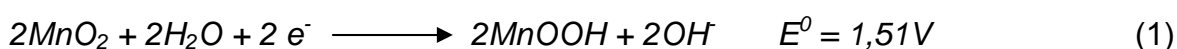
De acordo com o princípio de funcionamento as baterias podem ser classificadas da seguinte maneira.

1.2.1 Células Primárias

Células primárias são células galvânicas que apresentam os reagentes selados dentro de um invólucro². Esse modelo de célula não pode ser recarregado e quando o ciclo de vida útil termina são descartadas por apresentarem somente um ciclo de descarga. Um exemplo típico dessa categoria é a pilha seca, ou também chamada de célula de Leclanché inventada em 1886 pelo engenheiro francês George Leclanché³.

As pilhas secas são do tipo zinco-carbono e costumam ser empregadas em lanternas, rádios portáteis, relógios e outros dispositivos. Esse tipo de pilha é constituída por Zn, grafite e MnO_2 que pode evoluir para $MnOOH$. Dentre esses elementos também pode-se encontrar alguns aditivos que são utilizados, principalmente, para evitar a corrosão como Hg, Pb, Cd, In.

As reações que ocorrem nesse tipo de pilha estão descritas abaixo (reações 1 e 2).



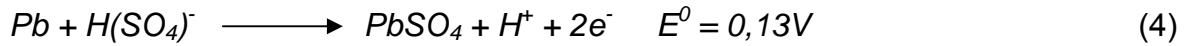
Exemplos típicos de baterias primárias são: zinco/dióxido de manganês (Leclanché), zinco/dióxido de manganês (alcalina), zinco/óxido de prata, lítio/dióxido de enxofre, lítio/dióxido de manganês, etc.

1.2.2 Células Secundárias

Células secundárias são baterias recarregáveis que podem ser reutilizadas muitas vezes pelos usuários (centenas e até milhares de vezes para o caso de baterias especialmente projetadas). Geralmente, um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com 80% de sua capacidade⁴.

Podem-se citar como tipos de células secundárias: cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio), chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácida), hidreto metálico/óxido de níquel, íons lítio, etc.

Na bateria de chumbo-ácida, por exemplo, as reações envolvidas são as descritas abaixo.



Dos vários tipos de células secundárias, este trabalho baseia-se no estudo do eletrodo positivo das baterias recarregáveis de Ni/MH que apresenta o hidróxido de níquel como material ativo. A literatura existente sobre o hidróxido de níquel sustenta que este composto possui quatro diferentes tipos de estruturas e, usualmente, a estrutura utilizada para as baterias comerciais é a estrutura β , especificamente o par redox $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$. Portanto, o intuito deste trabalho é conseguir estabilizar a fase α do hidróxido utilizando íons cério como aditivo, uma vez que esta fase é instável à temperatura ambiente. O interesse em estabilizar essa fase do hidróxido de níquel é devido o par $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ apresentar melhores propriedades eletroquímicas (maior capacidade de carga e potencial redox da reação Ni(II)/Ni(III) separado da reação de desprendimento de oxigênio) quando comparado ao par $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$.

1.3 Pilhas de Ni/MH

O hidróxido de níquel é utilizado como principal componente ativo do eletrodo positivo na maior parte das pilhas alcalinas como Ni/Cd, Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H₂ e, recentemente, nas pilhas de Ni/MH (hidretos metálicos)⁵. Estes acumuladores possuem características específicas e apresentam variadas aplicações como: satélites geoestacionários, alimentação de recarga de computadores, aparelhos portáteis “sem fio”, e no futuro próximo em veículos elétricos.

As baterias de níquel/hidreto metálico (Ni/MH) oferecem características operacionais similares às baterias de níquel/cádmio. As similaridades no que diz respeito à voltagem da célula, à pressão característica e aos métodos de controle

de carga sugerem que o sistema Ni/MH deverá continuar tomando uma boa fração do mercado de outras células recarregáveis no futuro próximo.

A bateria de Ni/MH é uma tecnologia relativamente nova. Sua principal diferença em relação à bateria de Ni/Cd é o uso de hidrogênio absorvido em uma liga, na forma de hidreto metálico, como material ativo no eletrodo negativo, ao invés de cádmio utilizado nas baterias de Ni/Cd. Por esse motivo, uma das principais vantagens das baterias de Ni/MH é o de não conterem metais tóxicos ao meio ambiente em sua composição reduzindo o problema relacionado ao descarte das baterias de Ni recarregáveis.

Uma semelhança das baterias de Ni/MH em relação às baterias de Ni/Cd é o efeito memória, ou seja, perdem a capacidade de armazenamento por receberem novas cargas sem terem sido totalmente descarregadas.

Outra vantagem das baterias de Ni/MH e, principal característica, é ser dotada de uma capacidade de carga maior que as de Ni/Cd, algo em torno de 30% (depende do fabricante) quando elas têm o mesmo tamanho.

As principais vantagens e desvantagens das baterias de Ni/MH em relação às baterias de Ni/Cd estão mencionadas na tabela 1.

Por todas as vantagens apresentadas, as baterias de Ni/MH estão se tornando cada vez mais competitivas no mercado, pois seu crescente uso em determinados equipamentos como computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, se dá pelo fato de haverem grandes demandas por fontes de alta densidade de energia. As baterias de níquel/hidreto metálico de grande tamanho podem ser utilizadas em veículos elétricos, onde alta energia específica e bom ciclo de vida são requisitos para um bom desempenho^{6, 7, 8, 9, 10}.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens das baterias de níquel/hidreto metálico em relação às de níquel cádmio¹¹

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none">- Capacidade de armazenamento de carga maior que as baterias de níquel/cádmio- Não há necessidade de manutenção<ul style="list-style-type: none">- Isenta de cádmio; problemas ambientais bastante reduzidos- Rápida capacidade de recarga<ul style="list-style-type: none">- Ciclo de vida longo- Vida longa em qualquer estado de carga	<ul style="list-style-type: none">- Desempenho de descarga não é tão boa quanto as baterias de níquel/cádmio- Retenção de carga pobre, pois sofre um processo de autodescarga de aproximadamente 2% ao dia- Efeito de memória moderado

1.3.1 Funcionamento das baterias de níquel/hidreto metálico

Nas baterias de níquel/hidreto metálico o material ativo do eletrodo positivo, no estado carregado, é o oxi-hidróxido de níquel III¹², o qual é o mesmo do pólo positivo das baterias de níquel cádmio¹¹. O material ativo para o eletrodo negativo no estado carregado, é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga. Essa liga é capaz de armazenar hidrogênio reversivelmente, absorvendo e desorvendo este reagente quando a bateria é carregada e descarregada, respectivamente. A figura 2 ilustra o funcionamento das baterias de Ni/MH.

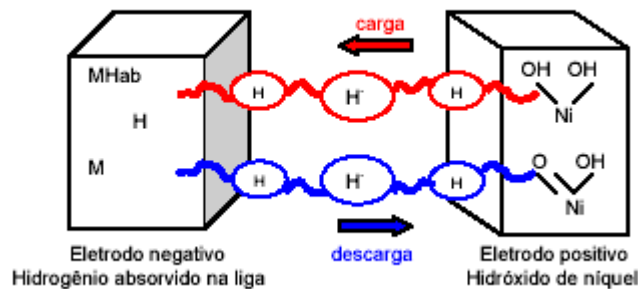


Figura 2: Esquema do funcionamento de uma bateria de Ni/MH¹³

O eletrólito utilizado nesse tipo de bateria é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, misturada com alguns aditivos cuja função é melhorar o desempenho dos eletrodos. Uma pequena quantidade de eletrólito é usada na célula selada. Essa pequena quantidade de eletrólito facilita a difusão do oxigênio para o eletrodo negativo ao longo da carga, de forma que o oxigênio gerado como subproduto no eletrodo positivo pode ser transformado no íon hidroxila^{11,14}, como mostra a reação abaixo,

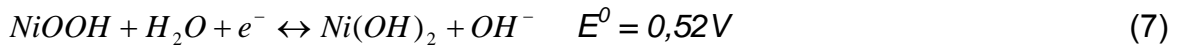


ou para que o oxigênio gerado durante uma eventual sobrecarga no eletrodo positivo possa reagir no eletrodo negativo,

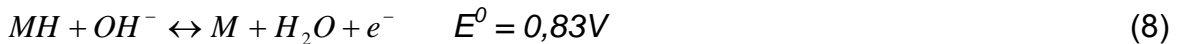


descarregando parcialmente o mesmo e evitando que a pressão interna da bateria sofra um aumento. Assim, o eletrodo negativo nunca estará totalmente carregado, o que previne a geração de hidrogênio gasoso e facilita os processos de recombinação de oxigênio (reações 5 e 6). Por isso, o eletrodo negativo é feito de forma a apresentar uma capacidade maior que a do eletrodo positivo.

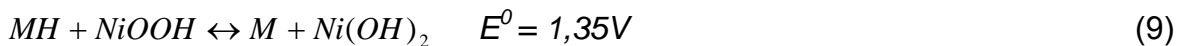
Durante a descarga, no eletrodo positivo, o oxi-hidróxido de níquel III é reduzido a hidróxido de níquel II (reação 7),



enquanto que no eletrodo negativo, o hidreto metálico MH é oxidado para regenerar a liga metálica M¹¹(reação 8),



sendo a reação global de descarga da bateria de níquel/hidreto metálico dada pela reação 9:



O processo é revertido durante a carga. Nota-se na equação global para o processo de descarga (reação 9), que não há consumo e nem formação de água ou hidroxila durante um ciclo completo de carga e descarga.

1.3.1.2 Processos de carga e descarga das baterias de níquel/hidreto metálico

Na carga, a energia fornecida favorece a geração de hidrogênio que migra do eletrodo positivo para o negativo carregando a bateria. Essas reações ocorrem após completar a carga da bateria, ou seja, ao atingir a sobrecarga¹³.

O processo de carga tanto das baterias de Ni/Cd como das baterias de Ni/MH pode ser afetado pela corrente, temperatura e tempo. As condições adequadas para o processo de carga, normalmente vêm descritas nas embalagens.

-
- i. CORRENTE: O carregamento deve ser contínuo aplicando uma corrente proporcional entre 0,03 e 0,05C, onde C é a capacidade nominal da bateria. Se houver oscilações na corrente de carga em função do fornecimento de energia, as alterações na voltagem poderão causar um corte no carregamento da bateria antes de sua conclusão;
 - ii. TEMPERATURA: Em geral, as baterias devem ser carregadas na faixa de 0°C a 40°C, sendo a eficiência máxima atingida entre 10°C e 30°C. Temperaturas inferiores a 0°C provocam elevação da pressão interna da bateria em razão da absorção do gás, podendo abrir a válvula de segurança, e causar vazamentos do eletrólito alcalino e ou a queda no desempenho. Temperaturas superiores a 40°C provocam uma queda na eficiência porque impede o carregamento total levando a vazamentos;
 - iii. TEMPO: Deve-se evitar manter a bateria carregando por tempo superior ao estipulado na embalagem, mesmo utilizando o carregador gradativo. Sobrecargas repetidas levam à queda de desempenho.

O processo de descarga corresponde à reação reversível da carga. Esse processo é afetado principalmente pela corrente, tempo e temperatura¹³.

- i. CORRENTE: A eficiência do descarregamento é boa com correntes proporcionais entre 0,1C e 0,5C, onde C é a capacidade nominal da bateria. Capacidade nominal é a carga que pode ser obtida geralmente medida em Ah. Para cada eletrodo se calcula com a fórmula abaixo.

$$C = m n F / M$$

onde,

m e M:são a massa e a massa molar do material ativo respectivamente;

n: número de elétrons transferidos;

F: Constante de Faraday ($96.500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A Capacidade da bateria está determinada pelo eletrodo de menor capacidade. Esse parâmetro também é calculado como o produto $j \times t$ onde t é o tempo no qual o potencial alcança um valor limite útil quando a bateria é descarregada com uma densidade de corrente j .

A corrente no momento do descarregamento afeta a sua eficiência. Uma corrente alta na descarga pode levar a geração de calor e conseqüente redução de eficiência. Semelhante ao que acontece durante a carga, a sobrecarga também danifica a bateria.

- ii. TEMPERATURA: Geralmente as baterias devem ser descarregadas na faixa de -20°C a 65°C , sendo a eficiência máxima atingida entre 10°C e 30°C . Temperaturas inferiores a -20°C ou superiores a 65°C provocam queda na capacidade de descarga e perda de eficiência no desempenho da bateria.

As baterias de Ni/MH são projetadas para suportarem 500 ciclos de carga e descarga, o que em condições adequadas de uso, representa 3 a 5 anos.

Os cuidados para estocar as baterias de Ni/MH são semelhantes aos utilizados para as de Ni/Cd. As baterias devem ser armazenadas em local seco, com baixa umidade, em temperaturas na faixa de -20°C a 45°C e longe de gases corrosivos. Exposições a umidade ou gases corrosivos provocam corrosão por oxidação nos contatos e partes metálicas favorecendo o surgimento de vazamentos. Para armazenamento por longos períodos sugere-se temperaturas baixa de 10°C a 30°C .

1.3.2 Características das ligas de hidreto metálico

Um componente muito importante das baterias seladas de níquel/hidreto metálico é uma liga metálica com alta capacidade de armazenar hidrogênio na forma de hidreto. A composição dessa liga é formulada para obter um material estável que permita um número grande de ciclos de carga e descarga¹¹. As propriedades da liga são:

- i. Boa capacidade de armazenamento de hidrogênio para proporcionar alta densidade de energia e capacidade da bateria;
- ii. Propriedades termodinâmicas que permitam a absorção/dessorção reversível de hidrogênio;
- iii. Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio;
- iv. Características cinéticas que permitam um alto desempenho nos processos de absorção/dessorção;
- v. Alta resistência à oxidação;
- vi. Estabilidade a ciclos de carga e descarga em eletrólito alcalino.

1.4 Hidróxido de níquel (Ni(OH)₂)

O hidróxido de níquel tem sido objeto de um grande número de estudos, uma vez que sua aplicação em baterias secundárias é bastante difundido^{15, 16}.

Como já foi descrito anteriormente, a maioria dos aparelhos portáteis comerciais utilizam baterias que empregam o hidróxido de níquel como material ativo no eletrodo positivo, de modo que a melhora nas propriedades eletroquímicas é de grande interesse na fabricação de baterias com maior eficiência de carga.

Mesmo apresentando certas vantagens e dentre elas pode-se citar a longa vida de ciclagem, o eletrodo de hidróxido de níquel possui certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado que se deve aos potenciais das reações $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 estarem muito próximos afetando assim o desempenho em aplicações comerciais.

1.5 Estruturas do hidróxido de níquel

O hidróxido de níquel possui várias formas estruturais tanto no estado reduzido como no oxidado.

Basicamente, pode-se apresentar sob dois polimorfos, denominados α e β ^{17,18,19,20}. Essas estruturas serão abordadas detalhadamente nos próximos itens.

As distintas espécies de Ni(OH)_2 têm sido caracterizadas estruturalmente por diversas técnicas entre elas pode-se citar difração de raios X^{21,22,23,24,25,26,27,28}, espectroscopia no infravermelho^{29,30,31,32}, análises térmico diferencial^{33,34,35,36,37}, análises de susceptibilidade magnética^{38,39,40}, elipsometria^{41,42,43}, espectroscopia Raman^{44,45,46}, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)^{47,48}, ATR (Attenuated Total Reflectance)⁴⁹, Positron lifetime spectroscopy⁵⁰, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)⁵¹, PMR (UV-visible Potential Modulated Reflectance Spectroscopy)⁵², STM (Scanning Tunneling Microscopy)⁵³.

Estudos avaliam a existência de uma fase intermediária entre as fases α - Ni(OH)_2 e β - Ni(OH)_2 através de voltametria cíclica, impedância faradaica^{54,55,56,57,58,59,60,61}, microbalança a cristal de quartzo e análises nucleares⁶².

1.5.1 Estrutura do β -Ni(OH)₂

A fase β -Ni(OH)₂, isoestrutural da brucita, Mg(OH)₂, cristaliza no sistema hexagonal compacto no qual os íons OH⁻ formam o arranjo hexagonal, e os íons Ni²⁺ ocupam os interstícios octaédricos do arranjo levando a uma estrutura lamelar com empilhamento ordenado de folhas de hidróxido de níquel ao longo do eixo cristalográfico c com distância interlamelar de aproximadamente 4,6Å^{18,63}. Essa estrutura é do tipo fechada, anidra^{64,65,66} e neutra⁶⁷. A figura 3 mostra a estrutura do β -Ni(OH)₂.

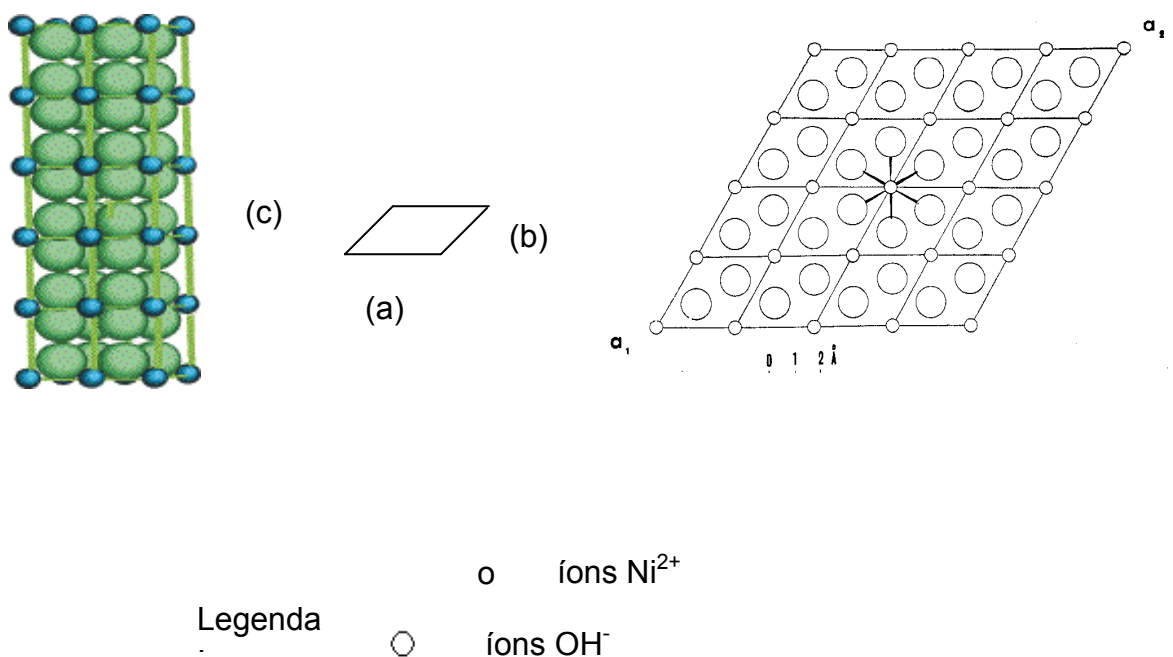


Figura 3: Estrutura do β -Ni(OH)₂⁶⁸

Os parâmetros de rede para essa fase são $a = 3,12\text{\AA}$ e $c = 4,65\text{\AA}$ ^{69,70}, lembrando que no sistema hexagonal $a = b \neq c$.

1.5.2 Estrutura do β -NiOOH

A fase β -NiOOH é encontrada no estado oxidado do hidróxido de níquel, uma vez que é derivada da fase β -Ni(OH)₂ com um pequeno decréscimo na distância do plano Ni-Ni enquanto a distância interlamelar chega a ser pouco maior que $4,7\text{\AA}$ ⁶⁸. O grau de extensão o qual a estrutura é mantida depende da velocidade de oxidação^{71, 72}.

Os parâmetros de rede para esta cela unitária são $a = 2,81\text{\AA}$ e $c = 4,84\text{\AA}$ ^{69,70}.

Apesar da pequena diferença entre as fases β (II)/ β (III), o arranjo cristalográfico e a morfologia das fases tem uma influência significativa no comportamento eletroquímico do mesmo^{73, 74, 75}.

1.5.3 Estrutura do α -Ni(OH)₂

A fase α -Ni(OH)₂ é do tipo aberta, hidratada e também é isoestrutural da brucita com fórmula $\text{Ni(OH)}_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ onde $\text{A}^{n-} = \text{Cl}^-$, AcO^- , $(\text{NO}_3)^-$ ou $(\text{SO}_4)^{2-}$, $x = 0,15-0,20$ e $m = 0,66-0,75$ ^{19,69}.

Essa fase é uma família de estruturas de hidróxido de níquel (II) que não possuem um polimorfismo bem definido²⁰.

O α -Ni(OH)₂ turbostrático⁷⁶ é separado por moléculas de água em seu interior unidas por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxilas das camadas de hidróxido de níquel⁷⁷ e, também apresenta espécies aniônicas levando a uma estrutura desordenada^{78,79} com separação interlamelar de $8,05\text{\AA}$. Os parâmetros de rede para esta estrutura são $a = 3,08\text{\AA}$ e $c = 8,05\text{\AA}$ ⁸⁰.

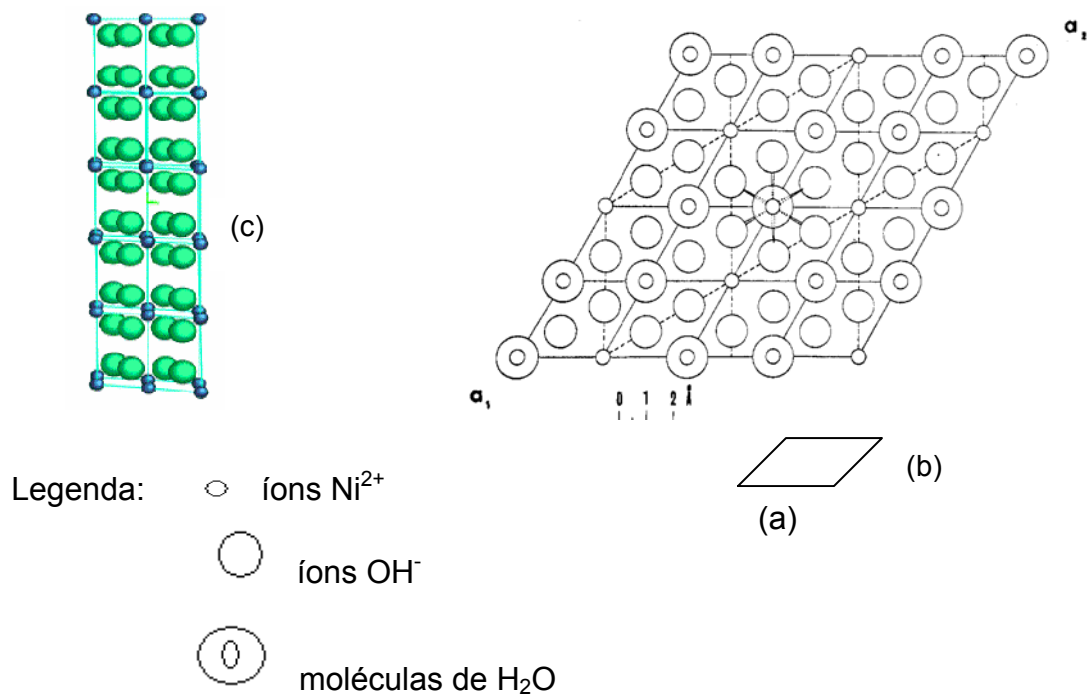


Figura 4: Estrutura do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ⁶⁸

A figura 4 mostra claramente a presença de moléculas de água na estrutura α do hidróxido de níquel. O arranjo hexagonal compacto é formada da mesma maneira que o da fase β , no qual os íons hidroxilas formam o arranjo hexagonal e os íons níquel ocupam os interstícios octaédricos. A única diferença é que a fase α apresenta moléculas de água situadas acima ou abaixo de alguns íons Ni^{2+} ao longo do eixo trigonal⁸¹ e um empacotamento totalmente desordenado.

As espécies que intercalam nessa estrutura são responsáveis por uma separação interlamelar de 7-8Å dependendo do tamanho e da ligação das espécies¹⁸.

1.5.4 Estrutura do γ -NiOOH

A fase γ -NiOOH representa uma família de composição química que tem fórmula geral $A_xH_y(H_2O)NiO_2$ ($x, y \leq 1$), onde A representa metais alcalinos, especialmente, Na e K. Essa fase também possui moléculas de água intercaladas entre o plano (001) fazendo com que a estrutura tenha um espaçamento interlamelar de aproximadamente 7\AA ^{82, 70} com parâmetros de rede $a = 2,82\text{\AA}$ e $c = 20,65\text{\AA}$ ^{68, 83, 84}.

A fase γ -NiOOH pode ser obtida de β -Ni(OH)₂ em concentrações fortemente alcalinas e imperfeições dos cristais⁸⁵ e também de uma eventual sobrecarga de β -NiOOH.

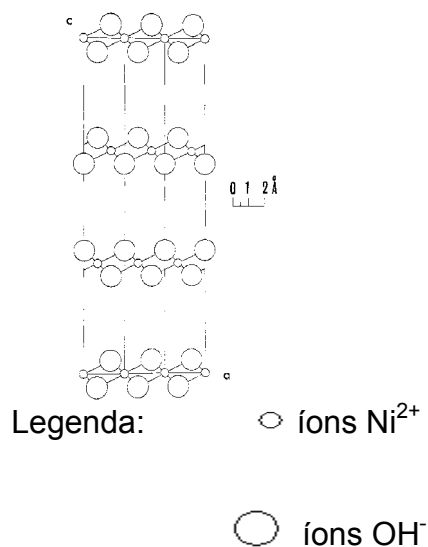


Figura 5: Estrutura da fase γ -NiOOH⁶⁸

A figura 5 mostra que a fase γ do hidróxido é a única que não apresenta um arranjo estrutural do tipo da brucita, e sim, um arranjo muito similar ao do CdCl_2 onde pode-se observar o alongamento da estrutura ao longo do eixo c.

A tabela 3 mostra os parâmetros de rede das estruturas do hidróxido de níquel, lembrando que os parâmetros de rede a e b são iguais para o sistema hexagonal compacto, por isso, somente os valores dos parâmetros a e c são apresentados na tabela.

Tabela 2: Parâmetros de rede das fases do hidróxido de níquel

Parâmetros de rede	Tipos de estruturas			
	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	$\gamma\text{-NiOOH}$	$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$\beta\text{-NiOOH}$
a	3,08 Å	2,82 Å	3,12Å	2,81 Å
c	8,05 Å	20,65 Å	4,65 Å	4,84 Å

1.6 Comportamento do hidróxido de níquel

Para maior entendimento do que acontece com as estruturas do hidróxido de níquel durante o processo de oxidação e redução, a figura 6 ilustra com clareza as reações e mudanças estruturais envolvidas no processo do eletrodo segundo Bode et al⁸⁶.

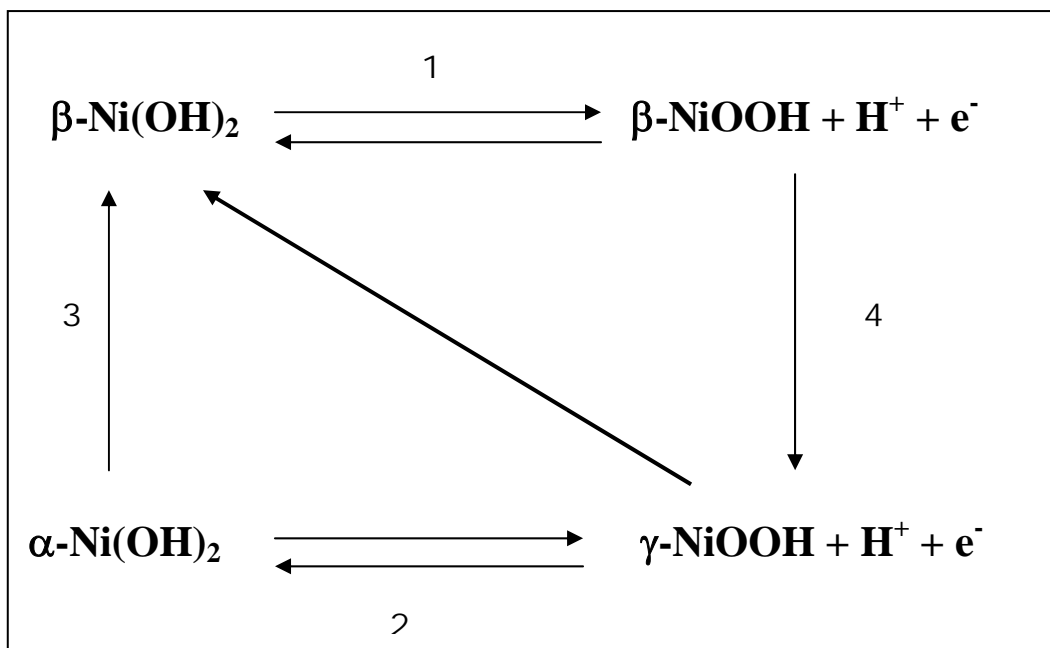


Figura 6: Reações eletroquímicas e estruturais do Ni(OH)₂

A reação eletroquímica $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$, denominada reação 1, é a reação clássica do processo de carga/descarga do eletrodo de hidróxido de níquel em meio alcalino e corresponde a uma simples desprotonação. Essa reação é pseudomórfica, isto é, as partículas conservam seu tamanho e sua forma durante a ciclagem⁸⁷.

O par redox $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-NiOOH}$, reação 2, é caracterizado por um potencial de descarga menor que a reação $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$, porém, possui maior capacidade de carga, pois 1,5 elétrons podem ser trocados porque o estado

de oxidação do níquel em γ -NiOOH é maior do que em β -NiOOH^{88, 89} enquanto que para o par redox β (II)/ β (III) apenas 0,8 elétrons podem ser trocados^{90, 91}.

A figura 6 também mostra as transformações estruturais 3 e 4 correspondentes respectivamente as reações α -Ni(OH)₂/ β -Ni(OH)₂ e β -NiOOH/ γ -NiOOH. As fases de hidróxido de níquel α são metaestáveis em solução alcalina e rapidamente se transformam em β -Ni(OH)₂ a temperatura ambiente⁶⁹.

A reação 4 da figura 6 é a base do fenômeno de “enchimento” dos eletrodos ou “efeito γ ”⁹². Esse fenômeno ocorre devido a formação da fase γ -NiOOH estar associada a expansão de volume do eletrodo de hidróxido de níquel. A mudança da fase β -NiOOH para γ -NiOOH causa um aumento de volume de aproximadamente 44%^{93, 94} no sentido do eixo cristalográfico c. Essa reação é prejudicial ao eletrodo porque aumenta as tensões intra e interparticulares que vão promover perda de contato e de condutividade, portanto, é importante procurar métodos para evitar a formação dessa fase pois ela deteriora o eletrodo.

Usualmente, o par redox β (II)/ β (III) representa o material clássico utilizado nas baterias comerciais por ser estável termodinamicamente, porém, o par redox α (II)/ γ (III) tem mostrado melhores propriedades eletroquímicas, como maior capacidade de carga e melhor condutividade iônica se comparada a fase β ^{20,95}, daí a importância do uso de aditivos para estabilizar a fase α -Ni(OH)₂.

Nos últimos anos, muitos estudos foram feitos com adição de aditivos no eletrodo de hidróxido de níquel para tentar substituir parcialmente o íon níquel da estrutura do hidróxido por outros íons metálicos. Os íons metálicos mais utilizados para tentar estabilizar a fase α são Co^{96,97,98}, Fe^{99,100,101}, Mn^{102,103,104}, Cr¹⁰⁵, Al^{105,106,107,108,109,110,111,112}, Zn^{113,114}.

1.7 Efeito de aditivos para melhorar a eficiência dos eletrodos de hidróxido de níquel

Apesar de algumas vantagens como uma longa vida de ciclagem e a capacidade de aceitar regimes de carga e descarga elevados, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado. Os potenciais das reações redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 são muito próximos e, ainda mais, o potencial da célula desloca-se a potenciais mais positivos com o processo de carga. Ao final do processo de carga, visto a proximidade dos dois pares redox citados acima, uma parte da corrente é utilizada para produzir a reação de desprendimento de oxigênio e não mais para oxidar o Ni(OH)_2 .

Além dessa desvantagem, após prolongados ciclos de oxidação/redução, ocorre a transformação das fases $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-NiOOH}$ para $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$ no eletrodo.

Assim, o uso de aditivos ao material ativo das baterias visa melhorar o desempenho do eletrodo, visto este ser limitado por reações químicas das espécies que participam das reações ou pelo desgaste causado pelos repetitivos ciclos de carga/descarga¹¹⁵.

Muitos aditivos são usados nas baterias alcalinas como os já descritos no item 1.6. Muitos deles melhoram a condutividade elétrica do material ativo e minimizam a mudança de volume provocado durante a ciclagem.

Há muitos aditivos que são incorporados no eletrólito, como celulose ou LiOH ¹¹⁵. No entanto, durante os métodos de preparação dos eletrodos, contaminações com impurezas presentes no material podem ocorrer, pois elas são capazes de modificar o desempenho eletroquímico dos eletrodos. Essas impurezas podem ser compostos orgânicos, ânions como nitrato ou cátions como Ti^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al ou Si ¹¹⁴.

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

- i. Melhorar a eficiência de carga separando os pares redox O_2/OH^- e Ni^{2+}/Ni^{3+} ;
 - ii. Melhorar as propriedades mecânicas evitando o “efeito γ ”;
 - iii. Melhorar a condutividade elétrica do material ativo, especialmente no estado reduzido.
-

2. OBJETIVO

As baterias comerciais de Ni/MH utilizam a fase β do hidróxido de níquel como material ativo no eletrodo positivo por dois motivos:

- a fase α do hidróxido de níquel é altamente instável em soluções fortemente alcalinas e se transformam rapidamente na fase β ;
- a fase β após prolongados ciclos de carga e descarga se transforma na fase γ a qual afeta drasticamente o desempenho do eletrodo

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estabilizar a fase α do hidróxido de níquel utilizando cério como aditivo para que esta fase possa ser utilizada nas baterias comerciais, uma vez que ela apresenta maior capacidade de carga. A escolha do cério como aditivo é porque ele sendo um cátion trivalente e não possuir caráter anfótero, ao ser incorporado pelo hidróxido, pode levar à estabilização do α -Ni(OH)₂ pelo excesso de uma carga positiva fazendo com que ânions possam ser inseridos entre as camadas do hidróxido de níquel para compensar a carga e ordenar as camadas do hidróxido ficando parecido com a estrutura β -Ni(OH)₂.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Reagentes	Massa Molar	Marca	Teor %
Nitrato de Níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	CIRQ	97
Nitrato de Cério(III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,23	Prolabo	97
Ácido Bórico H_3BO_3	61,83	Synth	98
Cloreto de Níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,70	Synth	98
Hidróxido de potássio KOH	56,11	Synth	85
Ácido clorídrico HCl	36,46	Quimix	38
Uréia NH_2CONH_2	60,06	Sigma	98
Náfion	-	Aldrich	-
hidróxido de céσιο CsOH	149,80	Aldrich	99

3.2 Celas eletroquímicas

3.2.1 Cella eletroquímica utilizada nos estudos de MECQ

Para os estudos utilizando a MECQ foi empregada uma cela eletroquímica de um compartimento constituída por três eletrodos (figura 7), sendo que o eletrodo de trabalho era um cristal de quartzo AT, 6MHz, 2,5cm de diâmetro com ambos os lados cobertos com uma fina camada de ouro, 200nm de espessura, área de $0,31\text{cm}^2$, camada de adesão de Cr com 5 nm de espessura (figura 8), e eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo uma placa de platina.

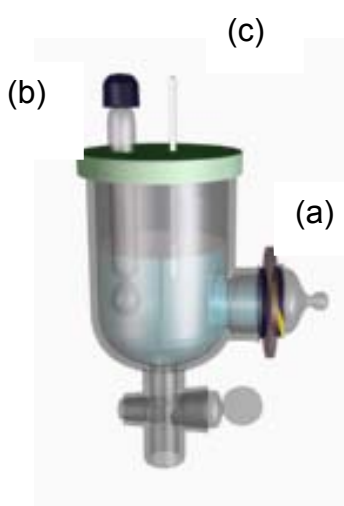


Figura 7: Cella eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ, onde (a) é o eletrodo de trabalho (cristal de quartzo), (b) o eletrodo de referência e (c) o contra-eletrodo



Figura 8: Cristal de quartzo com depósito de ouro

3.2.2 Cella eletroquímica para estudos de ciclagens sucessivas

Para o estudo de ciclagens sucessivas foi utilizada uma cela eletroquímica constituída de três eletrodos (figura 9), sendo que o eletrodo de trabalho era um fio de platina, o eletrodo de referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo uma placa de platina.

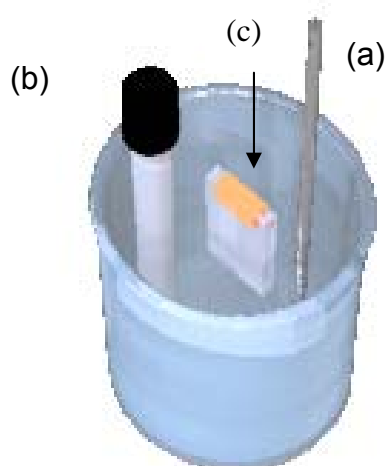


Figura 9: Cella eletroquímica com três eletrodos, onde (a) é o eletrodo de trabalho, (b) o eletrodo de referência e (c) o contra.

3.3 Preparação dos filmes

3.3.1 Eletrodeposição dos filmes sobre o eletrodo de ouro (cristal de quartzo)

Os filmes de Ni(OH)₂ puro foram depositados utilizando um potenciostato-galvanostato Omnimetra Mod. PG-3901 sobre o cristal de quartzo a partir de uma solução de Ni(NO₃)₂ 0,01 mol.L⁻¹ aplicando-se uma corrente de -0,1mA/cm² durante 2000 segundos, visto esse tempo ser suficiente para uma variação de frequência de 3500Hz. Os filmes contendo diferentes quantidades de Ce(NO₃)₃ (5 e 10%), foram eletrodepositados pela mesma técnica descrita acima.

A deposição eletroquímica dos filmes de Ni(OH)₂ puro e com diferentes quantidades do aditivo a partir de soluções de Ni(NO₃)₂ ocorre como mostra as reações 10 e 11.

Por esse mecanismo, nota-se que quando o íon nitrato é reduzido, há um aumento de pH superficial o qual é responsável pela precipitação do Ni(OH)₂ sobre a superfície do eletrodo.



Após a deposição, os filmes de Ni(OH)₂ puro e com diferentes quantidades de Ce(OH)₃ foram lavados com água destilada, mergulhados em solução KOH 1,0 mol.L⁻¹ e conectados a um sistema de três eletrodos como descrito no item 3.2.1.

A esse sistema aplicou-se um potencial variando de 0 a 0,50V o qual foi submetido a ciclagens (aproximadamente 40 ciclos) para a estabilização do

filme com velocidade de varredura de 10mV/s. Ao mesmo tempo que se observava o processo de oxidação e redução do hidróxido de níquel, medidas de variação de freqüências também eram obtidas. A variação na freqüência de ressonância foi medida com um *Universal time interval counter, Model SR620* e as medidas eletroquímicas foram obtidas através de um potenciostato-galvanostato Omnimetra Mod. PG-3901.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando Cs(OH) 1,0 mol.L⁻¹ como eletrólito para poder comparar os resultados obtidos, em função do tamanho e massa molar do cátion presente no eletrólito.

3.3.2 Eletrodeposição dos filmes sobre o fio de platina

Os filmes de Ni(OH)₂ foram depositados galvanostaticamente a partir de uma solução de Ni(NO₃)₂ 0,01 mol.L⁻¹, onde para a formação dos filmes aditivados a deposição foi feita com soluções de Ni(NO₃)₂ 0,01 mol.L⁻¹ com diferentes quantidades em mol de Ce(NO₃)₃ sobre o eletrodo de trabalho que era um fio de platina, uma vez que a platina é um metal inerte e não afetaria as propriedades eletroquímicas do hidróxido de níquel.

A partir da solução de Ni(NO₃)₂ 0,01 mol.L⁻¹ pura ou com diferentes quantidades de Ce(NO₃)₃ (5 e 10%), aplicou-se uma densidade de corrente catódica durante 100 segundos para a deposição do filme.

Após a deposição, o eletrodo de trabalho foi lavado com água destilada, colocado em contato com solução KOH 6,0 mol.L⁻¹ como eletrólito e submetido a ciclagens sucessivas ($v = 10\text{mV/s}$) numa faixa de potencial de -0,1V a 0,45V.

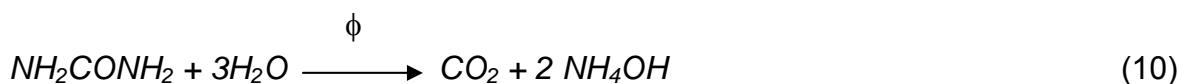
3.4 Síntese dos pós da fase α -Ni(OH)₂ pura e com cério

3.4.1 Preparação dos pós da fase α -Ni(OH)₂

Para a síntese dos pós da fase α -Ni(OH)₂ pura e contendo diferentes quantidades de Ce(OH)₃ (2, 5, 10, 20, 30, 40 e 100%), utilizou-se o método da decomposição da uréia bastante conhecido na literatura¹¹⁶.

Em um erlenmeyer adicionou-se 20mL de uma solução de Ni(NO₃)₂ 1,0 mol.L⁻¹ com 100mL de uma solução de uréia 6,0 mol.L⁻¹. Essa mistura foi levada para um banho com temperatura controlada entre 90 e 95°C durante três horas. Após, o recipiente contendo a mistura com o precipitado de Ni(OH)₂ foi colocado por dois minutos em banho de gelo. O precipitado foi filtrado várias vezes com água destilada e seco em estufa a 50°C.

As reações envolvidas nesse método são:



Esses pós foram analisados em seguida por espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e difração de raio-x para caracterizar a fase do hidróxido de níquel sintetizada que, segundo a literatura, pode-se formar tanto a fase α pura ou uma mistura predominantemente de fase α , mas com algumas características de β .

Um estudo eletroquímico também foi realizado para analisar a capacidade de carga do eletrodo nas diferentes quantidades de aditivo.

3.5 Medida por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES)

Para constatar quantitativamente a quantidade de aditivo nos pós sintetizados, realizou-se medidas por ICP-AES utilizando um espectrômetro Spectro Cirrus do Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica (LEEAA) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Para essa análise foram preparadas amostras contendo 2,0 mg do pó puro de Ni(OH)_2 dissolvidos em 10mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa solução foi diluída mais vezes visto as análises por ICP-AES não serem realizadas em soluções concentradas. O mesmo foi feito para as amostras contendo diferentes quantidades de aditivo.

3.6 Deposição dos filmes em eletrodo de aço inox pré-tratado

3.6.1 Pré-tratamento do aço inox

Uma placa de aço inox foi utilizada como substrato para o eletrodo constituído do pó de hidróxido de níquel. Esta, foi previamente colocada em solução HNO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e levada ao ultrassom por 15 minutos para limpeza.

Para evitar que o aço inox reagisse na mesma faixa de potencial que o níquel e interferisse na análise, a placa foi submetida a uma deposição de níquel utilizando um potenciostato-galvanostato Omnimetra Mod. PG-3901 a partir de uma solução de NiSO_4 (300g/L), NiCl_2 (25g/L) e ácido bórico (35g/L), pH=4 a 50°C .

3.6.2 Preparação dos eletrodos do pó de Ni(OH)₂

Sobre a placa de aço inox pré-tradada, colocou-se com auxílio de uma espátula uma pasta constituída de 20mg do pó de hidróxido de níquel puro sintetizado, 2,0mg de carvão, 100 μ L de solução KOH 0,1 mol.L⁻¹ e náfion em uma área de 1cm². O eletrodo assim preparado foi seco em uma estufa a 50°C por uma hora e depois foi prensado por um minuto a pressão de 150kgf/cm².

O mesmo procedimento foi realizado para os eletrodos contendo diferentes quantidades de Ce(OH)₃.

Após todo o tratamento realizado acima, o eletrodo de trabalho, a placa de aço inox recoberta pela pasta de Ni(OH)₂, foi colocado por 24h em solução de KOH 6,0 mol.L⁻¹, e então, submetido a ciclagens a diferentes velocidades numa faixa de potencial de 0 a 0,53V.

3.7 Instrumentação e técnicas

Para a caracterização química do material foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e difração de raio-x. Para o estudo eletroquímico, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica e microbalança eletroquímica a cristal de quartzo.

3.7.1 Medidas Eletroquímicas

Medidas de voltametria cíclica foram obtidas através de um potenciostato Autolab PGSTAT30 ou um potenciostato-galvanostato Omnimetra Mod. PG-3901 e, diferentes velocidades de varredura foram utilizadas.

A variação de massa, Δm , foi realizada “*in situ*” durante os processos de voltametria cíclica utilizando uma microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ). Baseado na equação de Sauerbrey, Δm pode ser calculado pela variação de frequência do cristal de quartzo.

3.7.2 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

A microbalança eletroquímica a cristal de quartzo, (MECQ), está incluída no grupo das técnicas “*in situ*”, por ser uma ferramenta importante no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito em uma magnitude suficiente para ser detectada pela técnica e se destacado como técnica de baixo custo relativo quando comparada a outras utilizadas em eletroquímica¹¹⁷.

Nos primeiros trabalhos, a microbalança a cristal de quartzo (MCQ) foi utilizada “*ex situ*” para medir massas de metais eletrodepositados sobre eletrodos^{118,119}.

Nos últimos anos, a MECQ começou a ser utilizada de maneira mais sofisticada, empregando além das medidas de variação de frequência, medidas de impedância eletroacústica do cristal de quartzo.

A MECQ começou a ser utilizada na caracterização dos mecanismos redox de óxidos de metais de transição depositados na forma de filmes finos.

Muitos autores^{120,121,122,123} também estudam os processos de oxidação-redução do eletrodo de hidróxido de níquel utilizando a técnica da MECQ, dando atenção especial à transformação da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$.

3.7.2.1 Arranjo Experimental da MECQ

A MECQ consiste na utilização da MCQ com uma das faces do cristal de quartzo, eletrodo de trabalho, em contato com uma solução eletrolítica. No eletrodo de trabalho uma reação redox é produzida pela aplicação de um sinal de potencial ou corrente. Dessa maneira, para induzir a oscilação mecânica, um campo elétrico é aplicado entre dois depósitos metálicos sobre o cristal. No entanto, um dos maiores problemas experimentais está na aderência destes depósitos metálicos sobre o cristal de quartzo, pois uma má aderência pode produzir uma grande instabilidade na frequência de ressonância medida que pode alterar os resultados. O circuito elétrico utilizado para produzir a oscilação mecânica e medir a frequência de ressonância está situado o mais próximo possível do quartzo para evitar interferências que produzam variações da frequência de oscilação.

A figura 10 mostra o diagrama da configuração experimental utilizada neste trabalho.

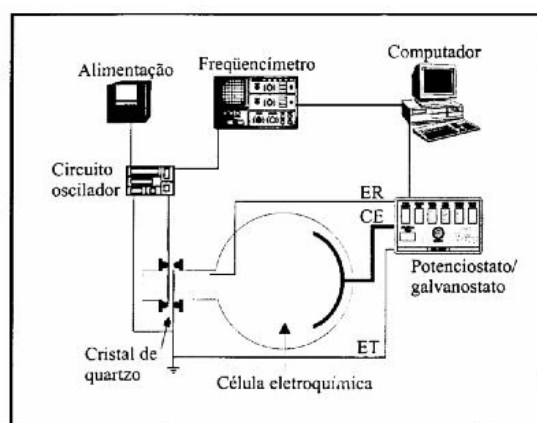


Figura 10: Esquema do arranjo experimental da MECQ Erro! Indicador não definido.

Pode-se observar que o eletrodo de trabalho, também utilizado para originar a oscilação do cristal, está conectado a terra. A reação redox produzida pela aplicação da perturbação eletroquímica produzirá variações de massa que poderão ser observadas como variações de frequência da oscilação do cristal.

Estas variações são medidas utilizando um freqüencímetro comercial, com o qual, para um tempo de integração de 0,01s, é possível medir variações de 0,01Hz que superam a sensibilidade real da MEQC. Todo esse sistema é conectado a um computador, permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento.

A MEQC requer alguns cuidados, os principais aparecem listados a seguir.

- i. Excelente aderência do metal sobre o cristal para a obtenção de medidas reprodutíveis;
- ii. Boas conexões elétricas do cristal com o circuito oscilador e com o potenciostato;
- iii. Somente uma das faces do cristal deve estar em contato com o eletrólito;
- iv. Presença de bolhas causa variações aleatórias de freqüência de ressonâncias que podem induzir a interpretações errôneas

3.7.2.2 Relação entre variação de freqüência de ressonância e massa

As variações na freqüência que correspondem a uma adição ou subtração de massa são descritas utilizando a equação de Sauerbrey¹²⁴.

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c \rho_c}} \right) \Delta m = -K\Delta m$$

onde,

Δf : variação de freqüência de ressonância em Hz;

A: área geométrica piezoeletricamente ativa em cm²;

f_0 : freqüência fundamental do cristal

3.7.3 Espectroscopia Raman

O Efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal¹²⁵ em 1923 e descoberto experimentalmente por Raman em 1928. O efeito logo despertou interesse entre os físicos, que procuravam explicar seu mecanismo. Placzek¹²⁶ em 1934, publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Os trabalhos experimentais nessa época se limitavam à obtenção de espectros e em alguns casos à atribuição das frequências aos modos vibracionais. Na década de 1940 os químicos já utilizavam a espectroscopia Raman para obtenção de informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas.

A introdução do uso da radiação de *lasers* como fonte de excitação na espectroscopia Raman, em 1962, se deve a Porto & Wood¹²⁷, que utilizaram *laser* pulsado de rubi. Kogelnik & Porto em 1963, foram os primeiros a utilizar *laser* contínuo de He-Ne (632,8nm) na espectroscopia Raman.

Ao fim da década de 1960, o desenvolvimento dos *lasers* de Ar⁺ e de Kr⁺, associados aos espectrômetros Raman comerciais, com duplo ou triplo monocromador, utilizando detecção com fotomultiplicadoras, tornaram obsoletas as técnicas anteriores. Surgiram novas possibilidades, como o efeito Raman ressonante, espalhamento Raman anti-Stokes Coerente (CARS) etc. Atualmente, estão sendo utilizados detectores multicanais intensificados, que permitem a obtenção de espectros em frações de segundo.

A espectroscopia Raman, na verdade, consiste numa técnica de medição de alta resolução onde uma luz fraca é espalhada por uma amostra depois que esta sofre uma radiação do laser. É importante não confundir esse espalhamento com fluorescência, apesar que, ela pode ocorrer e, quando isso ocorre, é possível que a luz espalhada Raman esteja encharcada e o efeito não seja observado.

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada no estudo eletroquímico do eletrodo de hidróxido de níquel em eletrólitos alcalinos. Através da combinação de voltametria cíclica e espectroscopia Raman *in situ*, foi possível observar que após múltiplos ciclos de carga e descarga ocorrem mudanças espectrais que podem

estar associadas com a transformação parcial da fase α -Ni(OH)₂ (desordenada) predominante, para a fase β -Ni(OH)₂ (ordenada) segundo os trabalhos de Kostecki et al.

Neste trabalho, para as medidas de espectroscopia Raman, utilizou-se o equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope (system 3000) contendo um microscópio Olympus e um detector CCD do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

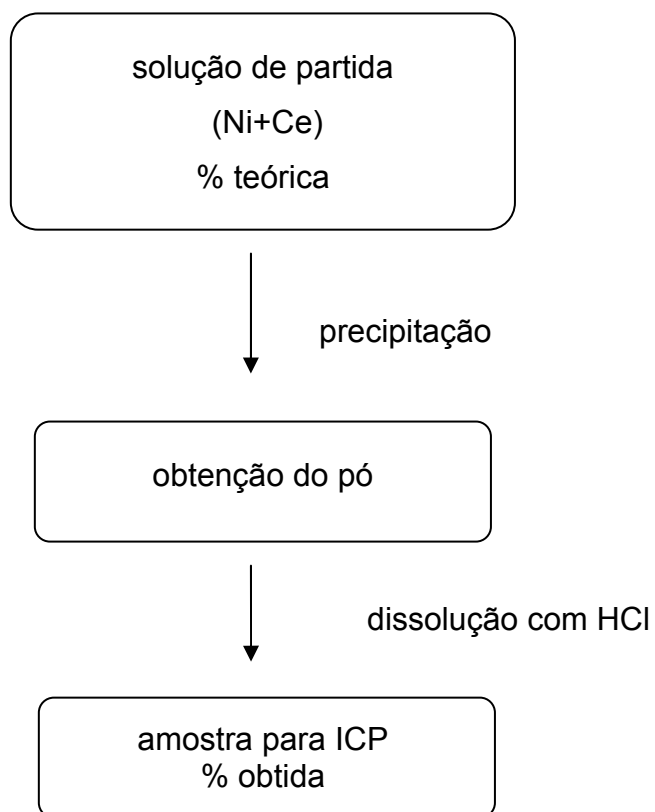
4.1 Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES)

A análise por ICP-AES nesse trabalho é bem relevante visto uma pequena variação na concentração do aditivo afetar significativamente os resultados eletroquímicos, assim como a estrutura do hidróxido de níquel.

Em todas as análises realizadas por ICP-AES, pode-se observar que a quantidade de aditivo presente na solução utilizada para preparar a amostra é bem diferente da quantidade de aditivo presente na mesma. Todos os resultados obtidos foram reprodutíveis e as medidas foram feitas em triplicata.

O fluxograma abaixo ilustra todos os passos realizados para preparar a amostra analisada por ICP-AES.

Fluxograma da preparação da amostra para ICP



A tabela 4 mostra os resultados obtidos no estudo por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio dos pós sintetizados no item 3.4.1 já dissolvidos em HCl como descrito na parte experimental.

Tabela 3: Análise quantitativa das amostras de hidróxido de níquel na presença de diferentes quantidades de Ce através de ICP-AES

Amostras / % em mol de Ce teórica	% em mol de Ce obtida
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 2	1,66
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 5	17,10
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 10	21,33
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 20	53,73
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 30	89,60
Ni(OH) ₂ + Ce(OH) ₃ / 40	97,24

Analisando os resultados obtidos pela tabela 4, notamos que o valor de hidróxido de cério nas amostras é sempre maior que o valor com o qual foi preparada a solução. Devido os resultados obtidos não corresponderem aos resultados teóricos, iremos considerar a partir de agora, as porcentagens reais dos aditivos e não mais as porcentagens teóricas.

Os valores de K_{ps}^{128} para o Ni(OH)₂ e Ce(OH)₃ são $5,47 \times 10^{-16}$ e $2,0 \times 10^{-20}$, respectivamente.

Mesmo o hidróxido de cério apresentando um valor de K_{ps} menor que o do hidróxido de níquel, a solubilidade tanto do níquel quanto do cério nas amostras são praticamente as mesmas, $5,15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5,22 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente.

Com isso, os resultados obtidos não podem ser explicados em base a solubilidade de cada hidróxido. Provavelmente, a cinética da reação para o hidróxido de níquel é mais lenta que a cinética da reação do hidróxido de cério, por isso, os valores obtidos para o Ce(OH)₃ são maiores que os valores teóricos.

A figura 11 ilustra a variação da porcentagem de aditivo teórica em relação a porcentagem de aditivo obtida. Observa-se que a relação entre as porcentagens é quase linear, e que uma diferença considerável já é visualizada quando a amostra apresenta 5% de aditivo (quantidade teórica), pois a porcentagem obtida difere de aproximadamente 12% da teórica.

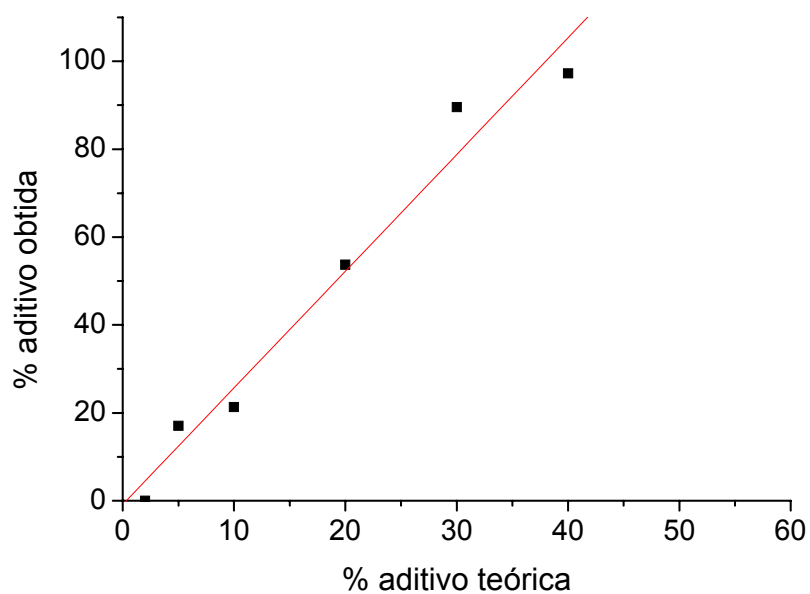


Figura 11: Comparação entre % aditivo teórica x % aditivo obtida

4.2 Caracterização do hidróxido de níquel

Análises por difração de raio-x, espectroscopia Raman e infravermelho e análises termogravimétricas foram realizadas com a finalidade de encontrar possíveis diferenças estruturais entre os pós de hidróxido de níquel puro e contendo diferentes quantidades de aditivo sintetizados através da precipitação homogênea na presença da uréia. Esse método de preparação oferece a oportunidade de produzir partículas discretas e homogêneas segundo os estudos de Zhao et al¹¹⁶.

4.2.1 Difração de raio-x

Análises por difração de raio-x foram realizadas com o intuito de ajudar na caracterização das amostras sintetizadas tanto do hidróxido de níquel puro como do hidróxido de níquel com diferentes quantidades de hidróxido de cério. A figura 12 ilustra os difratogramas obtidos por esta análise.

Para a amostra de hidróxido de níquel puro, o aparecimento dos picos em $2\theta = 12,5^\circ$, $2\theta = 24,4^\circ$, $2\theta = 33,3^\circ$ e $2\theta = 59,6^\circ$ indica que a fase α do hidróxido de níquel está presente¹²⁹, uma vez que a fase β não apresenta picos nessa região e, esses picos são característicos da fase α .

As amostras de hidróxido de níquel contendo 1,66, 17,10 e 21,33% em mol do aditivo, apresentam o aparecimento de dois picos, um em $2\theta = 3,8^\circ$ e outro em $2\theta = 20,5^\circ$ que são atribuídos a presença de cério na estrutura. Com esse resultado, verifica-se que a estrutura do hidróxido de níquel não é modificada na presença dessas concentrações de aditivo (Ce). Pois a partir de 53,73% em mol de hidróxido de cério, a estrutura começa a ser modificada e com 97,24% em mol do aditivo a estrutura já apresenta mais características do hidróxido de cério do que do hidróxido de níquel.

As amostras contendo 53,73 e 89,60% em mol do aditivo são completamente amorfas como podem ser observadas pela segunda coluna da figura 12, elas perdem totalmente a cristalinidade. Isso pode ocorrer devido a desordem no empacotamento aumentar ao longo do eixo cristalográfico c devido a intercalação de grande quantidade de moléculas de água, aditivo e ânion na estrutura.

Apesar dos picos característicos da fase α estarem presentes nos difratogramas da primeira coluna da figura 12, a fase β do hidróxido de níquel pode estar presente, visto que somente a presença dessa fase é que levaria a picos tão bem definidos como os visualizados na figura 12 porque como sabemos, a fase α é extremamente desordenada.

Para confirmar se a fase β do hidróxido de níquel também está presente nas amostras sintetizadas, análises por espectroscopia no infravermelho e Raman foram realizadas.

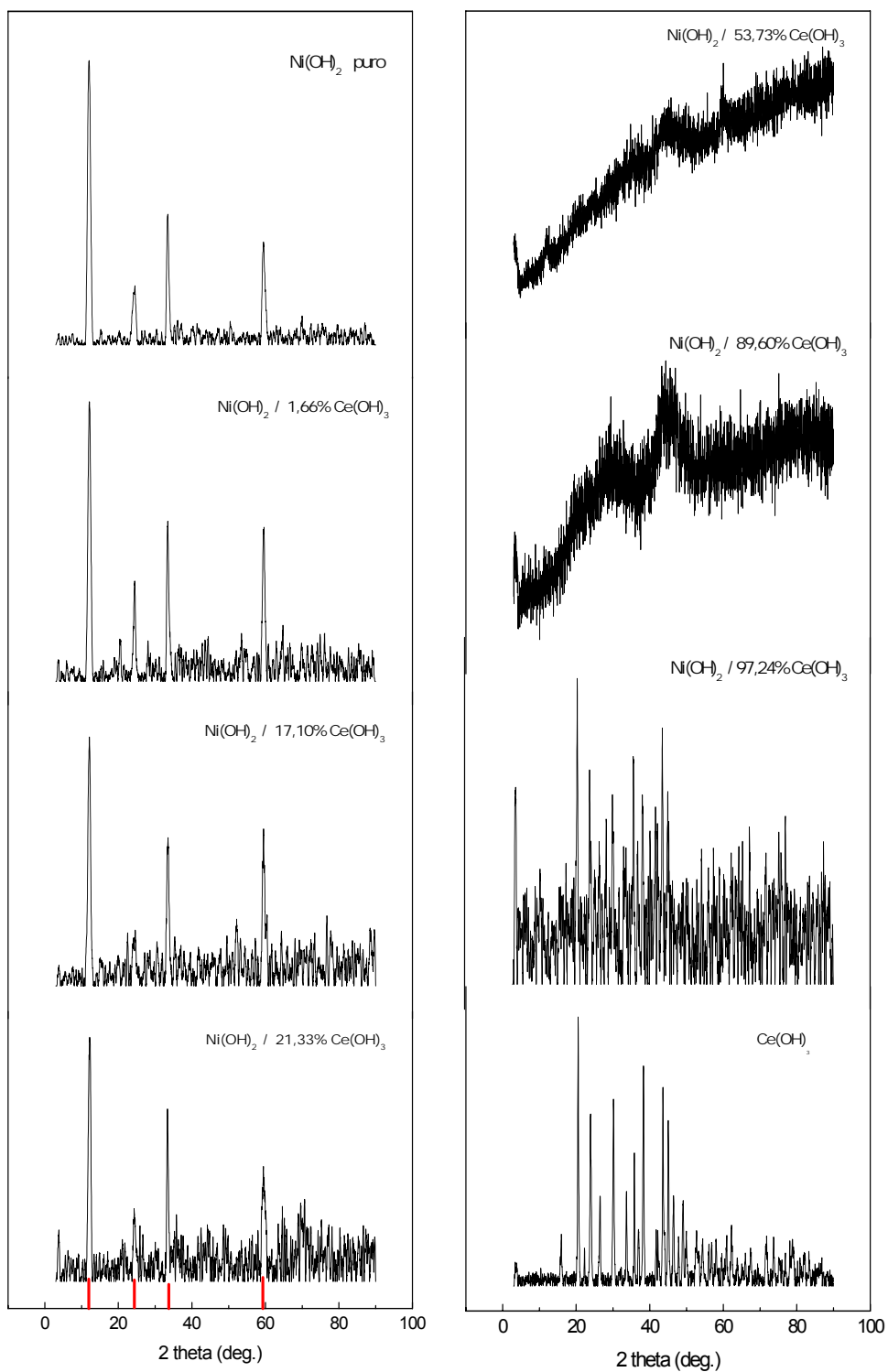


Figura 12: Difratogramas das amostras de hidróxido de níquel

4.2.2 Espectroscopia IV

Análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas com as amostras sintetizadas pelo método da precipitação homogênea na presença de uréia para complementar as análises de raio-x.

Segundo Xia et al¹³⁰, o método utilizado nesse trabalho para a síntese do Ni(OH)₂ pode formar a fase α -Ni(OH)₂ e também uma mistura constituída tanto da fase α como da fase β . Pelos resultados obtidos nas análises de raio-x somente a fase α -Ni(OH)₂ pode ser observada. No entanto, o estudo dos espectros no infravermelho ilustram que as amostras são formadas por uma mistura contendo as duas fases. Isso se deve ao surgimento de uma pequena banda em 3624cm⁻¹ que indica a presença da fase β .

A figura 13 mostra os espectros de absorção no infravermelho e as principais bandas das amostras de Ni(OH)₂ puro e contendo diferentes quantidades de Ce(OH)₃.

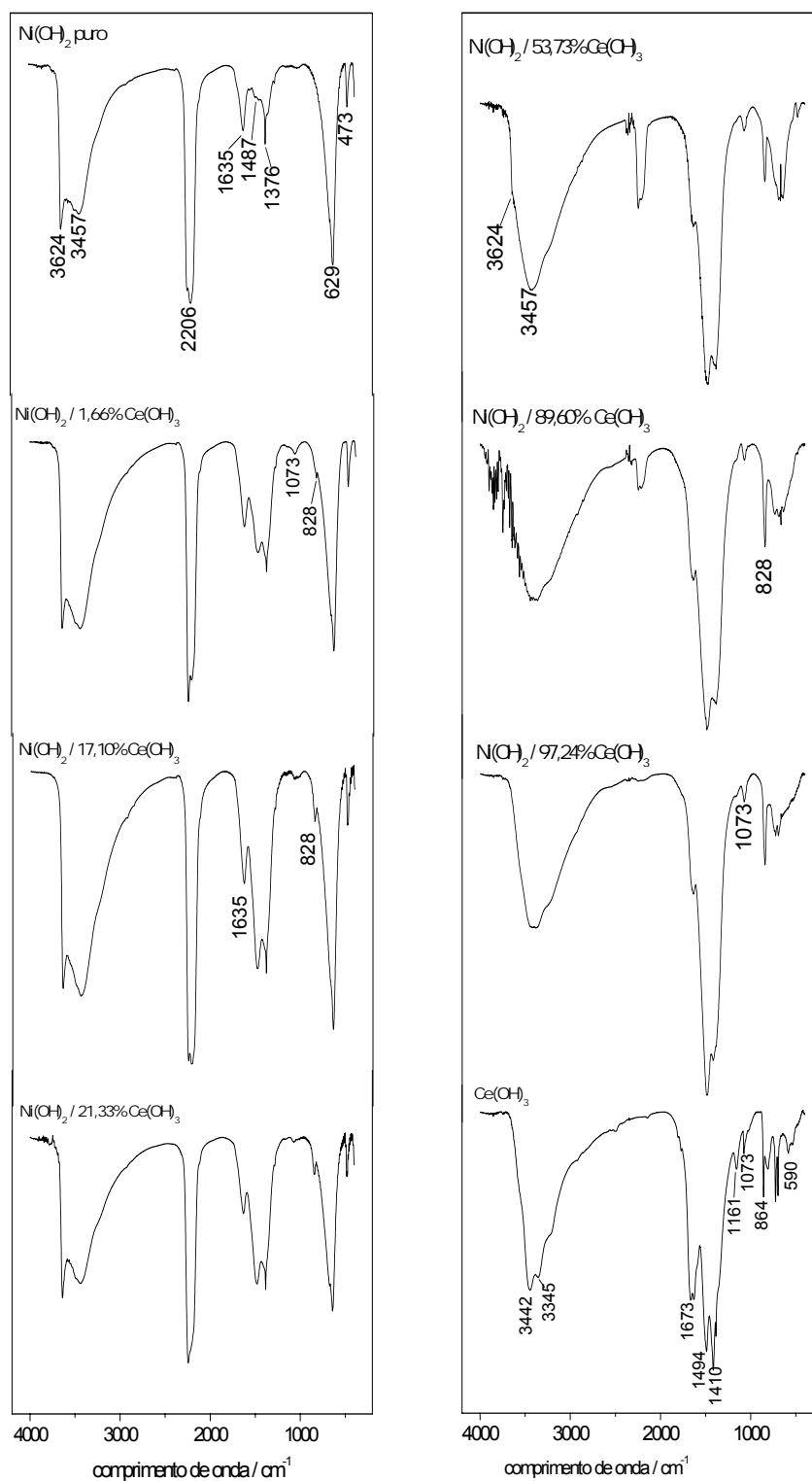


Figura 13: Espectro de absorção no infravermelho para as amostras de hidróxido de níquel sintetizadas

Nota-se que os quatro espectros da primeira coluna da figura 13, apresentam uma banda em 3624cm^{-1} (já mencionado anteriormente) característica da fase β , pois essa banda não está presente na fase α . Bandas na região de $1650\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ podem surgir e, muitas delas podem ser atribuídas à uréia residual proveniente da solução mãe e, bandas próximas a 1100cm^{-1} podem ser atribuídas aos íons $(\text{NO}_3)^-$.

Em 3457cm^{-1} uma banda intensa e larga é visualizada e refere-se ao estiramento vibracional do grupo OH^- das moléculas de água adsorvidas e intercaladas no retículo que identifica a presença da fase α .

A banda centralizada em 2206cm^{-1} referente ao CO_2 da atmosfera é visualizada em todos os espectros da primeira coluna, porém, sua intensidade começa a diminuir a partir do primeiro espectro da segunda coluna da figura 13 e nos dois últimos espectros dessa figura ela completamente desaparece.

A banda em 1635cm^{-1} refere-se à deformação angular das moléculas de água intercaladas no retículo. Observa-se que essa banda aumenta de intensidade à medida que a quantidade de hidróxido de cério aumenta e, está visível em todos os espectros.

As bandas atribuídas ao ânion nitrato são as bandas em 1487 e 1376cm^{-1} sendo que esta última também pode ser atribuída aos ânions carbonatos. Estas também apresentam um ombro em 1073cm^{-1} que pode ser observada em todos os espectros da figura 13.

A banda em 629cm^{-1} refere-se ao estiramento vibracional Ni-N que pode ser observada nitidamente na amostra de hidróxido de níquel puro e contendo hidróxido de cério até 21,33%, pois a partir dessa quantidade de aditivo esta banda já começa a desaparecer devido o aumento de hidróxido de cério na amostra.

Outras bandas não mencionadas no texto estão na tabela 5.

Tabela 4: Bandas características da fase α do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁶⁹

λ / cm^{-1}	Referência das bandas
3427	estiramento vibracional do grupo OH^- das moléculas de H_2O adsorvidas e intercaladas no arranjo
2206	CO_2 presente na atmosfera
1635	deformação angular da H_2O
1487	ânion nitrato
1376	ânions carbonatos e nitratos
1073	(ombro) ânion carbonato
998-820	ânion nitrato
629	estiramento vibracional Ni-N
473	(ombro) estiramento vibracional Ni-O

4.2.3 Espectroscopia Raman

4.2.3.1 Espectros Raman dos pós sintetizados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro e contendo cério como aditivo a baixo comprimento de onda

Análises por espectroscopia Raman dos pós da mistura $\alpha/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pura e contendo diferentes quantidades do aditivo foram realizadas com a finalidade de encontrar possíveis diferenças estruturais entre esses pós.

No entanto, para poder visualizar as mudanças estruturais que podem ocorrer devido o aumento da quantidade de aditivo nas amostras foi necessário preparar padrões tanto do pó de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como do $\text{Ce}(\text{OH})_3$, por isso, a síntese dos pós puros.

A figura 14 apresenta os espectros do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e dos pós com diferentes quantidades de cério a baixo comprimento de onda, além do pó de hidróxido de cério puro.

Como já sabemos que a amostra é uma mistura contendo as fases α e β , primeiramente iremos identificar as principais bandas encontradas na amostra de α/β -Ni(OH)₂ pura.

Uma banda muito intensa localizada na região de 460cm⁻¹ identifica que a fase α está presente¹³¹, normalmente esta banda é acompanhada por outras duas bandas fracas em 306 e 524cm⁻¹, porém essas bandas não estão visíveis no espectro da figura 14. Segundo Johnston e Graves¹³², as bandas localizadas em 306 e 524cm⁻¹ podem estar ausentes no espectro de referência da fase α -Ni(OH)₂ o que sugere que a estrutura do hidróxido de níquel pode ser facilmente modificada e isso, depende fortemente do método de preparação.

No primeiro espectro da primeira coluna da figura 14 referente ao pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, a banda em 454cm⁻¹, característica da fase α , corresponde ao estiramento Ni-OH e pode ser atribuída a banda em 460cm⁻¹. Essa diferença de aproximadamente 14cm⁻¹ é significativa e é causada pelos diferentes métodos de preparação dos pós.

Uma série de bandas bem definidas e intensas podem surgir na região entre 600 a 1400cm⁻¹. Estas, normalmente são atribuídas às vibrações de ânions grandes¹³¹. No espectro da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, as bandas em 636 e 832 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos ânions NO₃⁻ residuais provenientes da solução mãe.

O espectro do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ contendo 1,66% de Ce(OH)₃, o segundo espectro da primeira coluna da figura 14, é bem parecido com o espectro do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, pois apresentam as mesmas bandas sugerindo que a presença de 1,66% em mol de Ce(OH)₃ não é suficiente para modificar estruturalmente o pó de hidróxido de níquel sintetizado neste trabalho.

Contudo, a partir do espectro contendo 17,10% em mol de Ce(OH)₃ observa-se que a banda em 636cm⁻¹ já não é bem definida quando comparada ao pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e a banda em 832cm⁻¹ torna-se mais intensa.

Essa pequena diferença já é resultado que a partir dessa concentração de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, o aditivo possui uma grande interação com o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fazendo com que haja modificação na estrutura.

A partir do espectro contendo 53,73% em mol de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, começa a surgir modificações notáveis na estrutura do pó da mistura $\alpha/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ como já foi observado pelas técnicas de difração de raio-x e espectroscopia no infravermelho, pois a banda em 454 cm^{-1} diminui sua intensidade bruscamente e uma nova banda em 744 cm^{-1} surge. Esta banda pode ser atribuída a banda em 730 cm^{-1} do pó do $\text{Ce}(\text{OH})_3$ puro, último espectro da segunda coluna da figura 14. O surgimento da banda em 744 cm^{-1} indica que realmente o $\text{Ce}(\text{OH})_3$ possui uma grande interação com o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formando um novo composto que seria caracterizado por esta banda.

O espectro contendo 89,60% em mol de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ apresenta-se mais como uma estrutura do $\text{Ce}(\text{OH})_3$ como o próprio espectro mostra.

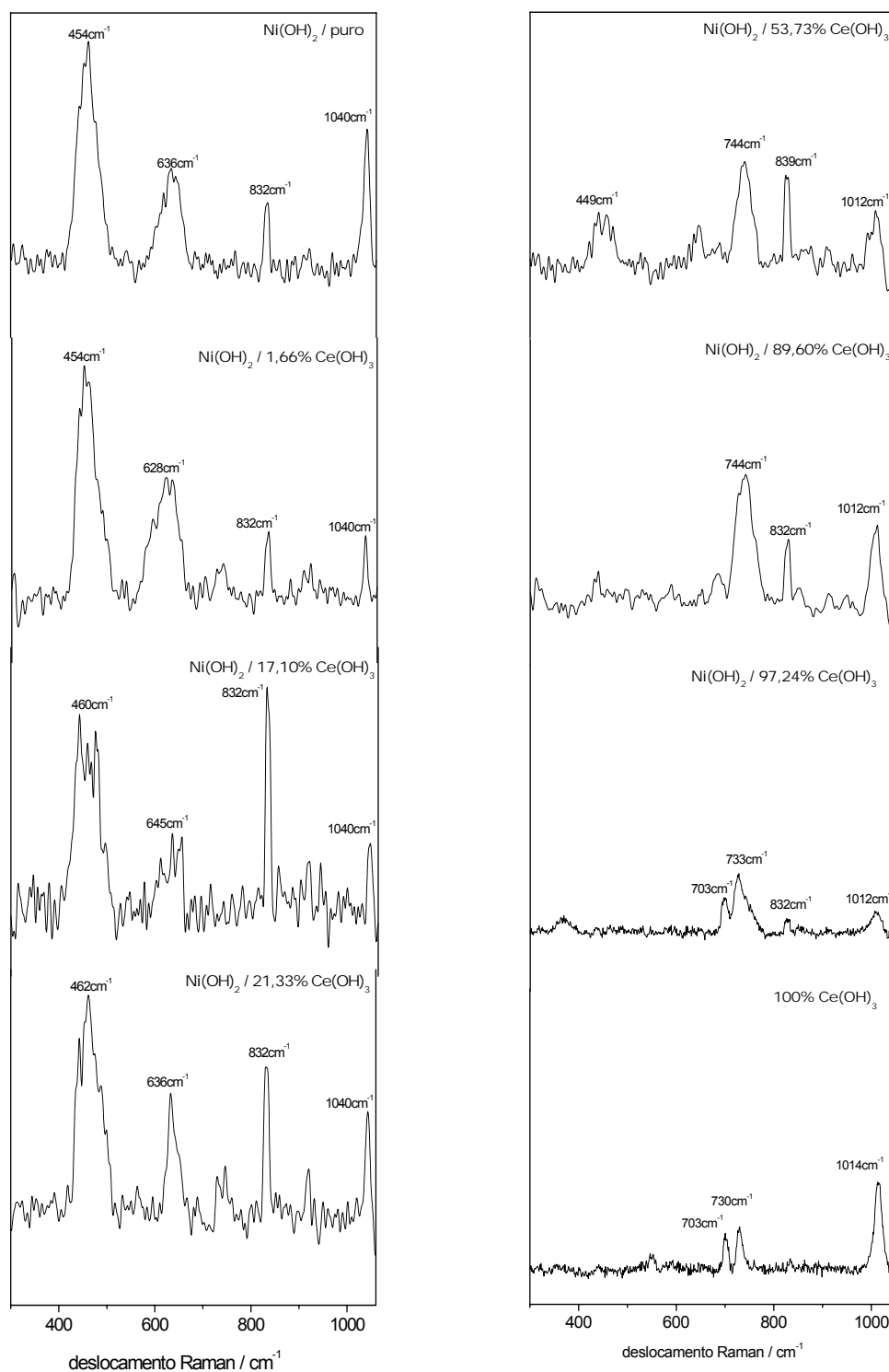


Figura 14: Espectros Raman obtidos para os pós das amostras de Ni(OH)_2 puro e com diferentes quantidades de cério a baixo comprimento de onda

4.2.3.2 Espectros Raman dos pós sintetizados de Ni(OH)₂ puro e contendo cério como aditivo a alto comprimento de onda

A figura 15 apresenta os espectros do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e dos pós com diferentes quantidades de cério, além do pó de hidróxido de cério puro a alto comprimento de onda.

No espectro do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, observa-se a banda em 3657cm⁻¹ referente ao estiramento O-H¹³¹, esta banda é bastante larga devido a baixa organização estrutural, da mesma maneira que as bandas a baixo comprimento de onda, em especial do conjunto de bandas na região de 400-600cm⁻¹.

Um fato importante que pode ser observado nos espectros contendo diferentes quantidades de hidróxido de cério é o surgimento de uma banda fina e bem definida em 3493cm⁻¹ que pode ser atribuída a banda assimétrica do pó de Ce(OH)₃ puro em 3453cm⁻¹. A diferença de 40cm⁻¹ é significativa e pode estar relacionada a interação que há entre o Ni(OH)₂ e o Ce(OH)₃.

Outro fato interessante que se pode observar nos espectros da figura 15 é que a banda em 3657cm⁻¹ tende a ficar mais estreita com o aumento do aditivo. Isso é visualizado quando a estrutura apresenta 1,66, 17,10 e 21,33% em mol de Ce(OH)₃, pois a partir de concentrações acima destas a estrutura passa por uma mudança drástica apresentando mais características de Ce(OH)₃ do que Ni(OH)₂ a qual não é de interesse para este trabalho. Esse estreitamento pode ser explicado devido a presença da fase β .

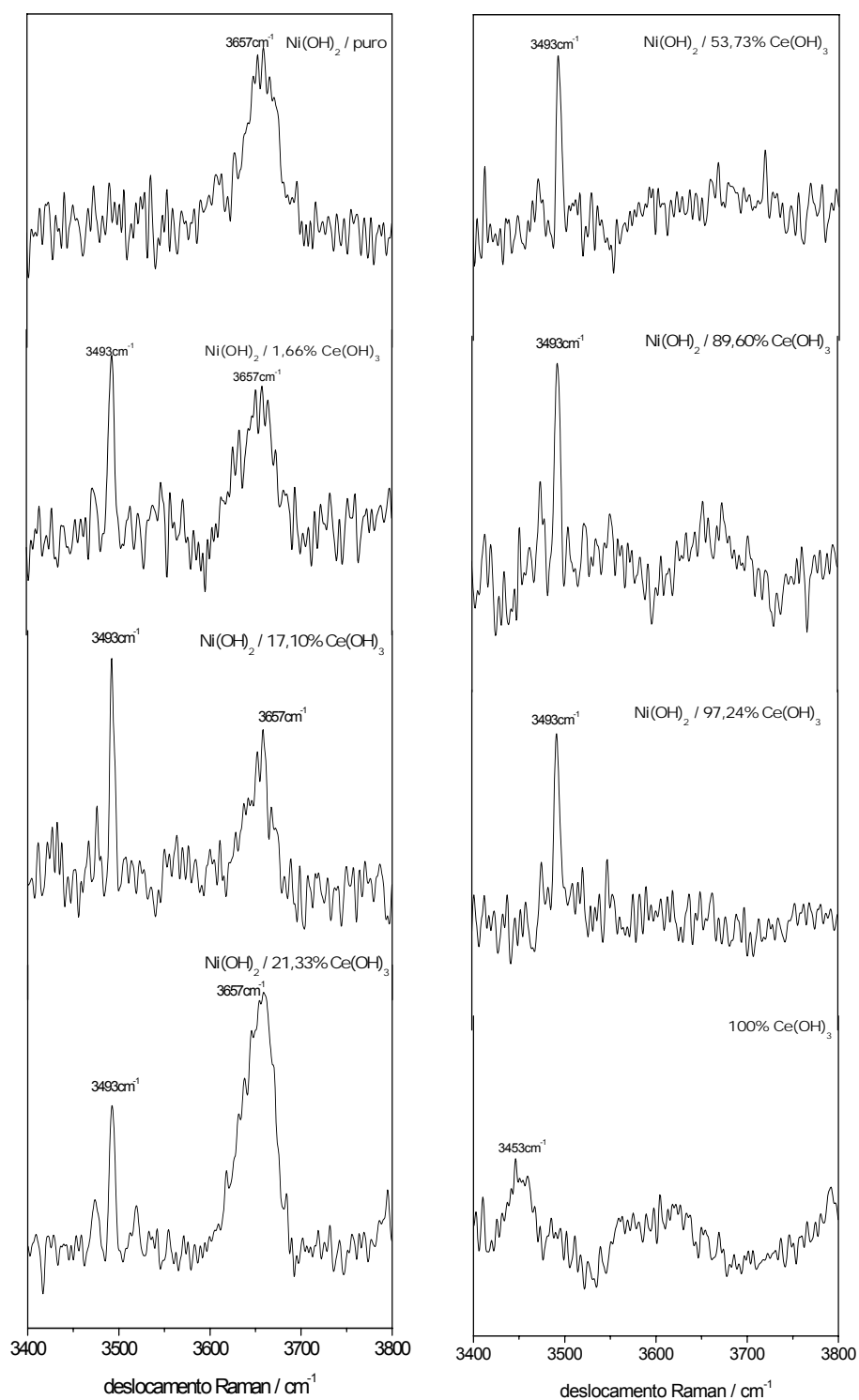


Figura 15: Espectros Raman obtidos para os pós das amostras de Ni(OH)_2 puro e com diferentes quantidades de cério a alto comprimento de onda

4.2.4 Termogravimetria

A figura 16 ilustra as curvas de TGA dos pós da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e com diferentes quantidades de aditivo, além do pó de Ce(OH)₃ puro.

Observando a curva de TGA para a amostra da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, podemos visualizar dois picos de perda de massa. Um em 56°C referente a remoção de moléculas de água adsorvidas e outro, em 383°C referente a remoção de moléculas de água intercaladas no retículo cristalino levando a formação do NiO, ou seja, na segunda perda de massa ocorre a desidratação do Ni(OH)₂. A presença dessas duas perdas de massa demonstra a presença da fase α do hidróxido de níquel na amostra pura, uma vez que a fase β apresenta apenas um pico de perda de massa o qual é atribuído ao processo de desidratação do Ni(OH)₂ conforme os resultados de Le Bihan e Figlarz¹³³.

Nota-se que as curvas de TGA das amostras da mistura α/β -Ni(OH)₂ contendo 1,66, 17,10, 21,33% do aditivo apresentam o mesmo perfil que o da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura. No entanto, nas amostras com 53,73, 89,60 e 97,24% em mol do aditivo, pode-se observar o aparecimento de um terceiro pico de perda de massa o qual é visualizado na amostra do Ce(OH)₃ pura. Segundo o trabalho de Hengbin et al¹³⁴, esse pico pode ser atribuído as moléculas de água que ficam ligadas por pontes de hidrogênio entre as camadas lamelares das amostras α/β -Ni(OH)₂ que apresentam átomos de cério ocupando alguns sítios de níquel na estrutura.

Aparentemente, a perda de massa observada nas análises termogravimétricas dos pós sintetizados neste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por IV, pois os resultados desta técnica mostram claramente a presença de água nas amostras da mistura α/β -Ni(OH)₂.

Podemos também verificar que nas amostras com 1,66, 17,10 e 21,33% em mol do aditivo da figura 16, há a formação de uma solução sólida porque estas amostras apresentam os mesmos resultados que a amostra de α/β -Ni(OH)₂ pura. A partir de 53,73% em mol do aditivo, uma terceira perda de massa já pode

ser visualizada como já descrito anteriormente e, podemos observar que a temperatura de perda de massa referente à remoção das moléculas de água intercaladas no retículo cristalino é menor que a temperatura dessa mesma perda para as amostras com quantidades de aditivo inferior a 53,73%.

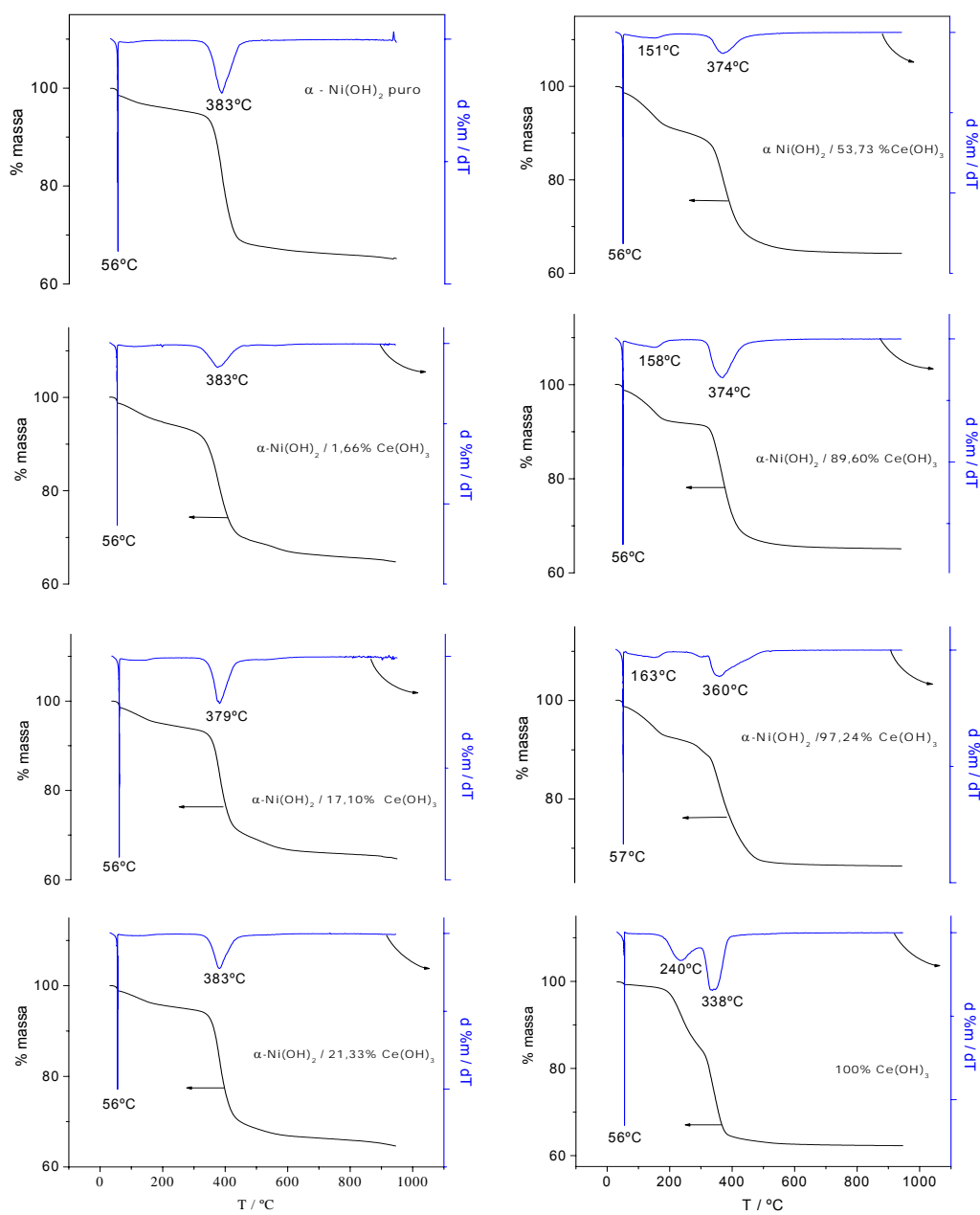


Figura 16: Termogramas dos pós de Ni(OH)₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo

Com os resultados de raio-x e termogravimetria foi possível identificar que a fase α do hidróxido de níquel está presente nas amostras sintetizadas, no entanto, foi necessário realizar análises de espectroscopia Raman e IV para poder confirmar a presença da fase β , pois só sua presença explicaria os picos bem definidos que aparecem na análise de difração de raio-x e também, o estreitamento da banda em alto comprimento de onda nas análises de espectroscopia Raman que são características da fase β .

A presença de cério no retículo cristalino do eletrodo de hidróxido de níquel modifica a estrutura do mesmo como se pode observar até agora, porém, iremos verificar se o aditivo também pode alterar as propriedades eletroquímica do material estudado.

4.3 Estudos eletroquímicos

4.3.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ)

Os resultados obtidos utilizando a microbalança eletroquímica a cristal de quartzo refere-se somente a fase α -Ni(OH)₂ eletrodepositada no eletrodo de ouro como descrito no item 3.3.1.

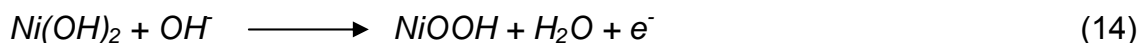
Foram realizados estudos no eletrodo de hidróxido de níquel puro e nos eletrodos contendo 17,10% e 21,33% em mol de Ce(OH)₃ para poder observar alguma mudança no comportamento eletroquímica quando o aditivo está presente.

As figuras que representam os resultados obtidos por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo ilustram os voltamogramas e a variação de frequência versus potencial dos filmes de α -Ni(OH)₂ puro e contendo diferentes quantidades do aditivo (Ce) em eletrólitos KOH 1.0mol.L⁻¹ e CsOH 1.0 mol.L⁻¹.

Na figura 17 estão os resultados obtidos dos filmes α -Ni(OH)₂ puro e com 17,10 e 21,33% em mol de Ce(OH)₃ respectivamente em eletrólito KOH 1.0 mol.L⁻¹.

Nota-se que nos três eletrodos os voltamogramas são similares. No entanto, quando observamos os resultados de massa obtidos simultaneamente com os experimentos eletroquímicos do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro, notamos que ocorre um aumento de massa (diminuição de frequência) durante o processo de oxidação com correspondente diminuição de massa (aumento da frequência) durante a redução a Ni²⁺. Lembrando que pela equação de Sauerbrey Δm e Δf são grandezas inversamente proporcionais.

Através desses resultados de massa, a reação que ocorre no eletrodo durante o processo de oxidação e redução não é tão simples como a reação clássica (14) encontrada na literatura¹³⁵ das baterias:



Nesta reação (14) espera-se que ocorra uma perda de massa durante a oxidação devido à saída de um próton. Então, podemos concluir que a reação que na verdade ocorre durante os processos de oxidação e redução do eletrodo de hidróxido de níquel é bem mais complexa que a reação 14.

Pelos resultados obtidos neste trabalho, a presença do aditivo nos filmes de α -Ni(OH)₂ não modifica esta propriedade, pois é visível que durante o processo de oxidação há um aumento de massa nos filmes indicando que a estrutura não é modificada, ela continua sendo aberta e hidratada. Segundo a literatura, quando a fase α -Ni(OH)₂ está presente durante a oxidação eletroquímica, observa-se um aumento de massa que pode ocorrer pela incorporação simultânea de cátions e até mesmo moléculas de água provenientes do eletrólito na estrutura, uma vez que a fase α do hidróxido de níquel é aberta e hidratada permitindo essa inserção.

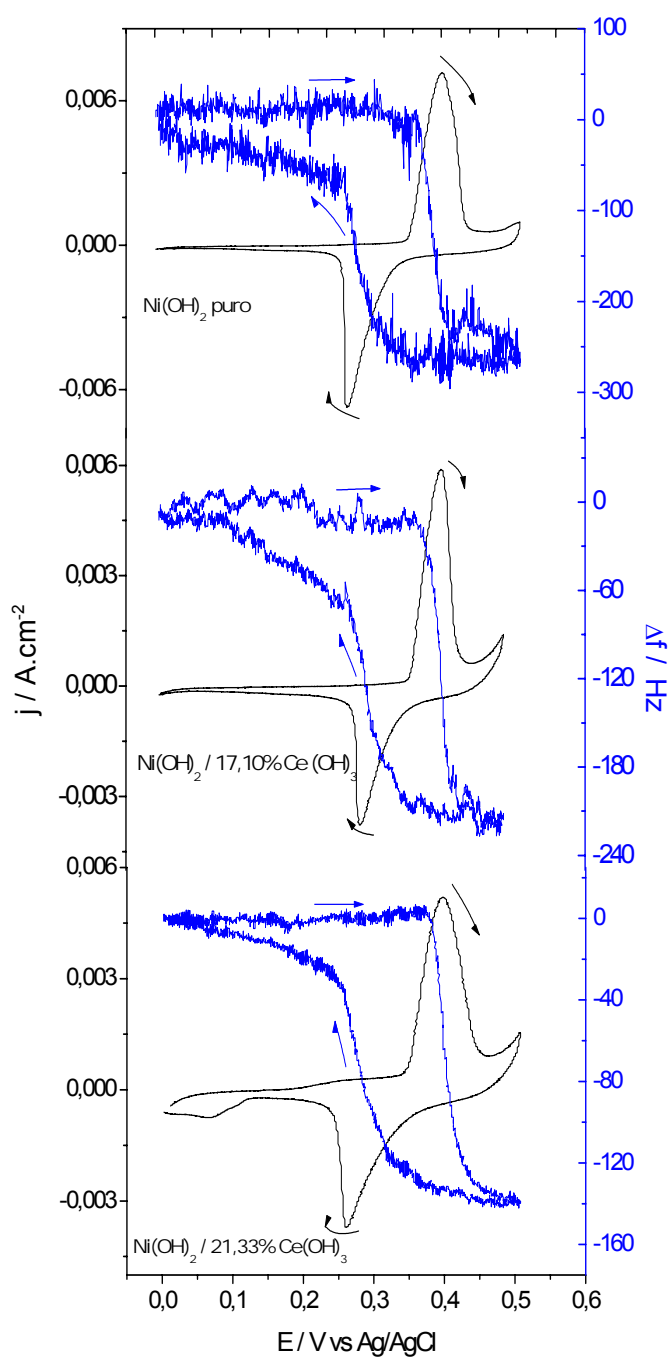


Figura 17: Perfis potenciodinâmicos de j/E e $\Delta f/E$ dos filmes de $Ni(OH)_2$ puro e com diferentes quantidades de aditivo em $KOH\ 1,0\ mol.L^{-1}$. Eletrodos de platina e $Ag/AgCl$ foram utilizados como contra e referência, respectivamente. $v = 10mV/s$

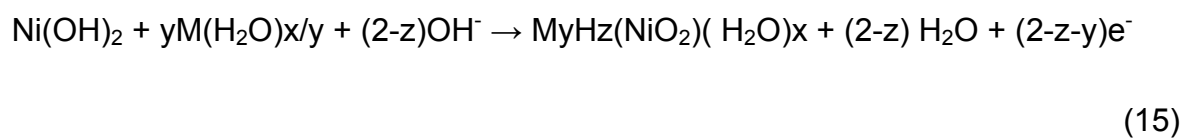
Mesmo sabendo por outros trabalhos que poderia ocorrer a inserção de cátions provenientes do eletrólito no filme de α -Ni(OH)₂, foram realizados estudos por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo dos filmes de α -Ni(OH)₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo utilizando CsOH como eletrólito para confirmar que realmente há a inserção do cátion e moléculas de água do eletrólito no filme.

A figura 18 mostra os perfis potenciodinâmicos de j / E e $\Delta f / E$ dos filmes de α -Ni(OH)₂ puro e com 17,10 e 21,33% em mol de aditivo (Ce) em CsOH 1,0 mol.L⁻¹.

O filme de α -Ni(OH)₂ puro em eletrólito CsOH 1.0 mol.L⁻¹ apresenta o mesmo comportamento que o filme em eletrólito KOH 1,0 mol.L⁻¹, isto é, aumento de massa durante a oxidação e perda de massa durante o processo de redução. No entanto, verifica-se que a variação de frequência foi aumentando a medida que a concentração de cério aumentava. Esse aumento na variação de frequência pode ser causado devido a incorporação do cério na estrutura uma vez que quando oxidado o α -Ni(OH)₂ passa a γ -Ni(OH)₂ o qual apresenta um espaço interlamelar maior. Essa variação de volume na estrutura pode facilitar a entrada de cátions maiores, fazendo-os com que participem do processo de compensação de carga global.

Tanto no caso do KOH como do CsOH, ocorre a saída de um próton durante o processo de oxidação. O aumento de frequência esperado não é observado nas figuras 17 e 18 porque a massa do próton é desprezível em relação a entrada do cátion proveniente do eletrólito, por isso é que essa perda de massa não é visualizada neste trabalho. Trabalhos que utilizam LiOH como eletrólito mostram uma pequena diminuição de massa no processo de oxidação para os filmes α -Ni(OH)₂, acompanhada de um posterior aumento de massa, ainda no processo de oxidação. Essa perda de um próton, neste caso, é visualizada pelo fato do cátion Li⁺ possuir menor massa molar que os cátions K⁺ e Cs⁺ fazendo com que a variação de massa decorrente dessa saída do próton não seja desprezível.

Segundo Rosolen et al¹³⁵, se a massa do cátion for calculada considerando a primeira camada de solvatação e a significativa diferença de número de hidratação entre os cátions, o aumento de massa observado com a MECQ é explicado, permitindo esboçar a reação (15) para a oxidação eletroquímica do Ni(OH)₂.



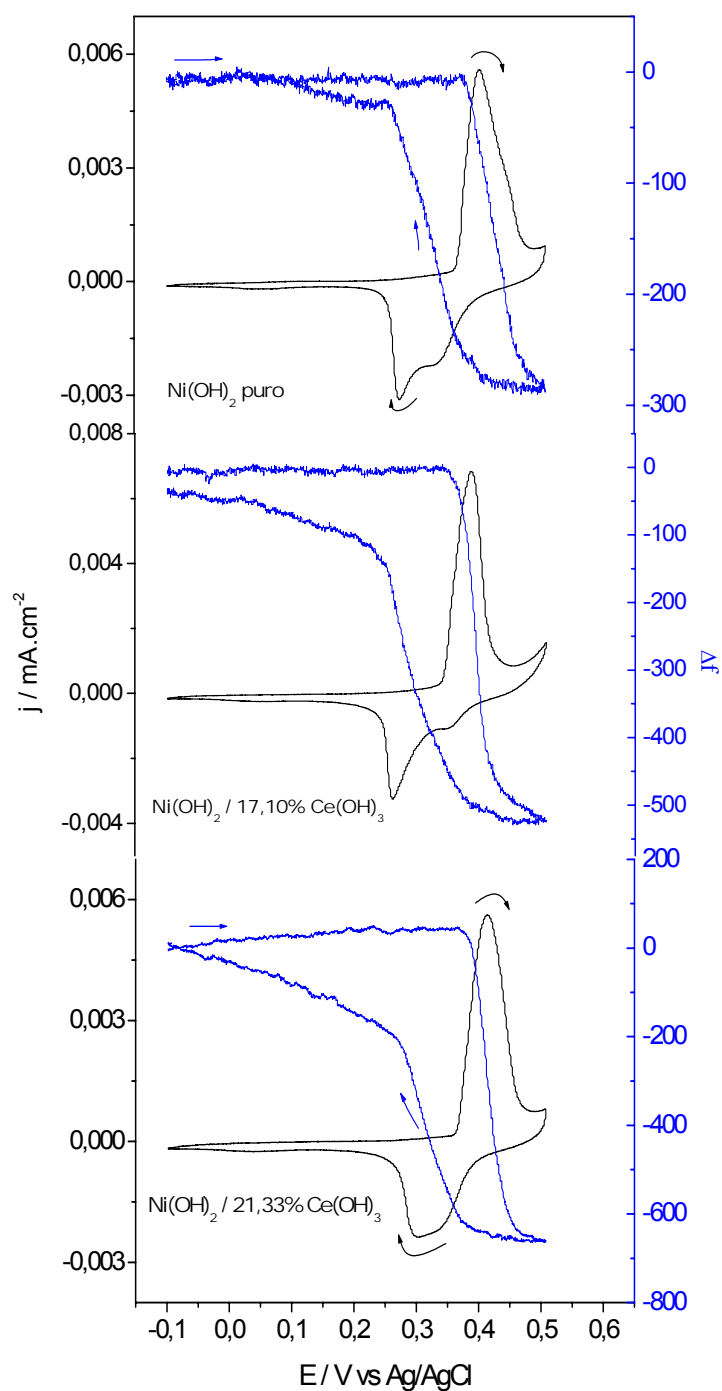


Figura 18: Perfis potenciodinâmicos de j/E e $\Delta f/E$ dos filmes de Ni(OH)₂ puro e com diferentes quantidades de aditivo em CsOH 1,0 mol.L⁻¹. Eletrodos de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra e referência, respectivamente. $v = 10\text{mV/s}$

Comparando os dois eletrólitos utilizados nesta técnica, KOH e CsOH, foi possível calcular a relação Δf /carga do eletrodo de hidróxido de níquel durante o processo de oxidação da fase α para a fase γ .

A figura 19 ilustra esquematicamente como a fase α do hidróxido de níquel é desordenada, fato este, que melhora a troca iônica proporcionando maior densidade de energia ao eletrodo.

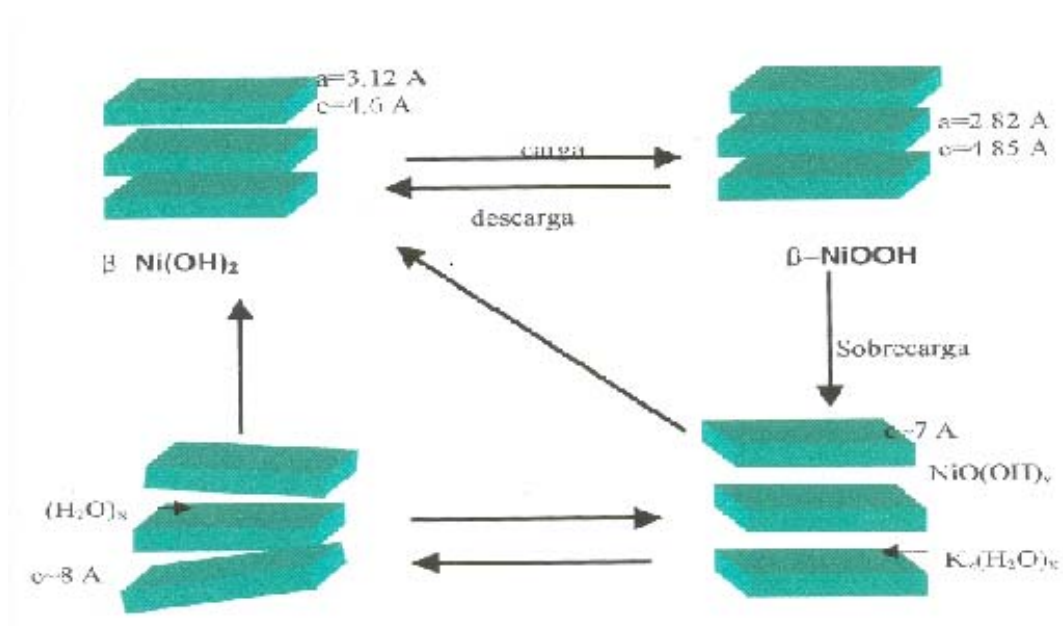


Figura 19: Esquema dos tipos de estruturas do Ni(OH)₂

Durante a oxidação da fase α para a fase γ há uma expansão de volume do eletrodo, com isso, ocorre a incorporação de moléculas de água e também dos cátions K^+ e Cs^+ . Na tabela 6 estão os resultados referente à relação Δf /carga para a oxidação do eletrodo modificado quando KOH e CsOH são utilizados como eletrólitos.

Tabela 5: Relação Δf /carga para a oxidação do eletrodo modificado

Eletrólitos	Eletrodo Ni(OH) ₂ puro (Hz /C.cm ⁻²)	Eletrodo Ni(OH) ₂ / 21,33 % mol Ce ³⁺ (Hz/C.cm ⁻²)
KOH	1.800	7.500
CsOH	7.100	14.300

Analisando os resultados obtidos quando KOH é utilizado como eletrólito, podemos observar que para o eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 21,33% em mol de Ce³⁺, a relação Δf /carga é quase quatro vezes maior quando comparado ao eletrodo α -Ni(OH)₂ puro. Isso pode ser explicado pelo fato de os íons cério estarem ocupando alguns sítios do níquel no retículo cristalino do hidróxido aumentando a distância interlamelar das placas, facilitando assim, a entrada do cátion no eletrodo. Contudo, quando analisamos os resultados com CsOH como eletrólito, observamos que a relação Δf /carga no eletrodo com 21,33% em mol do aditivo em relação ao mesmo eletrodo, porém, com KOH como eletrólito, é quase o dobro. Essa diferença está na incorporação do cátion Cs⁺ no eletrodo, o qual possui massa molar bem superior em relação ao cátion K⁺.

4.3.2 Ciclagens Sucessivas

As figuras 20, 21 e 22 mostram os resultados obtidos do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro e dos eletrodos contendo 17,10 e 21,33% em mol de Ce(OH)₃ após serem ciclados 120 vezes.

Esse estudo foi realizado para observar como os eletrodos contendo diferentes quantidades de aditivo iria se comportar ao longo de 120 ciclos em relação ao eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro.

A figura 20 ilustra os voltamogramas do eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro e dos eletrodos com diferentes quantidades de aditivo após 120 ciclos. Nota-se pela figura 20 que quando o eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro é submetido a várias ciclagens, o pico de oxidação começa a se deslocar para valores mais positivos. Esse resultado já era esperado porque após prolongados ciclos de oxidação/redução, tipicamente ocorre a transformação do par α -Ni(OH)₂ / γ -NiOOH para β -Ni(OH)₂ / β -NiOOH, diminuindo a capacidade de carga uma vez que a fase β possui uma maior ordenação cristalina prejudicando os processos de troca iônica, além da natural conversão da fase α -Ni(OH)₂ a β -Ni(OH)₂ em meio alcalino. Os eletrodos de α -Ni(OH)₂ contendo diferentes quantidades do aditivo, também apresentaram o mesmo comportamento que o eletrodo de α -Ni(OH)₂ puro, porém, a figura 21 mostra claramente como o pico de oxidação se desloca para valores mais positivos.

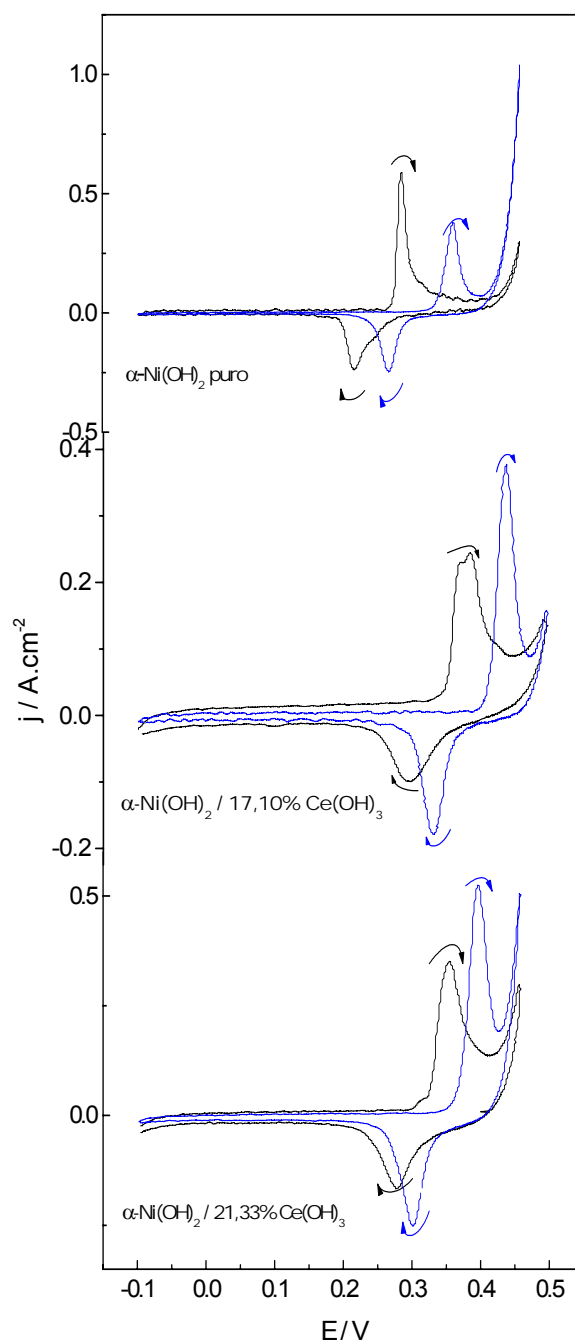


Figura 20: Perfis potenciodinâmicos de $j \times E$ dos eletrodos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro e dos eletrodos contendo diferentes quantidades de aditivo em $\text{KOH } 6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eletrodos de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra e referência respectivamente. $v = 10 \text{ mV/s}$

O pico de oxidação dos eletrodos estudados se deslocam para valores de potenciais mais positivos à medida que o número de ciclos aumenta como mostra a figura 21, no entanto, a presença do aditivo retarda um pouco esse deslocamento.

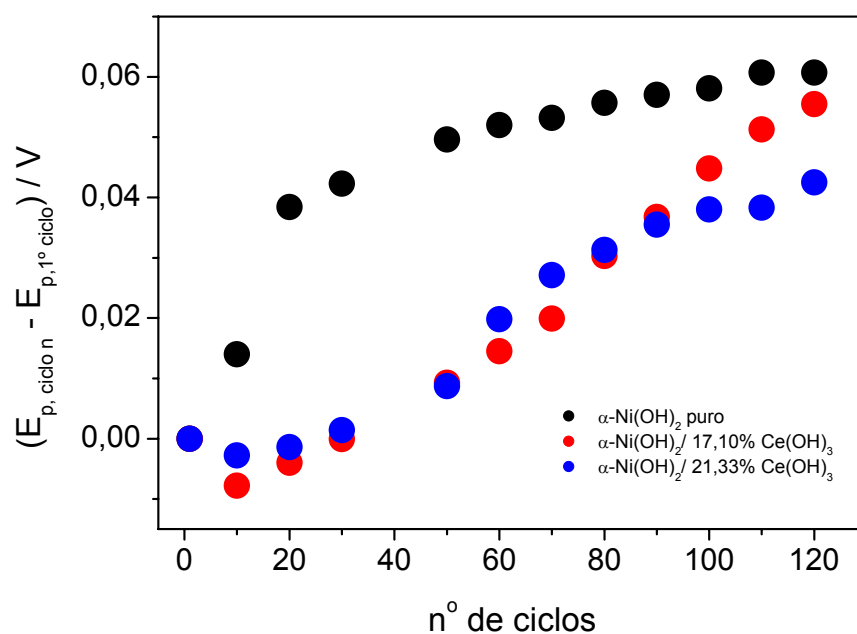


Figura 21: $(E_{p, \text{ciclo } n} - E_{p, 1^{\circ} \text{ ciclo}}) / n^{\circ}$ ciclos após 120 ciclagens

Como já foi mencionado anteriormente, é comum que após vários ciclos de oxidação/redução, ocorra a transformação do par redox α -Ni(OH)₂ / γ -NiOOH para o par β -Ni(OH)₂ / β -NiOOH. No entanto, o principal objetivo deste trabalho é estabilizar a fase α do hidróxido de níquel uma vez que esta fase possui uma estrutura desordenada a qual é responsável pela melhora nos processos de troca iônica (maior capacidade de carga).

Observando a figura 22, podemos observar o decaimento da carga nos eletrodos de α -Ni(OH)₂ puro e nos eletrodos contendo diferentes quantidades do aditivo após 120 ciclos. O resultado obtido para o eletrodo de α -Ni(OH)₂ com 21,33% do aditivo foi muito satisfatório, pois com essa concentração do aditivo no eletrodo, foi possível estabilizar a fase α do hidróxido de níquel impedindo a transformação para a fase β . Isso, a própria figura 22 ilustra, pois nos eletrodos de α -Ni(OH)₂ puro e α -Ni(OH)₂ com 17,10% em mol do aditivo, a carga vai decaindo conforme o número de ciclos aumenta indicando a transformação da fase α em β , enquanto que no eletrodo com 21,33% em mol de hidróxido de cério a carga se mantém constante por muitos ciclos antes de começar a decair em relação aos outros eletrodos analisados.

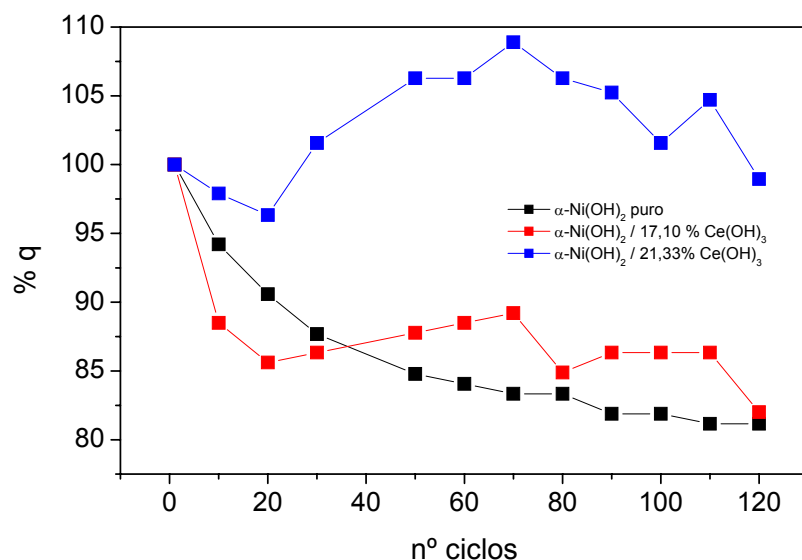


Figura 22: Decaimento da carga ao longo de 120 ciclos

4.3.3 Estudo eletroquímico do eletrodo em pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ sintetizada

Esse estudo foi realizado com o eletrodo do pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura, com os eletrodos dos pós das misturas α/β -Ni(OH)₂ com diferentes quantidades de hidróxido de cério e com o eletrodo de hidróxido de cério puro para observar as diferenças eletroquímicas entre eles.

No caso do eletrodo constituído somente por hidróxido de cério, não foi possível observar a carga uma vez que o cério não apresenta eletroatividade na faixa de potencial do hidróxido de níquel (0 a 0,53V).

Pelos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades (10,5 e 1mV/s) do eletrodo da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e dos eletrodos com diferentes quantidades de hidróxido de cério, foi possível verificar a proximidade dos picos de potenciais das reações Ni(OH)₂/NiOOH e OH⁻/O₂. Como já sabemos, essa proximidade pode

afetar o desempenho do eletrodo, pois uma parte da corrente é utilizada para produzir a reação de desprendimento de oxigênio e a outra para oxidar o Ni(OH)_2 .

A figura 23 ilustra os voltamogramas do eletrodo constituído do pó da mistura $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ pura e dos eletrodos apresentando 1,66 e 21,33% em mol do aditivo. Podemos observar que para o eletrodo com 21,33% do aditivo, os picos de potenciais estão muito próximos. Isso pode causar uma perda de carga em relação ao eletrodo puro e também ao eletrodo com 1,66% do aditivo. Muitos estudos já foram realizados com outros aditivos para solucionar esse problema que o hidróxido de níquel apresenta. Um aditivo muito utilizado para separar esses dois picos é o cobalto, pois este é capaz de deslocar para potenciais menos positivos o pico de oxidação do níquel melhorando assim, o desempenho do eletrodo¹³⁶.

Também foram obtidos voltamogramas dos eletrodos contendo 53,73, 89,60 e 97,24% em mol do aditivo, no entanto, esses resultados não são mostrados neste trabalho devido não apresentarem um resultado significativo, pois como a concentração do hidróxido cério é maior que a concentração do hidróxido de níquel, o eletrodo perde notavelmente sua capacidade de carga visto o cério não ser eletroativo na faixa de potencial do hidróxido de níquel.

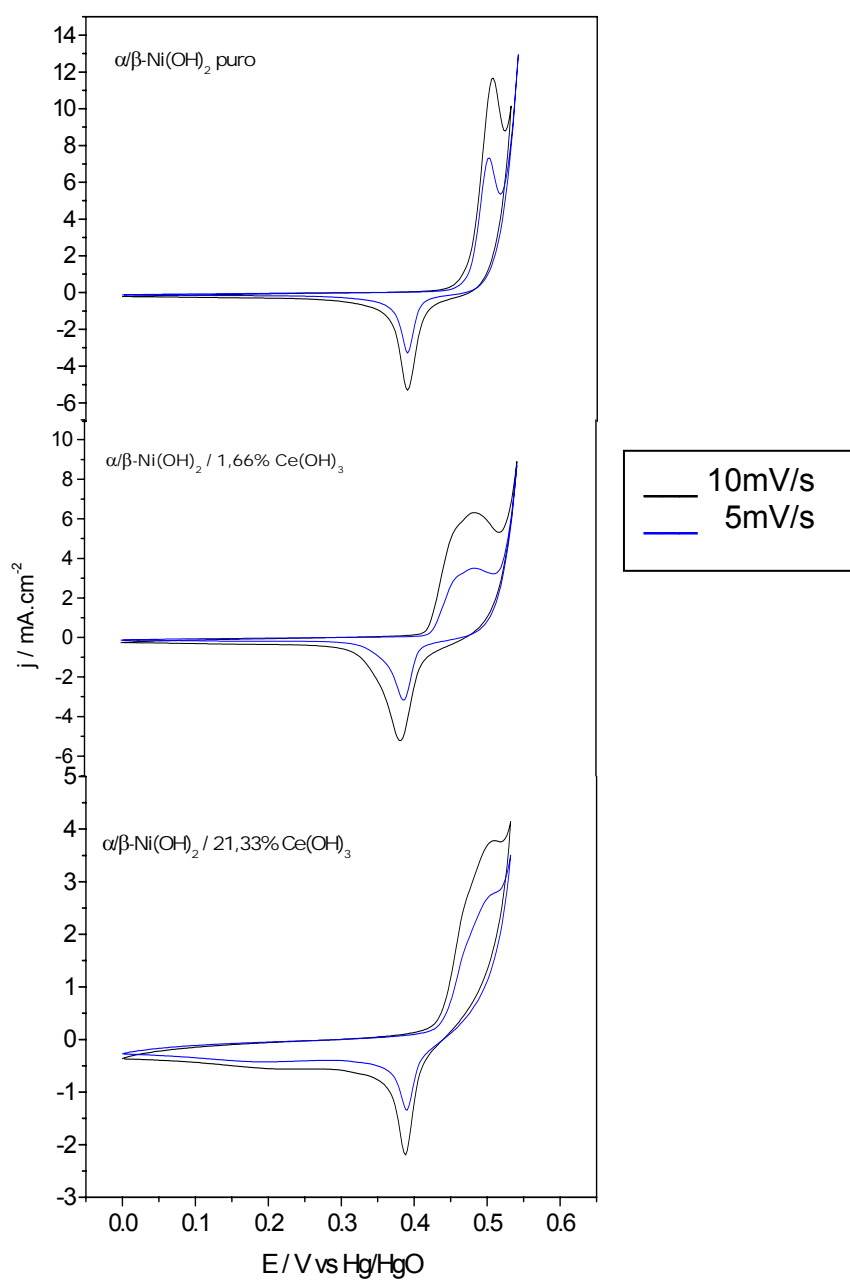


Figura 23: Voltamogramas do eletrodo da mistura $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ pura e dos eletrodos com 1,66 e 21,33% em mol do aditivo em $\text{KOH } 6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eletrodos de platina e Hg/HgO foram utilizados como contra e referência respectivamente.

A partir dos voltamogramas obtidos, calculou-se a carga de cada eletrodo estudado. A tabela 7 mostra os resultados obtidos para a carga.

Tabela 6: Resultados da carga do eletrodo de Ni(OH)₂ puro e dos eletrodos de Ni(OH)₂ com diferentes quantidades de cério.

% em mol de Ce(OH) ₃	Carga 10mV	Carga 5mV	Carga 1mV
0	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-2}$	$2,37 \times 10^{-2}$
1,33	$2,60 \times 10^{-2}$	$2,65 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-2}$
17,10	$9,27 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-2}$
21,33	$9,96 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$

Analisando a tabela 7 e observando os voltamogramas, notamos que os eletrodos que apresentam os picos de potenciais das reações Ni(OH)₂/NiOOH e OH/O₂ mais separados, apresentam maior carga. Esse resultado é coerente uma vez que a maior parte da corrente é utilizada para oxidar o Ni(OH)₂. No eletrodo contendo 17,10 e 21,33% do aditivo, os picos de potenciais se tornam muito próximos e, por isso, podemos observar a diminuição da carga nesses eletrodos conforme os resultados da tabela 7 porque uma parte da corrente é utilizada para produzir a reação de desprendimento de oxigênio além da reação de oxidação do Ni(OH)₂.

5. CONCLUSÃO

Muitos estudos já foram realizados para estabilizar o α -Ni(OH)₂ em meio alcalino, substituindo parcialmente o Ni por Co, Fe, Al, Cd, Zn no hidróxido de níquel. Neste trabalho utilizamos o Ce visando a incorporação de cátions trivalentes no hidróxido para assim, levar a uma estabilização do α -Ni(OH)₂ pela presença de uma carga positiva em excesso fazendo com que ânions fossem inseridos entre as camadas do hidróxido para compensar a carga através de interações eletrostáticas levando a um sistema diferenciado. Nas análises de espectroscopia no infravermelho e Raman foi possível observarmos possíveis diferenças estruturais causadas pela presença do cério na estrutura, principalmente, no IV, na região de 1376-1635cm⁻¹.

Os picos de raio-x da fase α obtidos neste trabalho são bem definidos devido uma pequena presença da fase β proveniente do próprio método utilizado para a síntese da fase α .

Nos estudos realizados utilizando a Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo, verificou-se que tanto no eletrodo de hidróxido de níquel puro quanto nos eletrodos com 17,10 e 21,33% em mol do aditivo, houve a incorporação de cátions proveniente do eletrólito nos eletrodos conforme a literatura sobre esse assunto. No caso do CsOH utilizado como eletrólito, o resultado foi bem mais nítido que o do KOH devido o cátion Cs⁺ possuir maior massa molar que o cátion K⁺.

Nos estudos de ciclagens sucessivas, concluímos que a fase α -Ni(OH)₂ é estabilizada quando há 21,33% em mol do aditivo uma vez que este eletrodo mantém sua capacidade de carga ao longo de 90 ciclos de oxidação/redução em relação ao eletrodo α -Ni(OH)₂ puro e α -Ni(OH)₂ / 17,10% mol do aditivo.

Para o estudo dos eletrodos constituídos pelo pó da mistura α/β -Ni(OH)₂ pura e da mistura com diferentes quantidades de aditivo, os eletrodos constituídos por 53,73, 89,60 e 97,24% em mol do aditivo não apresentaram resultados relevantes devido a alta substituição de íons cério por íons níquel diminuindo a

eletroatividade do eletrodo. Isso indica que existe uma determinada concentração de íons Ce^{+} para que o eletrodo obtenha seu maior desempenho. Em relação aos eletrodo da mistura $\alpha/\beta-Ni(OH)_2$ pura e da mistura com 1,33, 17,10 e 21,33% mol de Ce^{3+} é preciso que outro aditivo seja adicionado ao eletrodo para que os picos de potenciais das reações $Ni(OH)_2/NiOOH$ e OH^-/O_2 não fiquem tão próximos a ponto de afetar a capacidade de carga do eletrodo.

6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Politi, E.; *Química curso completo*, Ed. Moderna, **1992**, 338.
 - ² Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de química*, Bookman, **2001**.
 - ³ <http://www.geocities.com/bioelectrochemistry/leclanche.htm> 20/05/2005.
 - ⁴ Bocchi, N.; Ferracin, L.C.; Biaggio, S., *Quim. Nova na escola*,11, **2000**, 3.
 - ⁵ Wu, M.S.; Huang, Y.; Wang, Y.Y.; Wan, C.C.; *Electrochim. Acta*, 44, **1999**, 4007.
 - ⁶ Linden, D.; *Handbook of Batteries*. New York: Mc GrawHill, Inc, **1995**
 - ⁷ Zhan, F.; Jiang, L.J.; Wu, B.R.; Xia, Z.H.; Wei, X.Y.; Qi, G.R.; *J. Alloy. Compd.*; 293-295, **1999**, 804.
 - ⁸ Gu, W.B.; Wang, C.Y.; Liaw, B.Y.; *J. Power Sources*, 75, **1998**, 151.
 - ⁹ Gifford, P.; Adams, J.; Corrigan, D.; Venkatesan, S.; *J. Power Sources*, 80, **1999**, 157.
 - ¹⁰ Ratnakumar, B.V.; Wethan, C.; Bowman, R.C. Jr.; Hightowe, A.; Fultz, B.; *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 2578.
 - ¹¹ Ambrosio, R.C.; Ticianelli, E.A; *Quim. Nova*, 24, **2001**, 243.
 - ¹² Zhou, Z.Q.; Lin, G.W.; Zhan, J.L.; Ge, J.S.; Shen, J.R.; *J. Alloy. Compd*, 293-295, **1999**, 795.
 - ¹³ Barbosa, J.F.; Araújo, G.N.F.; Gomes, A; Monografia “*Estudo sobre o impacto de baterias de telefone celular no meio ambiente*”, turma 2, **1999**
 - ¹⁴ Gu, W.A.; Wang, C.Y.; Li, S.M.; Geng, M.M.; Liaw, B.Y.; *Electrochim. Acta*, 44, **1999**, 4525.
 - ¹⁵ Sood, A.K.; *J. Appl. Electrochem.* 16, **1986**, 274.
 - ¹⁶ Natarajan, C.; Ohkubo, C.; Nogani,G.; *Solid. State Ion.*, 86-88, **1996**, 949.
 - ¹⁷ Wang, X.; Luo, H.; Parkhutik, P.V.; Millan, A.; Matveeva, E.; *J. Power Sources*, 115, **2003**, 153.
 - ¹⁸ Mavis, B.; Akinc, M.; *J. Power Sources*, 134, **2004**, 308.
-

-
- ¹⁹ Rajamathi, M.; Kamath, P.V.; Seshadri, R.; *Materials Research Bulletin*, 35, **2000**, 271.
- ²⁰ Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J.F.; Delmas, C.; Braconnier, J.J.; Figlarz, M.; Fievet, F.; *J. Power Sources*, 8, **1982**, 229.
- ²¹ Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, A.J.; *Electrochim. Acta*, 11, **1966**, 107.
- ²² Tuome, D.; *J. Electrochem. Soc.*, 1, **1965**, 112.
- ²³ Falk, S.U.; *J. Electrochem. Soc.*, 107, **1960**, 661.
- ²⁴ Bernard, R.; Crickmore, G.T.; Lee, J.A.; Tye, F.K.; *J. Appl. Electrochem.*, 10, **1980**, 61.
- ²⁵ Uflyand, N.Yu.; Novakovskii, A.M.; Rozentsveig, S.A.; *Elektrokhimiya*, 3, **1967**, 537.
- ²⁶ Briggs, G.W.D.; Dehmelt, W.F.K.; Witte, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1, **1969**, 366.
- ²⁷ Delmas, C.; Tessier, C.; *J. Mater. Chem.*, 7, **1997**, 1439.
- ²⁸ Bernard, M.C.; Cortez, R.; Keddou, M.; Takenouti, H.; Bernard, P.; Senyarrick, S.; *J. Power Sources*, 63, **1996**, 247.
- ²⁹ Kober, F. P.; *J. Electrochem. Soc.*, 112, **1965**, 1064.
- ³⁰ Kober, F.P.; *J. Electrochem. Soc.*, 114, **1967**, 215.
- ³¹ Shamina, I.S.; Maladin, O.G.; Rakhovskaya, S.M.; Sagoyan, L.N.; *Elektrokhimiya*, 4, **1968**, 590.
- ³² Maladin, O.G.; Rakhovskaya, S.M.; Yasev, A.V.; Yereshchagina, L.A.; Suchkova, G.V.; *Elektrokhimiya*, 16, **1980**, 1041.
- ³³ Aia, M.A.; *J. Electrochem. Soc.*, 114, **1967**, 418.
- ³⁴ Volynskii, V.A.; Chernykh, Yu.N.; *Elektrokhimiya*, 12, **1976**, 979.
- ³⁵ Volynskii, V.A.; Chernykh, Yu.N.; *Elektrokhimiya*, 12, **1976**, 1117.
- ³⁶ Volynskii, V.A.; Chernykh, Yu.N.; *Elektrokhimiya*, 13, **1977**, 1070.
- ³⁷ Mani, B.; Neufville, J.P.; *Mater. Res. Bull.*, 19, **1984**, 377.
- ³⁸ Richardson, J.T.; *J. Phys. Chem.*, 67, **1993**, 1377.
-

-
- ³⁹ Labat, J.; *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 9, **1964**, 399.
- ⁴⁰ Pacault, A.; Labat, J.; *Compt. Rend.*, 258, **1964**, 5421.
- ⁴¹ Chernykn, Yu. N.; Yakovleva, A.A.; *Elektrokhimiya*, 7, **1971**, 530.
- ⁴² Hoper, M.A.; Ord, S.L.; *J. Electrochem. Soc.*, 120, **1973**, 183.
- ⁴³ Paik, W.; Szklarska-Smialowska, Z.; *Surf. Sci.*, 96, **1980**, 401.
- ⁴⁴ Cornilsen, B.V.; Karjala, P.J.; Loyselle, P.L.; *J. Power Sources*, 22, **1988**, 351.
- ⁴⁵ Desilvestro, J.; Corrigan, D.A.; Weaver, M.J.; *J. Electrochem. Soc.*, 135, **1988**, 885.
- ⁴⁶ Bernard, M.C.; Bernard, P.; Keddan, M. Senyarick, S.; Takeuti, H.; *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 91.
- ⁴⁷ Pandaya, K.I.; O'Grady, W.E.; Corrigan, D.A.; McBreen, J.; Hoffman, W.; *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 21.
- ⁴⁸ McBreen, J.; O'Grady, W.E.; Pandya, K.I.; Hoffman, R.W.; Sayers, D.E.; *Langmuir*, 3, **1987**, 428.
- ⁴⁹ Nazri, G.; Corrigan, D.A.; Maheswari, S.P.; *Langmuir*, 5, **1989**, 17.
- ⁵⁰ Süvegh, K.; Horányi, T.S.; Véryes, A.; *Condens. Matter Phys.*, 1, **1989**, 85.
- ⁵¹ MacBreen, J.; O'Grady, W.E.; Tourillon, G.; Dartyge, E.; Fonteaine, A.; Pandya, K.I.; *J. Phys. Chem.*, 93, **1989**, 6308.
- ⁵² Larramona, G.; Gutierrez, C.; *J. Electrochem. Soc.*, 137, **1990**, 428.
- ⁵³ Lev, O.; Fu-Ren Fan.; Bard, A.J.; *J. Electrochem. Soc.*, 135, **1988**, 783.
- ⁵⁴ Rybalka, K.V.; Beketaeva, L.A.; *Elektrokhimiya*, 23, **1987**, 419.
- ⁵⁵ Barton, R.T.; Hughes, M.; Karunathilaka, S.A.G.R.; Hampson, N.A.; *J. Appl. Electrochem.*, 15, **1985**, 399.
- ⁵⁶ Lafage, B.; Comtat, M.; Routie, R.; *J. Appl. Electrochem.*, 18, **1988**, 859.
- ⁵⁷ Lun'kov, A.E.; Milovanov, S.E.; Oleinikova, D.; *Elektrokhimiya*, 24, **1988**, 1483.
- ⁵⁸ Murugesamoorthi, K.A.; Srinivasan, S.; Appleby, A.J.; *J. Appl. Electrochem.*, 21, **1991**, 95.
-

-
- ⁵⁹ Bhakta, S.D.; Macdonald, D.D.; Pound, B.G.; Urquidi-Macdonal, M.; *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1353.
- ⁶⁰ Macdonald, D.D.; Urquidi-Macdonald, M.; Bhakta, S.D.; Pound, B.G.; *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1359.
- ⁶¹ Macdonald, D.D.; Pound, B.G.; Lenhart, S.J.; *J. Power Sources*, 29, **1990**, 477.
- ⁶² Bernard, M.V.; Bernard, P.; Keddani, M.; Senyari, S.; Takenout, H.; *Electrochim. Acta*, 4, **1996**, 91.
- ⁶³ Sac-Epée, N.; Palacin,; Delahaye-Vidal, A.; Chabre, Y.; Tarascon, J-M.; *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 1434.
- ⁶⁴ Rajamathi, M.; Kamath, V.; Seshadri, R.; *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 503.
- ⁶⁵ Delahaye-Vidal, A.; Beaudoin, B.; Figlarz, M.; *React. Solid.*, 2, **1986**, 223
- ⁶⁶ Barnard, R.; Randell, C.F.; *J Power Sources*, 9, **1983**, 185.
- ⁶⁷ Gifford, P.; Adams, J.; Corrigan, D.; Venkatesan, S.; *J. Power Sources*, 80, **1999**, 157.
- ⁶⁸ McEwen, R.S.; *J. Phys. Chem*, 75, **1971**, 1782.
- ⁶⁹ Freitas, M.B.J.G.; *J. Power Sources*, 93, **2001**, 163.
- ⁷⁰ Torresi, R.M.; Vázquez, M.V.; Gorenstein, A.; Córdoba de Torresi, S.I.; *Thin Solid Films*, 229, **1993**, 180.
- ⁷¹ Briggs, G.W.D.; Wynne-Jones, W.F.K.; *Electrochim. Acta*, 7, **1962**, 241-249.
- ⁷² Harivel, J.P.; Morignat, P.; Labat, J.; Laurent, *5th International Power Sources Symposium*, Brighton, Sept. **1966**.
- ⁷³ Ezhov, B.B.; Malandin, O.G.; *Electrochem. Technol.*, 138, **1991**, 885.
- ⁷⁴ Faure, C.; *University Bordeaux I*, **1990**.
- ⁷⁵ Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F.; *J. Power Sources*, 87, **2000**, 125.
- ⁷⁶ Biscoe, J.; Warren, B.E.; *J. Appl. Phys.*, 13, **1942**, 364.
- ⁷⁷ Delahaye-Vidal, A.; Figlarz, M.; *J. Appl. Electrochem.*, 17, **1987**, 589.
- ⁷⁸ LeBihan, S.; Guenot, J.; Figlarz, M.; *C. R. Acad. Sci.*, 270, **1970**, 2131.
-

-
- ⁷⁹ Genin, P.; Delahaye-Vidal, A.; Portemer, F.; Tekcia-Elhsissen, K.; Figlarz, M.F.; *Eur. J. Sol. State Inor.*, 28, **1991**, 505.
- ⁸⁰ Briggs, G.W.D.; Wynne-Jones, W.F.K.; *Electrochim. Acta*, 7, **1962**, 241.
- ⁸¹ Barnard, R.; Randell, C.F.; *J. Power Sources*, 9, **1983**, 185.
- ⁸² O'Grady, W.E.; Pandya, K.I.; Swider, K.E.; Corrigan, D.A.; *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 1613.
- ⁸³ McBreen, J.; White, R.E.; Bockris, J.O'M.; Conway, B.E. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, 21, Plenum Press, New York, **1990**.
- ⁸⁴ Glemser, O.; Einerhand, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 261, 26, 43, **1950**
- ⁸⁵ Tuomi, D.; *J. Electrochem. Soc.*, 112, **1965**, 1
- ⁸⁶ Bode, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 73, 553, **1961**
- ⁸⁷ Fievet, F.; Fliglarz, M.; *J. Catal.*, 39, **1975**, 350
- ⁸⁸ Faure, C.; Delmas, C.; Fouassier, M.; *J. Power Sources*, 35, **1991**, 279
- ⁸⁹ Kamath, P.V.; Dixit, M.; Indira, L.; Shukla, A.K.; Kumar, V.G.; Munichandraiah, N.; *J. Electrochem. Soc.*, 141, **1994**, 2956
- ⁹⁰ Audemer, A.; Randell, C.F.; Tye, F.L.; *J. Appl. Electrochem.*, 10, **1980**, 127
- ⁹¹ Wang, C.Y.; Zhong, S.; Konstantinov, K.; Walter, G.; Liu, H.K.; *Solid State Ionics*. 148, **2002**, 503.
- ⁹² Provazi, K.; Giz, M.J.; Dall'Antonia, L.H.; Torresi, S.I.C.; *J. Power Sources*, 102, **2001**, 224.
- ⁹³ Singh., D.; *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 116.
- ⁹⁴ Kowal, A.; Niewiara, R.; Peronezynek, B.; Haber, J.; *Langmuir*, 12, **1996**, 2332.
- ⁹⁵ Bing, L.; Huatang, Y.; Yunshi, Z.; Zuoxiang, Z.; Deying, S.; *J. Power Sources*, 79, **1999**, 275.
- ⁹⁶ Corrigan, D.A.; Knifgt, S.L.; *J. Electrochem. Soc.*, 136, **1989**, 613.
- ⁹⁷ Armstrong, R.D.; Charles, E.A.; *J. Power Sources*, 25, **1989**, 89.
- ⁹⁸ Faure, C.; Delams, C.; Fouassier, M.; Willmann, P.; *J. Power Sources*, 35, **1991**, 263.
-

-
- ⁹⁹ Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C.; *J. Power Sources*, 45, **1993**, 281.
- ¹⁰⁰ Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C.; *J. Electrochem. Soc.*, 141, **1994**, 713.
- ¹⁰¹ Demourgues-Guerlou, L.; Fournes, C.; Delmas, C.; *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 3083.
- ¹⁰² Axmann, P.; Glemser, O; *J. Alloys Compounds*, 246, **1997**, 232.
- ¹⁰³ Demourgues-Guerlou, L.; Denage, C.; Delmas, C.; *J. Power Sources*, 52, **1994**, 269.
- ¹⁰⁴ Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C.; *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 561.
- ¹⁰⁵ Indira, L.; Dixit, M.; Kamath, P.V.; *J. Power Sources*, 52, **1994**, 93.
- ¹⁰⁶ Kamath, P.V.; Dixit, M.; Indira, L.; *J. Electrochem. Soc.*, 141, **1994**, 2956.
- ¹⁰⁷ Ganesh Kumar, V.; Munichandraiah, N.; Kamath, P.V.; *J. Power Sources*, 56, **1995**, 111.
- ¹⁰⁸ Liu, B.; Wang, X.Y.; Yuan, H.T.; Zhang, Y.S.; Song, D.Y.; Zhou, Z.X.; *J. Appl. Electrochem.*, 29, **1999**, 855.
- ¹⁰⁹ Sugimoto, A.; Ishida, S.; Hanawa, K.; *J. Electrochem. Soc.*, 146, **1999**, 1251.
- ¹¹⁰ Dixit, M.; Jayashree, R.S.; Kamath, P.V.; Shukla, A.K.; Kumar, V.G.; Munichandraiah, N.; *Electrochem. Solid State Lett.*, 2, **1999**, 170
- ¹¹¹ Dai, J.; Li, S.D.Y.; Xiao, T.D.; Wang, D.M.; Reisner, D.E.; *J. Power Sources*, 89, **2000**, 40.
- ¹¹² Liu, B.; Zhang, Y.S.; Yuan, H.T.; Yang, H.B.; Yang, E.D.; *Int. J. Hydrogen Energ.*, 25, **2000**, 333.
- ¹¹³ Dixit, M.; Kamath, P.V.; Gopalakrishnan, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 146, **1999**, 76.
- ¹¹⁴ Falk, S.U.; Salkind, A.J.; *Alkaline Storage Batteries*, John Wiley & Sons, New York, **1969**.
- ¹¹⁵ Torresi, S.I.C.; Provazi, K.; Malta, M.; Torresi, R.M.; *J. Electrochem. Soc.*, 148, **2001**, 1179.
- ¹¹⁶ Zhao, Y.L.; Wang, J.M.; Chen, H.; Pan, T.; Zhang, J.Q.; Cao, C.N.; *Electrochim. Acta*, 50, **2004**, 91.
-

-
- ¹¹⁷ Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R.M.; *Quim. Nova*, 23, **2000**, 664.
- ¹¹⁸ Jones, J.L.; Meiore, J.P.; *Anal. Chem.*, 41, **1969**, 484.
- ¹¹⁹ Meiore, J.P.; Jones, J.L.; *Talanta*, 16, **1969**, 149.
- ¹²⁰ Mo, Y.; Hwang, E.; Scherson, D.A.; *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 37.
- ¹²¹ Kim, M.S.; Hwang, T.S.; Kim, K.B.; *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 1537.
- ¹²² Cheek, G.T.; O'Grady, W.E.; *J. Electroanal. Chem.*, 421, **1997**, 173.
- ¹²³ Kim, M.S.; Kim, K.B.; *J. Electrochem. Soc.*, 145, **1998**, 507.
- ¹²⁴ Sauerbrey, G.; *Z. Phys.* 155, **1959**, 206.
- ¹²⁵ Smekal, A.; *Naturwiss*, 11, **1923**, 873.
- ¹²⁶ Placzek, G.; *Handbuch der Radiologie VI*, 2, **1934**, 209.
- ¹²⁷ Porto, S.P.S.; Wood, D.L.; *J. Opt. Soc. Am.*, 52, **1962**, 251.
- ¹²⁸ Lide, D.R.; "Handbook of Chemistry and Physics", Editor-in-Chief, **1995**, 76th Edition.
- ¹²⁹ Wohlfahrt-Mehrens, M.; Oesten, R.; Wilde, P.; Huggins, R.A.; *Solid State Ionics*, 86-88, **1996**, 841.
- ¹³⁰ Xia, X.; Wei, Y.; *J. Inorg. Mater.*, 13, **1998**, 674.
- ¹³¹ KostECKI, R.; MacLarnon, F.; *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 485.
- ¹³² Johnston, G.; Graves, P.R.; *Appl. Spectrosc.*, 44, **1990**, 105.
- ¹³³ Le Bihan, S.; Figlarz, M.; *Thermochim. Acta*, 6, **1973**, 319.
- ¹³⁴ Hengbin, Z.; Hansan, L.; Xuejing, C.; Shujia, L.; Chiachung, S.; *Mater. Chem. Phys.*, 79, **2003**, 37.
- ¹³⁵ Rosolen, J.M.; Decker, F.; Decker, M.F.; Gorenstein, A.; Torresi, R.M.; Córdoba de Torresi, S.I.; *J. Electroanal. Chem.*, 354, **1993**, 273.
- ¹³⁶ Kuklinski, J.; Russel, P.G.; *J. Power Sources*, 76, **1998**, 11.
-

7. Currículo

CURRICULUM VITAE

Gislaine Maria Bragagnolo

gbragagnolo@ig.com.br / gbragagnolo@gmail.com

Data de nascimento: 04/02/1979, solteira

Rua Antonio Dorigon, 50 – São Pedro/SP

Formação Acadêmica

2003-2005: Mestrado em Físico Química no Instituto de Química-USP com trabalho intitulado: Estudo eletroquímico e estrutural do eletrodo de hidróxido de níquel modificado com cério para estabilização da fase α , sob orientação do Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi.

1999-2003: Bacharel com Atribuições tecnológicas pela Universidade Estadual de Londrina-UEL/PR.

Estágios e Monitorias

2005: Monitoria no projeto PAE no curso de Química Geral do curso de Geociências da USP.

2004: Monitoria no Projeto PAE no curso de Química Analítica Quantitativa do curso de Farmácia da USP.

2000-2003: Estagiária no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da UEL, trabalhando na pesquisa sobre o petróleo colombiano junto a PETROBRÁS.

1999: Estagiária no Laboratório de Bioquímica do Departamento de Farmácia Bioquímica da UEL, trabalhando na otimização de meios de cultivos para bactérias prejudiciais a cana de açúcar.

Bolsas Recebidas

- Bolsa de Mestrado: CNPq
- Bolsa de Estagiária: CNPq e PETROBRAS

Participação em Congressos e Reuniões Científicas

- XVI Semana de Química da Universidade Estadual de Londrina
Período: 24 a 27 de agosto de 1999 – Londrina/PR.
 - XVII Semana de Química da Universidade Estadual de Londrina
Período: 22 a 25 de agosto de 2000 – Londrina/PR.
 - XVIII Semana de Química da Universidade Estadual de Londrina
Período: 26 a 29 de novembro de 2002 – Londrina/PR
-

- VIII Encontro de Química da região sul
Período: 08 a 10 de novembro de 2000 – Santa Cruz do Sul/RS

 - IX Encontro de Química da região sul
Período: 07 a 09 de novembro de 2001 – Londrina/PR

 - XI EAIC – Encontro Anual de Iniciação Científica
Período: 1 a 4 de outubro de 2002 – Maringá/PR

 - X Encontro de Química da região sul
Período: 06 a 08 de novembro de 2002 – Joinville/SC

 - 28ª Reunião Anual de Química (Sociedade Brasileira de Química)
Período: 30/05 a 02/06 de 2005 – Poços de Caldas/MG
-