



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)

INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

ISABELLA FONSECA

**Síntese, caracterização e comportamento eletroquímico de um
hidróxido duplo lamelar baseado em níquel e alumínio como
material de eletrodo para sistemas de armazenamento de energia**

GOIÂNIA

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor

Isabella Fonseca

3. Título do trabalho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR BASEADO EM NÍQUEL E ALUMÍNIO COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.

Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 14/03/2022, às 08:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do



[Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por **ISABELLA FONSECA, Discente**, em 14/03/2022, às 14:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2720091** e o código CRC **D1C00921**.

ISABELLA FONSECA

**Síntese, caracterização e comportamento eletroquímico de um
hidróxido duplo lamelar baseado em níquel e alumínio como
material de eletrodo para sistemas de armazenamento de energia**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG) como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins

GOIÂNIA

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Fonseca, Isabella

Síntese, caracterização e comportamento eletroquímico de um
hidróxido duplo lamelar baseado em níquel e alumínio como material de
eletrodo para sistemas de armazenamento de energia [manuscrito] /
Isabella Fonseca. - 2022.

X, 80 f.: il.

Orientador: Prof. Paulo Roberto Martins.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2022.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. hidróxido duplo lamelar. 2. dispositivos eletroquímicos. 3.
armazenamento de energia. 4. eletroquímica. I. Martins, Paulo
Roberto, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 355 da sessão da Defesa de Mestrado de Isabella Fonseca, que confere o título de Mestra em Química, na área de concentração em Química.

Ao/s vinte e três de fevereiro de dois mil e vinte e dois, a partir da(s) 14h00m, por videoconferência, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado da discente Isabella Fonseca intitulada "SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR BASEADO EM NÍQUEL E ALUMÍNIO COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Prof. Dr. Paulo Roberto Martins (IQ - UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Dr. Josué Martins Gonçalves (IQ-USP) e Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (IQ - UFG). Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Paulo Roberto Martins, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) vinte e três de fevereiro de dois mil e vinte e dois.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior, em 23/02/2022, às 17:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Flávio Colmati Júnior, Professor do Magistério Superior, em 24/02/2022, às 09:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Josué Martins Gonçalves, Usuário Externo, em 24/02/2022, às 09:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orcao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2717759 e o código CRC 258C2DE7.

Referência: Processo nº 23070.002776/2022-50

SEI nº 2717759

*Em memória de meu pai Cláudio Mariani, da minha
avó Maria de Lourdes Lopes da Fonseca e do meu
eterno amor Lílica*

AGRADECIMENTOS

À Deus, o grande arquiteto do universo.

À minha mãe Mayre que sempre acreditou no meu potencial e que tudo é possível com muita garra e determinação. À ti serei eternamente grata pela minha vida e por todos os valores que aprendi com suas ações.

À minha tia Mara, tia Mercia, tio Neto, tia Marcilene e tio Carlos por todo apoio, conversas e conselhos. Minha imensa gratidão por tudo que já fizeram por mim e ainda fazem.

À minha companheira e namorada Stefanie que esteve comigo nos momentos que eu mais precisei, me trazendo calma para enfrentar todos os obstáculos com maior clareza. Serei eternamente grata por tudo.

À minha irmã Júlia e meu cunhado Caio pelas risadas e jogatinas, as quais me fizeram revigorar para encarar novas etapas.

À minha sogra Nanci, sua mãe Maria e seu pai José Eurides por toda a força e apoio, sempre acreditando em mim.

À Kira e a Maya pelo companheirismo nato e amor incondicional.

Aos meus amigos da graduação e pós graduação que levarei por toda a vida.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química por toda contribuição dada nos momentos em que mais precisei.

Ao professor Dr. Paulo Roberto Martins por ter me orientado e compartilhado muitos conhecimentos durante este período.

Ao LABMIC, Central Analítica do Instituto de Química – UFG e Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas – SP.

À CAPES e ao CNPQ pela contribuição financeira da bolsa.

À todos que me ajudaram, diretamente e indiretamente, durante a minha trajetória para o prosseguimento deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACÕES.....	I
LISTA DE SÍMBOLOS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Baterias.....	7
2.1.1 Classificação das baterias.....	8
2.1.2 Tipos de baterias secundárias.....	9
2.1.2.1 Bateria Chumbo/Ácido.....	9
2.1.2.2 Bateria de Níquel/Cádmio.....	10
2.1.2.3 Bateria Hidreto Metálico/Óxido de Níquel.....	11
2.1.2.4 Bateria de Íons Lítio.....	13
2.2 Materiais Lamelares.....	14
2.2.1 Hidróxido de Níquel.....	16
2.3 Técnicas Eletroquímicas.....	20
2.3.1 Voltametria Cíclica.....	20
2.3.2 Carga e Descarga Galvanostática.....	24
3. OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivos gerais.....	29
3.2 Objetivos específicos.....	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Síntese do LDH de Ni e Al.....	31
4.2 Caracterização dos Nanomateriais.....	32
4.2.1 Difração de Raios X (XRD).....	32
4.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	32
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	33
4.2.5	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).....	33
4.3	Preparação e obtenção dos filmes finos a partir do LDH sobre os eletrodos de FTO em proporções diferentes de Ni e Al.....	33
4.4	Medidas Eletroquímicas.....	34
4.4.1	Voltametria Cíclica (CV).....	34
4.4.2	Carga e Descarga Galvanostática (GCD).....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	Determinação da porcentagem de Ni e Al presente nos LDH.....	37
5.2	Difração de Raios X (XRD).....	37
5.3	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	41
5.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	47
5.6	Medidas Eletroquímicas.....	50
5.6.1	Comportamento eletroquímico dos substratos de FTO modificados com os filmes dos nanomateriais.....	50
5.6.1.1	Estudo da velocidade de rotação para obtenção dos filmes finos.....	50
5.6.1.2	Estudo da velocidade de varredura.....	54
5.6.2	Carga e Descarga Galvanostática.....	57
6.	CONCLUSÃO.....	64
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE ABREVIACÕES

CV	Voltametria Cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FTO <i>Oxide</i>	Óxido de Estanho dopado com Flúor (do inglês <i>Fluorine Doped Tin Oxide</i>)
GCD	Carga-Descarga Galvanostática (do inglês <i>Galvanostatic Charge-Discharge</i>)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (do inglês <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
ICP – AES	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy</i>)
LDH	Hidróxido Duplo Lamelar (do inglês <i>Layered Double Hydroxide</i>)
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
KOH	Hidróxido de Potássio
Ni-100	Hidróxido de Níquel puro
NiAl-LDH-90:10	Hidróxido de Níquel contendo 10% de Alumínio
Ni-Cd	Níquel Cádmio
Ni-MH	Níquel Metal Hidreto
rpm	Rotações por minuto
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência a transferência de carga
R_w	Resistência a difusão de Warburg

TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X (do inglês <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difração de Raio-X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Coulomb (unidade de Carga Elétrica no SI)
cm	Centímetro (unidade de comprimento)
h	Hora (unidade de tempo)
mL	Mililitro (unidade de volume)
mg	Miligramas (unidade de massa)
mmol	Milimol (quantidade de matéria)
nm	Nanômetro (unidade de comprimento)
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura na escala Celsius)
s	Segundo (unidade de tempo)
V	Volt (unidade de Tensão Elétrica)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Elementos que compõe uma célula eletroquímica. Adaptado de LAZZARIN, T. B. Estudo e implementação de um carregador de baterias com uma técnica de avaliação de sua vida útil. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis. Licença por CC BY-NC 3.0 BR <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/br/>> [34].....8
- Figura 2:** Esquema de montagem das baterias de chumbo/ácido. Adaptado de BOCCHI, N. et al. Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. Quím. Nova na Escola, n. 11, 2000. Licença por CC BY-NC-ND <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt_BR> [38].....9
- Figura 3:** Representação esquemática similar dos eletrodos das baterias de níquel/cádmio e hidreto metálico/óxido de níquel. Adaptado de AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. Quím. Nova, Vol. 24, n. 2, p. 243 – 246, 2001. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [37].....12
- Figura 4:** Representação esquemática dos LDH com íons divalentes (M^{2+}) e trivalentes (M^{3+}) coordenados aos íons OH^- formando um octaedro além da presença dos ânions na região interlamelar para manter a neutralidade da estrutura. Adaptado de CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. da C.; CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. Quím. Nova, n. 33, p. 159 – 171, 2010. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [45].....15
- Figura 5:** Estruturas cristalinas do hidróxido de níquel em que a) β -Ni(OH)₂ e b) α -Ni(OH)₂. Adaptado de HALL, D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 471 (2174), 2015. Copyright Crown © 2022 permitido por The Royal Society [59].....17
- Figura 6:** Diagrama de Bode apresentando os processos de interconversão do Ni(OH)₂ entre as fases cristalinas. Adaptado de VIDOTTI, M. *et al.* Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. Quím. Nova, v. 33, n. 10,

2010. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [52].....18

Figura 7: (A) Sinal de excitação na voltametria cíclica. (B) Resposta voltamétrica obtida. Adaptado de SILVA, D. M. da. Detecção eletroquímica de captopril utilizando eletrodo de pasta de carbono com rutina em solução. 2017. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife. Licença por CC BY-NC-ND <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>> [70].....21

Figura 8: Representação de um voltamograma cíclico para um sistema reversível com seus parâmetros. Adaptado de KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Voltametria Cíclica. J. Chem. Educ., v. 60, p. 702 – 706, 1983. Copyright © 2022, permitido por American Chemical Society [74].....22

Figura 9: Modelo de voltamograma cíclico para uma espécie eletroativa imobilizada na superfície do eletrodo. Adaptado de NICHOLSON, S. R.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography, Analytical Chemistry. 36, p. 706 – 723, 1964. Copyright © 2022, permitido por American Chemical Society [76].....23

Figura 10: Representação de um ensaio de carga e descarga. Adaptado de KLEM, M. S. Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS. 2017. 116f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente. Licença por CC BY <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>> [79].....24

Figura 11: Curva de cronopotenciometria. Adaptado de MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. Quim. Nova, v. 11, n. 4, p. 464 – 478, 1988. Licença por CC BY 3.0 BR <<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/br/>> [78].....26

Figura 12: Representação da incidência de raios X. Adaptado de EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Copyright © 2016, permitido por Elsevier Ltd. [86].....38

Figura 13: Difratoograma de raios X de pó para os materiais de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10.....40

- Figura 14:** Ajuste do pico basal (003) com função gaussiana para obtenção da largura a meia altura do pico (parâmetro B da equação de Debye-Scherrer), sendo (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10.....41
- Figura 15:** Representação do processo de XPS, em que as linhas inferiores E_1'' , E_1' e E_1 correspondem as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as linhas superiores E_v'' , E_v' e E_v correspondem a alguns níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada. Adaptado de RIBEIRO, E. S. *et al.* Princípios básicos de XAS e XPS. Chemkeys – Liberdade para aprender, p. 1 – 14, 2003. Licença por CC BY-NC-SA <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>> [97].....42
- Figura 16:** Espectro survey de XPS das amostras de (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10.....43
- Figura 17:** (A) Espectro de alta resolução de XPS do NiAl-LDH-90:10 utilizando como referência o Ni(OH)₂. (B) Espectro de alta resolução de XPS do NiAl-LDH-90:10 utilizando como referência o metal Al.....44
- Figura 18:** Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10 na forma de pós.....46
- Figura 19:** Representação esquemática do microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de RAMOS, T. M. Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Licença por CC BY-NC-SA <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>> [111].....48
- Figura 20:** Imagens de TEM e HRTEM respectivamente para o Ni-100 (A e C) e NiAl-LDH-90:10 (B e D).....49
- Figura 21:** Esquema das etapas da técnica de spin-coating. Adaptado de MELO, L. de O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP. Copyright © 2001-2022 [119].....51

- Figura 22:** Voltamogramas cíclicos com ciclos de 100° - 1000° dos eletrodos de Ni-100 utilizando (A) 1000 rpm, (B) 1500 rpm e (C) 2000 rpm para velocidade de varredura 30 mV s^{-1} . Em (D) tem-se a variação da corrente do potencial do pico anódico (i_{pa}) em função do número de ciclos voltamétricos obtidos.....52
- Figura 23:** Representação do perfil voltamétrico no 1000° ciclo das velocidades de rotação correspondentes.....54
- Figura 24:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (A) Ni-100 e (C) NiAl-LDH-90:10 obtidos variando a velocidade de varredura de $5 - 30 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido na figura: relação entre a corrente do pico anódico (mA) em função da velocidade de varredura (mV s^{-1}) para (B) Ni-100 e (D) NiAl-LDH-90:10.....55
- Figura 25:** Voltamogramas cíclicos dos materiais de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 na velocidade de varredura de 30 mV s^{-1}57
- Figura 26:** Curvas de densidade de corrente dos hidróxidos de Ni-100 (A) e NiAl-LDH-90:10 (B) obtidas em diferentes densidades de corrente (1; 2; 3; 5; 7; 10; 12 e 15 A g^{-1}) na faixa de potencial de 0,0 a +0,47 V. Em (D) é apresentada a capacidade específica dos materiais (C g^{-1}) em função das densidades de corrente (A g^{-1}).....59
- Figura 27:** Capacidade específica e retenção de capacidade dos eletrodos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 obtidos a uma densidade de corrente constante de 5 A g^{-1} em $\text{KOH}_{(aq)} 1 \text{ mol L}^{-1}$...61
- Figura 28:** Voltamogramas cíclicos de antes e depois da aplicação dos 3.000 ciclos de GCD para Ni-100 (A) e NiAl-LDH-90:10 (B).....62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções dos nitratos de níquel e alumínio utilizadas para a síntese do LDH.....	32
Tabela 2: Proporção de níquel e alumínio obtidas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente do hidróxido duplo lamelar.....	37

RESUMO

Fonseca, I. **Síntese, caracterização e comportamento eletroquímico de um hidróxido duplo lamelar baseado em níquel e alumínio como material de eletrodo para sistemas de armazenamento de energia.** 2022. 80p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação. Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás.

A cada ano que passa, dispositivos eletrônicos portáteis como smartphones e laptops tem exigido sistemas de armazenamento de energia cada vez mais eficientes, a fim de garantir um desempenho satisfatório. O hidróxido de níquel, por sua vez, tem sido muito estudado e empregado como material de eletrodo, onde as melhorias em suas propriedades eletroquímicas acabam se tornando um grande ponto chave para a construção e o desenvolvimento de baterias ou supercapacitores que possuem maior eficiência de carga, além de baixo custo e longo ciclo de vida. Assim, neste trabalho, um hidróxido duplo lamelar contendo 90% de níquel e 10% de alumínio (NiAl-LDH-90:10) foi sintetizado, caracterizado e seu comportamento eletroquímico foi avaliado. Devido a presença do pico de difração (003) localizado em regiões de baixo ângulo 2θ , a fase polimórfica alfa foi atribuída ao hidróxido de níquel puro (Ni-100). As nanopartículas do LDH de níquel e alumínio, obtido pelo método Tower modificado, apresentaram dimensões manométricas na ordem de ~ 5 nm, confirmados pela técnica de TEM. Através da análise de XPS foi possível determinar que os íons metálicos presentes no LDH se encontravam nos estados de oxidação +2 e +3, respectivamente para o níquel e alumínio. O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foi avaliado através de CV e GCD. O material de eletrodo baseado em NiAl-LDH-90:10 apresentou uma capacidade de descarga específica 4 vezes maior que o Ni-100. De fato, a capacidade de descarga específica determinada para o NiAl-LDH-90:10 foi de $276,3 \text{ C g}^{-1}$ em 1 A g^{-1} , enquanto que para o Ni-100 foi de $66,92 \text{ C g}^{-1}$ em 1 A g^{-1} . Entretanto, após 3000 ciclos consecutivos de carga e descarga o material de NiAl-LDH-90:10 apresentou uma retenção de carga de apenas 2,51%.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar, dispositivos eletroquímicos, armazenamento de energia, eletroquímica.

ABSTRACT

Fonseca, I. **Synthesis, characterization and electrochemical behavior of a nickel-aluminum-based double lamellar hydroxide as electrode material for energy storage systems** 2022. 80p. Master Thesis. Graduate Program in Chemistry. Chemistry Institute. Federal University of Goias.

With each passing year, portable electronic devices such as smartphones and laptops have required increasingly efficient energy storage systems in order to ensure satisfactory performance. Nickel hydroxide, in turn, has been extensively studied and used as an electrode material, where improvements in its electrochemical properties end up becoming a major key point for the construction and development of batteries or supercapacitors that have greater charging efficiency, in addition to low cost and long-life cycle. Thus, in this work, a double lamellar hydroxide containing 90% nickel and 10% aluminum (NiAl-LDH-90:10) was synthesized, characterized and its electrochemical behavior was evaluated. Due to the presence of the diffraction peak (003) located in regions of low angle 2θ , the alpha polymorphic phase was attributed to pure nickel hydroxide (Ni-100). The nickel and aluminum LDH nanoparticles, obtained by the modified Tower method, showed manometric dimensions in the order of ~ 5 nm, confirmed by the TEM technique. Through the XPS analysis, it was possible to determine that the metallic ions present in the LDH were in the +2 and +3 oxidation states, respectively for nickel and aluminum. The electrochemical behavior of the modified electrodes was evaluated through CV and GCD. The electrode material based on NiAl-LDH-90:10 showed a specific discharge capacity 4 times greater than Ni-100. In fact, the specific discharge capacity determined for NiAl-LDH-90:10 was $276,3 \text{ C g}^{-1}$ at 1 A g^{-1} , while for Ni-100 it was $66,92 \text{ C g}^{-1}$ at 1 A g^{-1} . However, after 3000 consecutive charge and discharge cycles, the NiAl-LDH-90:10 material showed a charge retention of only 2,51%.

Keywords: *double lamellar hydroxide, electrochemical devices, energy storage, electrochemistry.*

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O crescimento econômico através do uso de energias tem sido fundamental para a sociedade, proporcionando conforto e facilidade para efetuar diversas tarefas cotidianas. Tais energias podem ser obtidas através de fontes renováveis e não renováveis, tendo como destaque o uso em larga escala dos combustíveis fósseis. Os combustíveis fósseis são uma fonte de energia não renovável utilizados desde a revolução industrial, que tem causado graves problemas para o meio ambiente além de não ser sustentável. A poluição causada através da queima deste tipo de material tem provocado sérios problemas de saúde para população, além do agravamento do aquecimento global [1 – 3].

O aumento da demanda energética e as consequências pelo uso desencadeado dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) direcionou os estudos para o desenvolvimento de dispositivos eletroeletrônicos e para a preparação de ações que visam a sustentabilidade e a economia de recursos naturais, sendo estes agentes primordiais para o progresso de novas tecnologias para produção e armazenamento de energia [4 – 6].

As tecnologias de armazenamento de energia eficientes englobam as baterias, o bombeamento hidrelétrico, ar comprimido, volantes de inércia (*flywheel*), células de combustíveis de hidrogênio, entre outros. Dentre os citados, destacam-se as baterias, onde o armazenamento de energia eletroquímica é realizado através de processos faradaicos, associada ao processo redox de carga e descarga do material eletroativo, sendo controlado por um mecanismo de difusão [5 – 8].

As aplicações diversificadas das baterias possibilitam maior implementação de fontes renováveis, permitindo por exemplo a redução no consumo de combustíveis fósseis, o que contribui para redução das emissões de gases de efeito estufa. As baterias também contribuem para uso economicamente vantajoso e sustentável quando em conjunto com tecnologias inovadoras, como no caso de veículos elétricos que partem do princípio de zero emissões, o que inclui nenhuma emissão de gases de efeito estufa e poluentes além de ausência de ruídos [5 – 9, 20].

As baterias recarregáveis (também chamadas de baterias secundárias) mais populares no mercado e utilizadas ao longo dos anos são as baterias de Chumbo-Ácido, Ni-Cd, Ni-MH e as de íon-lítio. As baterias de Chumbo-Ácido tem larga aplicação na indústria automotiva, sendo utilizadas para alimentação de motores ou iluminação de veículos além do fornecimento de energia para sistemas auxiliares. Estas baterias possuem um baixo custo, são maiores e mais pesadas, e apresentam uma densidade de energia pequena devido ao peso dos coletores de chumbo. Este tipo de bateria também trás malefícios ao meio ambiente, principalmente quando ocorre o descarte incorreto. Apesar das desvantagens citadas, este tipo de bateria é muito utilizada no mercado até hoje, com um amplo papel da legislação que visa a fiscalização de toda logística empregada no pós-uso destas baterias, afim de reduzir os riscos ao meio ambiente [22].

As baterias de Ni-Cd são um exemplo clássico de baterias recarregáveis e principal pioneira no uso em dispositivos eletrônicos por possuir baixo custo, além de robusta, o que indica vida útil longa. Em contrapartida, o cádmio é um metal altamente tóxico e bioacumulativo que quando descartado de forma incorreta em lixões ou aterros sanitários, pode contaminar a água, o solo e o ar. Sendo assim, devido à toxicidade do cádmio, tornou-se necessária o desenvolvimento de outros materiais para eletrodos positivos, tais como Ni-MH [10, 11].

A bateria de Ni-MH apresenta grande semelhança à bateria de Ni-Cd. Esta bateria possui maior densidade de energia gravimétrica e volumétrica de aproximadamente 30 - 40% para baterias de mesmo tamanho quando comparadas a de Ni-Cd. Por isso, as baterias de Ni-MH são capazes de substituir as baterias de Ni-Cd sem muita mudança nos sistemas de energia de dispositivos eletrônicos, pois existe uma grande similaridade nas estruturas físicas e características voltadas para a tensão de carga e descarga. Após o desenvolvimento das baterias de íon lítio com alta densidade de energia, por volta de 1990, a comercialização das baterias de Ni-MH tiveram um declínio [11 – 14].

As baterias de íon-lítio tem o funcionamento baseado na intercalação iônica. Estas baterias possuem densidade de energia relativamente maior e longo ciclo de vida, mas possuem elevado custo, além de serem altamente inflamáveis, necessitando de sistemas de proteção

contra sobrecargas. Todos estes fatores, somados a uma carência de densidade de potência, fazem com que este tipo de bateria seja gradualmente substituída por outras alternativas com características físicas e químicas eficientes para usos futuros [15, 16].

Devido às desvantagens que as baterias mencionadas apresentam, o desenvolvimento de novos materiais possuindo elevadas densidades de energia e potência, além de baixo custo se faz necessário. Neste sentido, podemos destacar os materiais baseados em hidróxido de níquel, pois estes tem se mostrado promissores materiais de eletrodo positivo devido ao seu baixo custo, alta estabilidade em eletrólitos alcalinos, boa ciclabilidade e desempenho eletroquímico, sendo utilizado em supercapacitores [46], eletrocatálise [21, 48], sensores [23, 24] e principalmente como material ativo em eletrodos positivos de baterias recarregáveis [25].

Em contrapartida, este material tende a ter um potencial de pico anódico deslocado para potenciais próximos da evolução de oxigênio, além de apresentar polimorfismo, com rápida conversão entre as duas fases no estado reduzido, o que influencia na eficiência de carga. Para minimizar esta conversão e melhorar o desempenho eletroquímico do hidróxido de níquel, torna-se fundamental a incorporação de aditivos metálicos ao material ativo [19, 26].

O uso de aditivos nos eletrodos de hidróxido de níquel vem sendo frequentemente empregado e atuam substituindo os íons de níquel no retículo cristalino, resultando em diferentes compostos com características distintas do material original. Os principais aditivos usados são íons de alumínio, cobalto, manganês, ferro, cério, cádmio e zinco, em que a adição destes íons metálicos a matriz inorgânica do hidróxido de níquel proporciona melhorias significativas no seu desempenho eletroquímico [52]. O alumínio destaca-se dentre os aditivos citados, pois o uso deste metal em baterias proporciona maior segurança por não apresentar superaquecimento espontâneo, além de ser ecologicamente correto, podendo ser reciclado [19, 26].

O hidróxido lamelar formado pelos íons níquel e alumínio corresponde a um LDH. Os hidróxidos duplos lamelares são argilas aniônicas que pertencem à classe dos materiais lamelares. As argilas são classificadas como materiais que possuem uma estrutura organizada em lamelas que se encontram carregadas positivamente, se repetindo de maneira periódica com

um determinado espaçamento basal (d) e nos quais o domínio interlamelar é preenchido por ânions de carga oposta às lamelas, de modo a atingir a neutralidade [29, 30]. Em geral, os LDH são formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes (Ni^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}) que possuem ânions hidratados entre as camadas. A substituição de íons Al^{3+} no retículo cristalino do hidróxido de níquel pode trazer melhorias significativas ao material em estudo, pois ele pode contribuir no transporte de carga, difusão iônica e estabilidade, além do baixo custo e por não oferecer risco ao meio ambiente [30].

Neste sentido, para a realização deste trabalho, um LDH foi sintetizado na proporção de 90:10 de Ni:Al e caracterizado morfológicamente e estruturalmente. O comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica (CV) e medidas de carga e descarga galvanostática (GCD).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Baterias

O uso desencadeado de combustíveis fósseis (fonte não renovável de energia) tem causado graves consequências para o meio ambiente. Estas consequências acontecem por causa da queima do combustível fóssil, formando gases poluentes responsáveis pelo efeito estufa. A emissão excessiva de gases estufa como o CO_2 , provoca o aumento da temperatura da superfície terrestre e dos oceanos, causando um desequilíbrio nos ecossistemas. O aumento da demanda energética influenciou na busca por fontes de energia renováveis além de tecnologias que geram menos impacto para o meio ambiente. As tecnologias englobam os sistemas eficientes para gerenciamento energético, baseado na conservação, entrega ou armazenamento de energia, promovendo maior sustentabilidade ambiental [3 – 6].

Uma das principais tecnologias para armazenamento de energia são as baterias. As baterias podem ser definidas como um dispositivo eletroquímico, onde o armazenamento e conversão da energia são oriundos de reações eletroquímicas. Estes dispositivos podem conter uma ou mais células eletroquímicas conectadas em sequência, em paralelo ou em combinação dos dois [12, 33].

O funcionamento das baterias se dá através do processo de reação química de oxidação e redução, onde na oxidação tem-se um processo de liberação de elétrons e na redução um processo de consumo de elétrons. As reações que acontecem no interior da bateria são apresentadas de duas maneiras: a reação que acontece entre o eletrólito e a parte negativa do eletrodo, provocando um acúmulo de elétrons livres (ânodo); e a reação que ocorre entre o eletrólito e o eletrodo positivo, gerando um excesso de íons positivos que precisam de elétrons (cátodo) [12, 31 – 35].

A composição das baterias é caracterizada por quatro elementos básicos: um ânodo composto por um material que contribuirá com elétrons, um cátodo que aceitará elétrons, o eletrólito no qual compreende o meio que ocorrerá as trocas de carga entre os eletrodos e o separador que é utilizado para isolar fisicamente os eletrodos [34, 35]. Na **Figura 1** é ilustrado a disposição destes elementos.

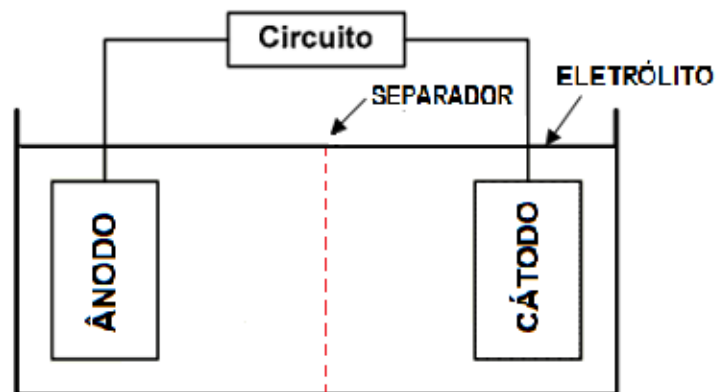


Figura 1: Elementos que compõe uma célula eletroquímica. Adaptado de LAZZARIN, T. B. Estudo e implementação de um carregador de baterias com uma técnica de avaliação de sua vida útil. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis. Licença por CC BY-NC 3.0 BR <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/br/>> [34].

As características das baterias vão desde tempos de resposta rápidos que permitem melhor estabilidade da rede elétrica (um exemplo é a integração de fontes renováveis variáveis à rede) até as principais aplicações que estão centradas na regulação da qualidade de energia e redução de flutuações energéticas de curta duração [34, 35].

2.1.1 Classificação das baterias

As baterias podem ser classificadas em dois tipos: baterias primárias e baterias secundárias. As baterias primárias são caracterizadas por fornecerem corrente elétrica a partir de uma reação química, que não é eficientemente reversível, tornando assim a bateria não recarregável. Logo, uma bateria primária descarregada se torna inútil, pois as reações atingiram o equilíbrio, sendo necessário assim a sua substituição. Os principais exemplos de baterias primárias são: zinco/dióxido de manganês (pilhas secas de Leclanché), zinco/dióxido de manganês (alcalina), zinco/óxido de prata, lítio/dióxido de enxofre, lítio/dióxido de manganês, entre outros [36, 38].

As baterias secundárias são caracterizadas por liberarem uma corrente elétrica como resultado de uma reação química reversível, tornando assim a bateria recarregável. O funcionamento ocorre quando um fluxo de corrente de carregamento vem dos terminais em uma direção oposta ao fluxo de corrente na descarga, fazendo com que os materiais ativos da

bateria retornarem a sua condição de carga original. Assim, nesta condição, cria-se um estado de oxidação mais elevado no eletrodo positivo e um estado de oxidação mais baixo no eletrodo negativo. No geral, um sistema eletroquímico pode ser considerado secundário quando este suporta cerca de 300 ciclos completos de carga e descarga com retenção de 80% da sua capacidade inicial [38]. Os principais exemplos de baterias secundárias são: cádmio/óxido de níquel (níquel/cádmio), chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido), hidreto metálico/óxido de níquel, íons lítio, entre outros [12, 36]. Abaixo será dado maior ênfase as principais baterias secundárias do mercado.

2.1.2 Tipos de baterias secundárias

2.1.2.1 Bateria Chumbo/Ácido

As baterias de chumbo/ácido foram desenvolvidas em 1859 por Raymond Gaston Planté. Estas baterias têm como característica principal envolver em ambos eletrodos o mesmo elemento químico, sendo este o chumbo. Os tipos de baterias chumbo/ácido são as automotivas, industriais e seladas, tendo como destaque o primeiro tipo. As automotivas são muito utilizadas para alimentação de sistemas de partida, iluminação e ignição nos veículos, sendo compostas por seis conjuntos de eletrodos na forma de placas, contidos em vasos independentes. Para que não ocorra o contato entre as placas positivas e negativas causando um curto-circuito, são utilizados isolantes finos chamados de “separadores” (com função de permitir a passagem livre do eletrólito entre as placas) que impedem o contato físico entre os eletrodos [38, 39]. Na **Figura 2**, tem-se uma representação da disposição destas placas:

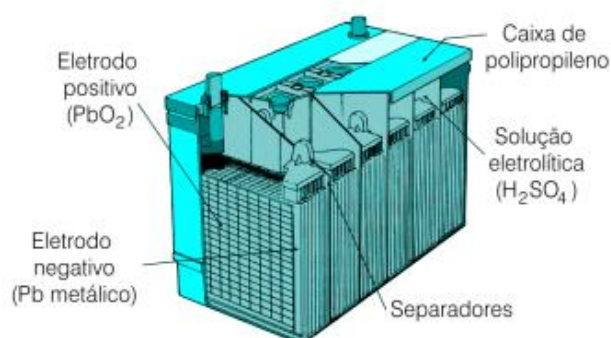
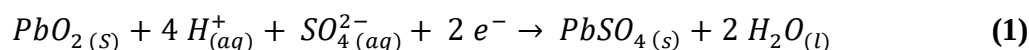


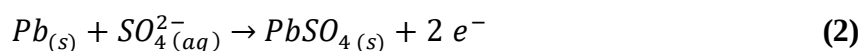
Figura 2: Esquema de montagem das baterias de chumbo/ácido. Adaptado de BOCCHI, N. et al. Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. Quím. Nova na Escola, n. 11, 2000. Licença por CC BY-NC-ND <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt_BR> [38].

As reações química desta bateria durante seu funcionamento são:

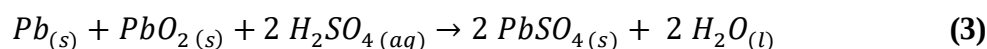
- (a) No cátodo, o dióxido de chumbo irá reagir com o ácido sulfúrico no processo de descarga, produzindo sulfato de chumbo e água **(1)**:



- (b) No ânodo, o chumbo irá reagir com íons sulfato para formar sulfato de chumbo **(2)**:



- (c) A reação global tem como produto o sulfato de chumbo e a água **(3)**. Conforme a bateria de chumbo/ácido é descarregada, o ácido sulfúrico é consumido e a água é produzida:

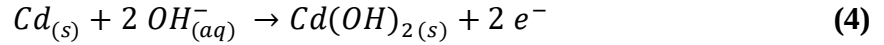


As baterias de chumbo/ácido têm seu funcionamento à base de chumbo, o que configura um risco eminente ao meio ambiente, visto que o chumbo é um metal pesado. Atualmente, as baterias exauridas são recolhidas pelos fabricantes nacionais para fazer a recuperação do chumbo, pois o Brasil não possui minas deste metal e seu preço no mercado internacional é elevado. Apesar dos fabricantes recolherem as baterias, o maior problema está no método de recuperação do metal, sendo este o pirometalúrgico, o que leva a contaminação da atmosfera com óxidos de enxofre e chumbo particulado [34, 38].

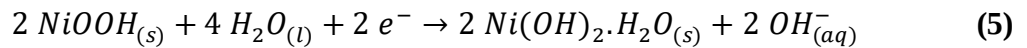
2.1.2.2 Bateria de Níquel/Cádmio

As baterias de níquel/cádmio foram desenvolvidas em 1899 por Waldemar Jungner e a sua célula eletroquímica é composta por uma liga de cádmio e ferro e um cátodo de hidróxido (óxido) de níquel (III) que se encontram imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio [38]. Durante o processo de descarga, ocorre as seguintes reações:

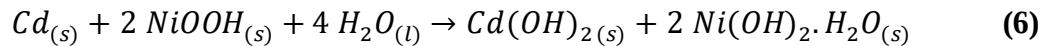
(a) No ânodo, o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio **(4)**:



(b) No cátodo, o hidróxido (óxido) de níquel (III) é reduzido a hidróxido de níquel (II) hidratado **(5)**:



(c) A reação global é dada por **(6)**:



Uma célula eletroquímica desta bateria pode fornecer um potencial de 1,15 V à temperatura ambiente. As baterias de níquel/cádmio possuem uma diversidade de tamanhos que podem vir a ser produzidos, mas no geral usa-se uma chapa de aço inoxidável como material do recipiente externo. As principais características dessas baterias são altas correntes elétricas, potencial praticamente constante, vida útil longa e uma capacidade de operação em baixas temperaturas. Em contrapartida, é uma bateria que detém um alto custo de produção quando comparadas as baterias de chumbo/ácido. Um outro ponto negativo destas baterias é em relação ao impacto ambiental que as mesmas geram. Devido a presença do cádmio na composição, estas baterias são as que mais podem vir a prejudicar o meio ambiente. Por conta deste fator deletério, estas baterias têm sido facilmente substituídas pelas baterias de hidreto metálico/óxido de níquel [38, 39].

2.1.2.3 Bateria Hidreto Metálico/Óxido de Níquel

Os avanços tecnológicos recentes em armazenamento de hidrogênio, apontam uma grande propensão à substituição das baterias de níquel/cádmio pelas baterias de hidreto metálico/óxido de níquel, visto que as características operacionais possuem grande similaridade [37, 38], conforme mostrado na **Figura 3**.

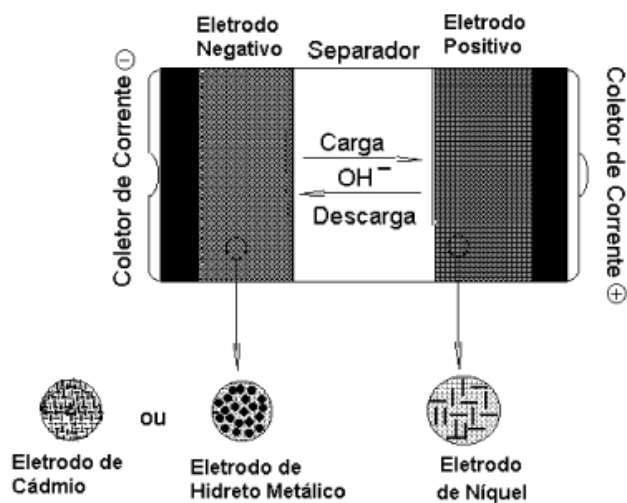
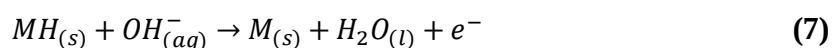


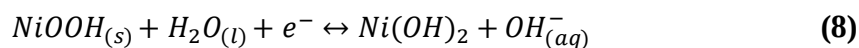
Figura 3: Representação esquemática similar dos eletrodos das baterias de níquel/cádmio e hidreto metálico/óxido de níquel. Adaptado de AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. Quim. Nova, Vol. 24, n. 2, p. 243 – 246, 2001. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [37].

A diferença entre as duas está no material ativo do ânodo, uma vez que as baterias de hidreto metálico/óxido de níquel utilizam o hidrogênio absorvido na forma de hidreto metálico no ânodo, enquanto que as baterias de níquel/cádmio utilizam o cádmio. Outra diferença é em relação a composição, onde as baterias de Ni-MH não possuem metais pesados que possam vir a impactar o meio ambiente. Durante o processo de descarga neste tipo de bateria, as seguintes reações ocorrem [12, 37, 38]:

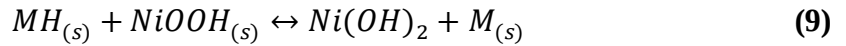
- (a) Na descarga, a reação que ocorre no eletrodo é a oxidação do hidreto metálico regenerando a liga metálica **(7)**:



- (b) No cátodo irá ocorrer a redução do hidróxido (óxido) de níquel (III) em hidróxido de níquel (II) hidratado **(8)**:



(c) A reação global de descarga da bateria é dada por **(9)**:



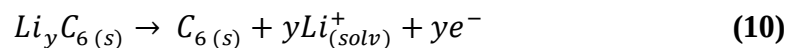
Uma célula eletroquímica desta bateria pode fornecer um potencial de 1,2 V à temperatura ambiente. A principal característica desta bateria se concentra em um desempenho superior quando comparada a bateria de níquel/cádmio além de um impacto ambiental baixo, em contrapartida, o seu custo de produção é um pouco maior [37, 38].

2.1.2.4 Bateria de Íons Lítio

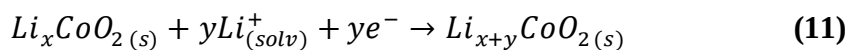
A bateria de íons lítio surgiram na década de 80 e são utilizadas em larga escala em equipamentos eletrônicos e portáteis. Estas baterias apresentam diversas vantagens, como elevada densidade de energia, na qual o lítio por ser muito reativo, consegue armazenar altas quantidades de energia em baterias pequenas e leves. Outra vantagem é que estas baterias não possuem o efeito memória (vício da bateria), onde é possível carregar a bateria parcialmente quando o usuário quiser e não é necessário esperar que a bateria descarregue completamente para recarregá-la novamente. Em contrapartida, estas baterias apresentam alta sensibilidade em temperaturas elevadas, podendo perder parte de sua capacidade total, além de se decompor mais rapidamente [38 – 41].

As baterias de íon lítio tem seu funcionamento baseado no fenômeno de intercalação iônica, onde durante processos de carga e descarga ocorre a difusão de íons lítio por meio da rede cristalina do cátodo e do ânodo. Sendo assim, no ânodo tem-se o grafite, pois este possui estrutura lamelar e tem a capacidade de intercalar reversivelmente os íons lítio entre as camadas de carbono sem modificar sua estrutura; e no cátodo tem-se um óxido de estrutura lamelar (LiCoO₂, LiNiO₂ etc.) ou espinélio (LiMnO₂) [37 – 41]. Na descarga desta bateria, ocorre as seguintes reações:

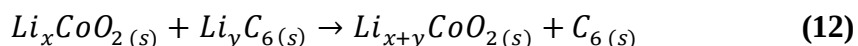
(a) No ânodo ocorre a oxidação do carbono e a liberação de íons lítio, mantendo o material neutro **(10)**:



(b) No cátodo ocorre a redução do cobalto na estrutura do óxido, permitindo a entrada de íons lítio na estrutura **(11)**:



(c) Sendo assim, a reação global de descarga **(12)** é:



Uma célula eletroquímica desta bateria pode fornecer um potencial de 3,0 – 3,5 V à temperatura ambiente. Em relação ao meio ambiente, tanto as baterias de hidreto metálico/óxido de níquel como as de íons lítio representam riscos ambientais muito menores do que as de níquel/cádmio [38].

2.2 Materiais Lamelares

Os hidróxidos lamelares compõem a categoria de materiais inorgânicos, sendo assim denominados devido a sobreposição dos íons em uma determinada orientação regular e em um dado eixo cristalográfico. O que mantém as camadas da estrutura destes materiais coesa são as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou Van der Waals. Os hidróxidos lamelares são divididos em três grupos: os tipo brucita, designados pela fórmula geral $M^{2+}(OH)_2$, onde $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ou Cd^{2+} ; os hidroxissais, representados por: $[M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}].yH_2O$ e os hidróxidos duplos lamelares (do inglês *Layered Double Hydroxide - LDH*) ou compostos do tipo hidrotalcita, que tem representação geral: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{n/3} . mH_2O$, onde M^{2+} , M^{3+} e A^{n-} são respectivamente cátions divalentes, trivalentes e ânions [26 – 28].

Em geral, para uma estrutura do tipo brucita, os cátions divalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes com a lamela apresentando carga residual positiva. O sistema só adquire neutralidade quando os ânions ocupam o espaçamento entre as lamelas, de modo que junto as moléculas de água irão promover o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com domínio interlamelar pouco ordenado [30, 43 – 45].

A formação da estrutura lamelar é composta por íons metálicos que estão localizados nos sítios octaédricos e coordenados aos íons hidroxilas (cada íon OH^- se encontra coordenado a três íons metálicos). Cada octaedro formado por esta coordenação se conecta a outro por meio das arestas [30, 46], conforme representada na **Figura 4**.

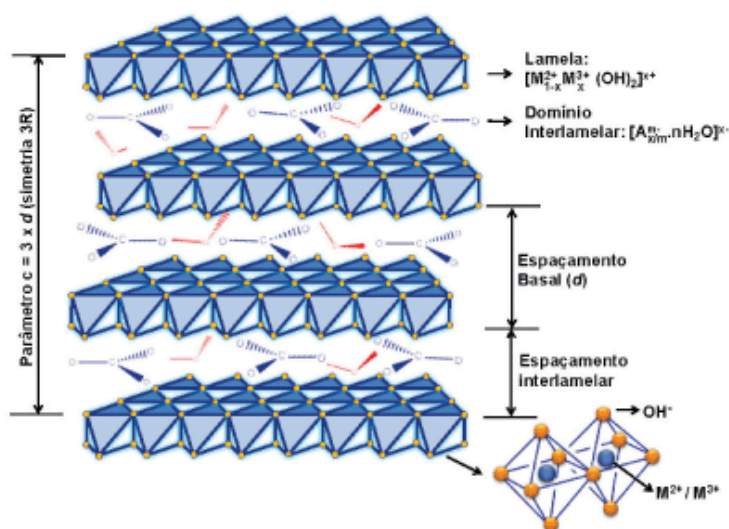


Figura 4: Representação esquemática dos LDH com íons divalentes (M^{2+}) e trivalentes (M^{3+}) coordenados aos íons OH^- formando um octaedro além da presença dos ânions na região interlamelar para manter a neutralidade da estrutura. Adaptado de CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. da C.; CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Quim. Nova*, n. 33, p. 159 – 171, 2010. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [45].

A estrutura que é formada através do empilhamento de camadas positivamente carregadas com ânions e que ocupa o domínio interlamelar, é representada pela seguinte fórmula: $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, em que M^{2+} e M^{3+} são cátions de metais divalentes e trivalentes, A^{n-} é um ânion interlamelar, x é a razão $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ e m representa o número de moles de água. Os cátions divalentes mais comuns na síntese de LDH são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os trivalentes são: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga [30, 45].

De acordo com as diferentes composições dos LDH e o método utilizado na síntese para a sua obtenção, tem-se propriedades específicas atribuídas aos materiais que estão voltadas para a capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, efeito memória, permitindo assim a sua aplicação em diversas áreas [44, 45].

2.2.1 Hidróxido de Níquel

O Ni(OH)_2 tem uma grande aplicação em supercapacitores [46], eletrocatalise [47, 48], sensores [49, 50] e principalmente como material ativo do eletrodo positivo em baterias secundárias [51]. Muitas baterias no mercado utilizam este material para agregar melhorias nas propriedades eletroquímicas e assim obter um aumento da eficiência de carga. O hidróxido de níquel apresenta vantagens como custo baixo e longa vida de ciclagem, mas em contrapartida, possui um processo de carga limitado, devido aos potenciais relacionados aos processos redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ e OH^-/O_2 se encontrarem muito próximos, o que acaba afetando o desempenho eletroquímico nas baterias [52, 53].

Para contornar as desvantagens deste material puro, pesquisas com materiais de eletrodos contendo níquel na composição associado a outros íons metálicos como cobalto [54, 55], alumínio [56], manganês [57] tem aumentado bastante. Estes íons metálicos funcionam como aditivos, nos quais agregam melhorias nas propriedades do hidróxido de níquel. As principais características do uso dos aditivos consiste no aperfeiçoamento da eficiência de carga, aumento da condutividade elétrica, melhoria das propriedades mecânicas do eletrodo, aprimoramento no desempenho eletroquímico do Ni(OH)_2 e estabilização da fase polimórfica alfa [12, 58], na qual será discutida mais adiante.

O hidróxido de níquel é classificado como um sólido lamelar, podendo ser encontrado na forma de dois polimorfos no seu estado reduzido denominados de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, e no estado oxidado denominados de $\gamma\text{-NiOOH}$ e $\beta\text{-NiOOH}$. Para as fases α e β no estado reduzido, a geometria de coordenação do íon Ni(II) nas estruturas é a octaédrica coordenada a seis íons hidróxidos com célula unitária hexagonal [58, 59].

A fase α é caracterizada por uma desordem turbostrática com camadas empilhadas de Ni(OH)_2 ao longo do eixo cristalográfico c intercalados com ânions e moléculas de água. Os parâmetros de rede para esta fase são $a = b = 3,08 \text{ \AA}$ e $c/3 \geq 7,0 \text{ \AA}$, onde o valor de c depende do tamanho do ânion que se encontra na região interlamelar do composto. A composição desta fase é descrita pela fórmula $\text{Ni(OH)}_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, em que A^{n-} são os ânions intercalados, “ x ” pode variar de 0,15 à 0,20 e “ m ” de 0,66 à 0,75. O excesso da carga positiva presente na

lamela é neutralizada por ânions (Cl^- , NO_3^- , AcO^- , CO_3^{2-} etc.), que irão facilitar parcialmente a entrada das moléculas de água durante os processos redox [59 – 61].

A fase β tem estrutura similar à da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) totalmente ordenada ao longo do eixo cristalográfico c e cristalizado na forma hexagonal. Neste sistema, os átomos de oxigênio originam uma rede cristalina hexagonal e os íons Ni^{2+} preenchem os interstícios octaédricos. Os parâmetros da cela unitária são $a = b = 3,16 \text{ \AA}$ e $c = 4,06 \text{ \AA}$, sendo a e b associados à distância Ni-Ni e c a distância basal. A principal diferença entre as duas estruturas no estado reduzido está no grau de ordenamento das lamelas ao longo do eixo c e nas distâncias basais [58, 62]. Na **Figura 5** é apresentado as duas formas polimórficas para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no estado reduzido.

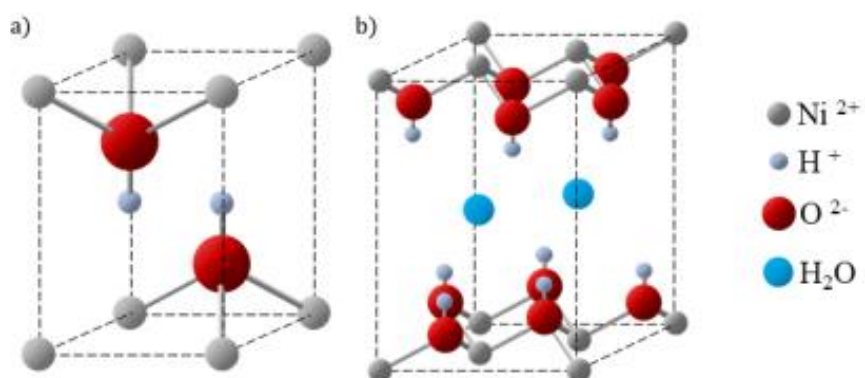


Figura 5: Estruturas cristalinas do hidróxido de níquel em que a) β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e b) α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Adaptado de HALL, D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 471 (2174), 2015. Copyright Crown © 2022 permitido por The Royal Society [59].

As diferenças entre as duas estruturas podem ser analisadas e discutidas mais precisamente através de difratogramas de raios X. Os compostos lamelares como o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, apresentam picos basais (003) em regiões de baixos valores de ângulo 2θ . Os picos não basais ($0hk$) podem ser encontrados em regiões de valores maiores de ângulo 2θ e associados a estrutura interna das lamelas [58 – 63].

Para análise do difratograma, o pico característico da fase alfa do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é encontrado em regiões de mais baixo ângulo 2θ ($\sim 10^\circ$), relacionado com o plano cristalográfico 003 . Os

demais picos são encontrados em regiões próximas de 20° , 35° e 58° 2θ , relacionados aos planos cristalográficos (006), (101) e (110). Devido a elevada desorganização lamelar, os picos de difração são largos e de baixa intensidade, evidenciando assim uma baixa cristalinidade do material. Para a fase beta do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, os picos de difração são mais intensos, finos e definidos, devido a elevada cristalinidade deste polimorfo [12, 63 – 65]. O pico de difração característico para o polimorfo beta é encontrado na região de 20° 2θ , relacionado ao plano cristalográfico 001, devido a menor distância basal quando comparado ao polimorfo alfa [129].

O comportamento eletroquímico do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em meio alcalino pode ser representado pelo esquema de Bode. Na **Figura 6** é exibido este esquema, apresentando as duas formas polimórficas no estado reduzido $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ (sendo a alfa e beta) e as duas formas polimórficas no estado oxidado $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ (sendo a gama e beta) ambas com suas respectivas distâncias basais, além dos processos de interconversão entre as fases polimórficas após uma sobrecarga no sistema e um processo de envelhecimento do material submetido em meio alcalino [52, 63 – 65].

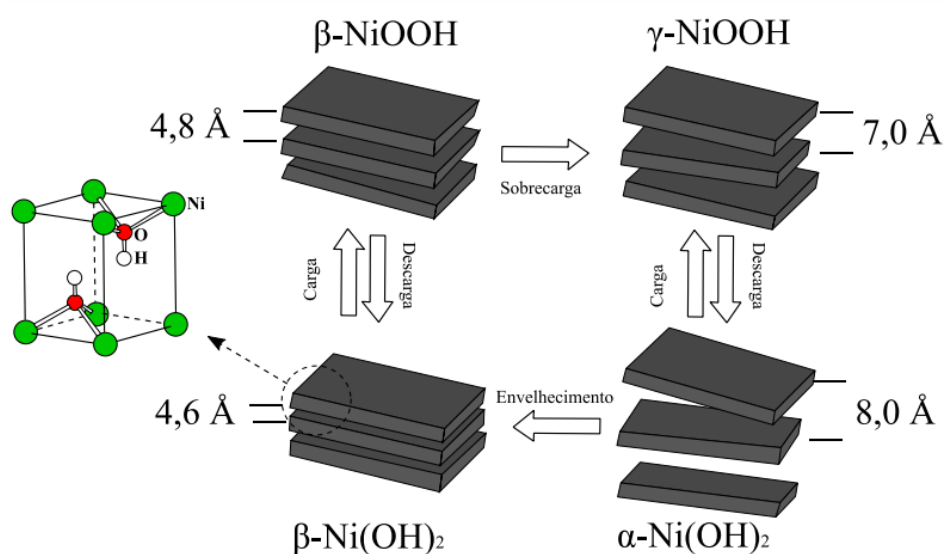


Figura 6: Diagrama de Bode apresentando os processos de interconversão do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ entre as fases cristalinas. Adaptado de VIDOTTI, M. *et al.* Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. *Quim. Nova*, v. 33, n. 10, 2010. Permissão cedida pela Química Nova por Ursula Brocksom [52].

Para análise dos perfis voltamétricos dos dois polimorfos, observa-se uma grande diferença. A fase polimórfica α possui um potencial de pico anódico (processo redox α -Ni^{II}(OH)₂/γ-Ni^{III}OOH) deslocado para regiões mais catódicas e apresenta processos redox mais reversíveis quando comparada ao polimorfo β . O potencial de pico de oxidação (processo redox β -Ni^{II}(OH)₂/β-Ni^{III}OOH) apresenta um deslocamento mais acentuado para regiões anódicas, próximos do potencial de evolução de oxigênio. A evolução de oxigênio é um problema proveniente do processo OH⁻/O₂, onde ocorre uma sobrecarga do eletrodo fazendo o mesmo agir como catalisador. A partir disso, há o acúmulo de oxigênio dentro da bateria ocasionando um aumento da pressão interna e aumento do volume, tornando assim um problema pertinente para o funcionamento das baterias [61 – 65].

A fase β(II)/β(III) representa os materiais clássicos na aplicação em baterias, porém devido à fase α possuir maior desordenamento e distanciamento entre as lamelas tem-se melhores propriedades eletroquímicas quando comparadas à fase β , uma vez que nesta forma existe uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, além da alta facilidade de difusão iônica [52].

O α -Ni(OH)₂ é um material termodinamicamente meta-estável, o que significa que durante processos contínuos de carga e descarga em meio alcalino ocorre a conversão do α -Ni(OH)₂ em β -Ni(OH)₂, sendo este último termodinamicamente estável. Este fator acaba sendo um dos principais motivos da não utilização do α -Ni(OH)₂ como material de eletrodo em sistemas de armazenamento de energia. Porém, nos últimos tempos tem-se realizado estudos para melhorar o desempenho eletroquímico deste material ao efetuar a substituição isomórfica dos íons níquel por íons de metais de transição, demonstrando que é possível obter ótimos resultados principalmente de capacidade de carga específica [63 – 65].

Tian e colaboradores [66] mostraram que os testes de carga e descarga galvanostática dos hidróxidos de Ni-Al LDH-NO₃ e Ni-Al LDH/rGO apresentam alta capacidade específica e estabilidade em seus ciclos. As capacidades específicas para o Ni-Al LDH-NO₃ são de 656 à 271 C/g com retenção de 41% para uma faixa de corrente específica de 1 – 10 A/g enquanto que o Ni-Al LDH/rGO foi de 888 à 610 C/g com retenção de 68% de sua carga inicial para a mesma faixa de corrente específica. Para Ge e colaboradores [67] a fim de avaliar a estabilidade

cíclica do Ni-Al LDH, realizou-se a medição de GCD ao longo de 1000 ciclos observando que ocorre uma diminuição da capacidade específica relacionada a instabilidade estrutural do hidróxido durante o processo de carga e descarga. Neste sentido, percebe-se que o Ni-Al LDH pode apresentar comportamentos eletroquímicos diferentes na presença de outros materiais, pois a combinação com o alumínio favorece o aumento da reversibilidade, a capacidade e estabilidade cíclica. Em contrapartida, quando não há a presença de outros materiais, a capacidade específica tende a ser menor. Apesar do Ni-Al LDH apresentar uma redução na capacidade específica, o material possui um comportamento eletroquímico superior em relação ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.3 Técnicas Eletroquímicas

A eletroquímica é uma das principais ferramentas voltadas para estudo de reações de oxirredução na qual associa o fluxo de elétrons de acordo com as mudanças químicas que ocorrem no meio reacional [68, 69]. Como forma de aprofundar nos estudos eletroquímicos, são realizadas a aplicabilidade de técnicas como a Voltametria Cíclica (CV) e Carga e Descarga Galvanostática (GCD).

2.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (do inglês *Cyclic Voltammetry* - CV) é uma técnica eletroanalítica utilizada para investigação de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas através de curvas de corrente-potencial. Esta técnica fornece rapidamente informações relevantes sobre a termodinâmica de processos redox, cinética de transferência de elétrons, reversibilidade de reações, reações catalíticas, entre outros. No geral, a voltametria cíclica é caracterizada por uma varredura de potencial em uma direção e em sequência o sentido da varredura é invertido, com representação em sinal de excitação triangular como na **Figura 7 (A)** enquanto é feita a medida da corrente, originando um voltamograma cíclico como na **Figura 7 (B)** [70 – 72].

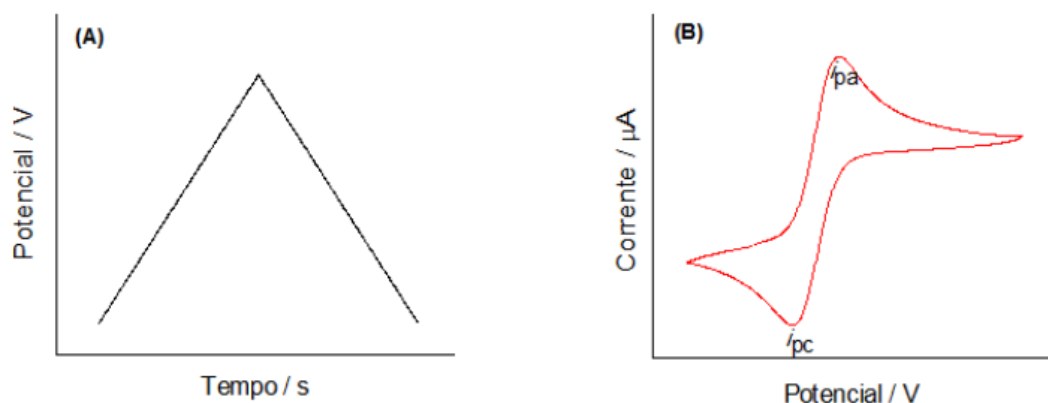


Figura 7: (A) Sinal de excitação na voltametria cíclica. (B) Resposta voltamétrica obtida. Adaptado de SILVA, D. M. da. Detecção eletroquímica de captopril utilizando eletrodo de pasta de carbono com rutina em solução. 2017. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife. Licença por CC BY-NC-ND <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>> [70].

Esta técnica eletroquímica possibilita obter informações acerca das reações que ocorrem em um sistema e seus potenciais, tornando fundamental o estudo da relação entre a corrente, o potencial e o tempo. Neste sentido, as respostas provenientes do eletrodo são resultantes de uma perturbação no sistema eletroquímico decorrentes da variação do potencial que depende do tempo em uma velocidade de varredura constante. Na voltametria cíclica são utilizados três tipos de eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho, onde ocorrerá a reação de interesse; o eletrodo de referência, onde será controlado o potencial do eletrodo de trabalho e; o eletrodo auxiliar, no qual pode ser composto por platina, ouro, carbono vítreo etc. utilizado na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático. Em relação ao tipo de voltamograma, tudo irá depender do tipo de mecanismo redox que o composto sofrerá na superfície do eletrodo [73, 74].

Na **Figura 8** é apresentado o voltamograma cíclico de uma reação reversível obtido através de um potencial inicial e final (E_i e E_f) definidos. No decorrer da varredura, existem dois pontos no eixo das abcissas em que a corrente atinge o máximo, sendo estes chamados de potenciais de pico anódico (E_{pa}) para a oxidação e potencial de pico catódico (E_{pc}) para a redução. No ponto máximo também é obtido as correntes alcançadas nestes potenciais, sendo estas chamadas de corrente de pico anódico (i_{pa}) e corrente de pico catódico (i_{pc}). As retas que cortam o voltamograma representam os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$). Os potenciais de meia

onda correspondem a metade do valor da densidade de corrente referente aos picos anódicos e catódicos [72 – 74].

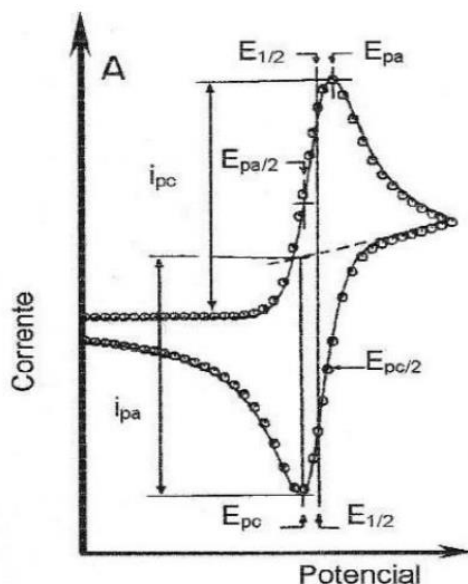


Figura 8: Representação de um voltamograma cíclico para um sistema reversível com seus parâmetros. Adaptado de KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Voltametria Cíclica. J. Chem. Educ., v. 60, p. 702 – 706, 1983. Copyright © 2022, permitido por American Chemical Society [74].

Através da voltametria cíclica pode-se determinar a reversibilidade do processo além de identificar os processos de oxidação, redução, adsorção ou dessorção. Sendo assim, para saber se o processo é reversível, observa-se a razão entre a corrente de pico anódica (i_{pa}) e catódica (i_{pc}) na qual deve ser igual a 1; o E_{pa} e E_{pc} precisa ser independente da velocidade de varredura etc. A concentração do analito está diretamente associada com a corrente de pico em temperatura ambiente através da Equação de Randles-Sevcik (13) [75]:

$$i_p = \pm (2,686 \cdot 10^5) n^2 A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

em que (i_p) é a corrente de pico em amperes, (n) é o número de elétrons provenientes da reação redox, (A) corresponde a área ativa do eletrodo (cm^2), (D) é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a concentração (mol cm^{-3}) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}) [75].

Na **Figura 9** é apresentado curvas voltamétricas para espécies imobilizadas na superfície do eletrodo. Este comportamento é designado para filmes finos ou para filmes que possuem uma monocamada ou submonocamada revestindo o eletrodo [73, 74, 76].

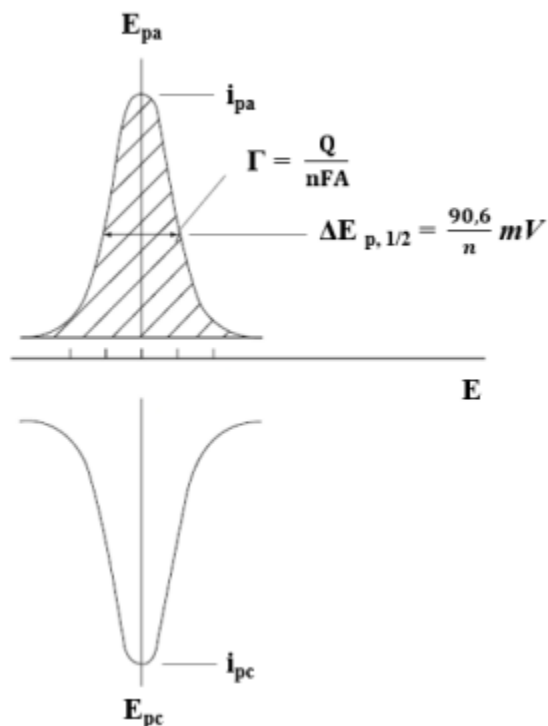


Figura 9: Modelo de voltamograma cíclico para uma espécie eletroativa imobilizada na superfície do eletrodo. Adaptado de NICHOLSON, S. R.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography, Analytical Chemistry. 36, p. 706 – 723, 1964. Copyright © 2022, permitido por American Chemical Society [76].

A partir da **Figura 9**, observa-se a semelhança de perfil das ondas anódicas e catódicas em relação ao formato de um sino e sua simetria, não apresentando deslocamento em seus potenciais de pico anódico e catódico. Neste modelo, a corrente de pico (i_p) será diretamente proporcional à concentração superficial e terá uma variação linear em função da velocidade de varredura. Para calcular a concentração superficial deste comportamento aplica-se a Equação **14**, onde utiliza a integral da área da onda voltamétrica em que (Γ) representa a concentração superficial (mol cm^{-2}), (Q) é quantidade de carga (C), (n) é o número de elétrons envolvidos na reação, (F) é a constante de Faraday ($96.484,86 \text{ C mol}^{-1}$) e (A) corresponde a área ativa do eletrodo (cm^2) [75, 76].

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma^* \quad (14)$$

Sendo assim, a voltametria cíclica é uma ferramenta essencial para o estudo das reações, fornecendo perfis voltamétricos que irão depender do tipo de mecanismo redox que a espécie eletroativa sofrerá no eletrodo.

2.3.2 Carga e Descarga Galvanostática

A cronopotenciometria ou carga e descarga galvanostática (do inglês, *Galvanostatic Charge Discharge - GCD*) é uma técnica eletroquímica utilizada para obtenção de resultados quantitativos de maior exatidão sobre as reações que ocorrem no eletrodo. Através da técnica é possível saber a eficiência do dispositivo e a ciclabilidade para posteriores análises acerca da retenção da capacidade de carga. No geral, o método consiste no registro do potencial em função do tempo submetido a uma corrente constante, na qual é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Sendo assim, é definida uma corrente positiva e negativa em um intervalo de tempo determinado, e durante este intervalo é gerado um sinal de potencial em função do tempo. Assim, a técnica permite a investigação do potencial elétrico através de uma carga positiva utilizada para carregamento e uma negativa aplicada para o descarregamento do eletrodo [77 – 80]. Na **Figura 10** é apresentada um gráfico de ensaio de carga e descarga.

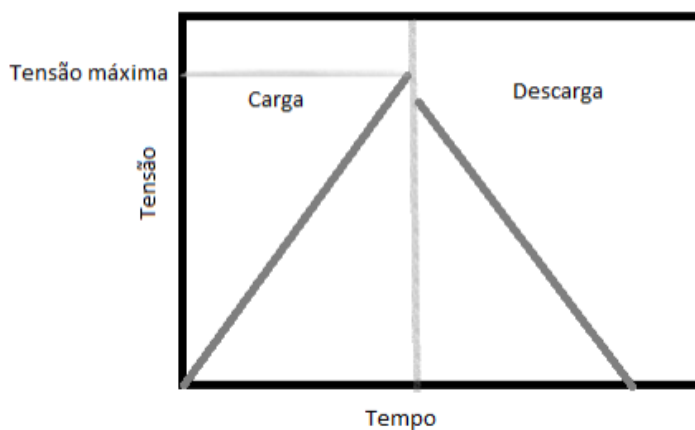


Figura 10: Representação de um ensaio de carga e descarga. Adaptado de KLEM, M. S. Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS. 2017. 116f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente. Licença por CC BY <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>> [79].

Durante a análise da espécie eletroativa, a concentração das espécies pode diminuir ou aumentar na interface do eletrodo. As medidas devem ser efetuadas com total ausência de

convecção e agitação e é necessário que o eletrólito de suporte tenha uma concentração molar superior em relação a espécie que se encontra no eletrodo de trabalho. Neste sentido, conforme a medição da eletrólise acontece, a concentração das espécies vai diminuindo em um processo lento e como consequência, o potencial do eletrodo de trabalho irá mudar na mesma proporção. O potencial do eletrodo de trabalho pode ser determinado pela equação de Nernst e dependerá da razão da concentração das espécies na sua superfície [79 – 81].

A técnica de GCD é caracterizada por um processo eletroquímico regido pela difusão, e em decorrência disto, a corrente deve estar associada ao gradiente de concentração das espécies do processo redox na interface do eletrodo de trabalho [81], conforme a equação de Cottrell (15) apresenta:

$$I_t = i_{(t)} = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} = bt^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

em que: (i_t) corresponde a corrente em um dado tempo (t), (n) é o número de elétrons, (F) é a constante de Faraday (96.484,86 C mol⁻¹), (A) é a área do eletrodo (cm²), (C) é a concentração das espécies oxidadas (mol cm⁻³) e (D) é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas (cm² s⁻¹). Ainda na Equação 15, observa-se uma relação linear entre o ($i_{(t)}$) e ($t^{1/2}$), sendo (b) o coeficiente angular da reta proporcional à concentração das espécies que passaram pelo processo de oxidação ou redução.

Na **Figura 11** é apresentada a curva cronopotenciométrica do potencial em função do tempo a partir da corrente constante. Observa-se em destaque as principais regiões delimitadas em 1, 2 e 3, em que a região 1 apresenta o começo da polarização do eletrodo, mas em E_1 não há polarização do eletrodo. A medida que o potencial vai aumentando, em decorrência da variação do potencial proveniente da carga imposta do carregamento da dupla camada elétrica, o potencial segue em direção até E_2 , caracterizando assim o início das reações eletroquímicas [78 – 81].

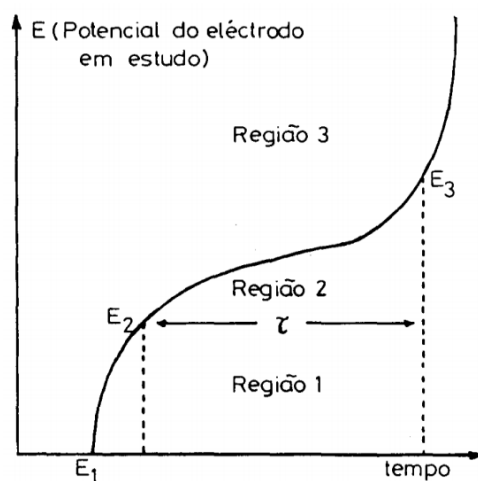


Figura 11: Curva de cronopotenciometria. Adaptado de MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. Quim. Nova, v. 11, n. 4, p. 464 – 478, 1988. Licença por CC BY 3.0 BR <<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/br/>> [78].

Na região 2 em que se encontram os potenciais de E₂ e E₃, a variação do potencial ocorre em razão dos processos de oxirredução no eletrodo de trabalho. É nesta região que é encontrado o tempo de transição (τ) que vai desde o começo da eletrólise até a mudança imediata de potencial. Este parâmetro está relacionado com a concentração das espécies eletroativas em reação, onde cada reação terá um tempo de transição relacionado a sua transferência de elétrons [78 – 81].

Depois de E₃ situado na região 3, a difusão das espécies eletroativas não responde mais a corrente empregada, sendo assim, o potencial mantém aumentando progressivamente em decorrência da decomposição eletrolítica do solvente ou eletrólito, tornando fundamental um limite de potencial estabelecido para que essa eventualidade não ocorra [78 – 81].

Para aprofundamento dos estudos de carga e descarga, apenas a curva de descarga é analisada para assim obter os valores de capacidade específica do material estudado. A carga não é utilizada pois alguns processos eletroquímicos podem ocorrer em paralelo, ocasionando na perda do acúmulo de energia presente no eletrodo [81 – 83]. A Equação 16 é usada para obtenção da capacidade específica:

$$C = \frac{(i \times \Delta t)}{m} \quad (16)$$

onde (C) é a capacidade específica, (i) é a corrente de descarga, (Δt) é o tempo de descarga do eletrodo e (m) é a massa do material ativo presente no eletrodo.

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Sintetizar um hidróxido duplo lamelar de níquel e alumínio para verificação do seu comportamento eletroquímico, propondo a aplicação como material ativo de eletrodo em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.

3.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar um hidróxido duplo lamelar de níquel e alumínio na proporção 90:10 para íons $\text{Ni}^{2+}:\text{Al}^{3+}$;
- II. Caracterizar quanto a morfologia e estrutura dos nanomateriais sintetizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES);
- III. Obter filmes finos a partir de hidróxido duplo lamelar em superfícies de eletrodos de FTO por meio da técnica *spin-coating* em velocidades de rotação selecionadas;
- IV. Avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes finos do hidróxido duplo lamelar por meio das técnicas de Voltametria Cíclica (CV) e Carga e Descarga Galvanostática (GCD).

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes usados neste estudo são de grau analítico, não sendo necessário a purificação prévia destes reagentes. O hidróxido duplo lamelar foi sintetizado utilizando a proporção porcentual de Ni e Al respectivamente de 90:10, com representação NiAl-LDH-90:10. Para fins de comparação, também foi sintetizado o hidróxido de níquel puro estabilizado na fase polimórfica alfa, representado por Ni-100.

4.1 Síntese do LDH de Ni e Al

O LDH de níquel e alumínio foi obtido através do método de Tower modificado [24], utilizado uma proporção de 90:10 respectivamente para Ni e Al. Na **Tabela 1** está apresentada a proporção e o número de mols que foi utilizado.

Em um béquer foram adicionados os sais metálicos hidratados, sendo estes nitratos de níquel e de alumínio (Sigma-Aldrich®), totalizando 0,003 mols. Em sequência, adicionou-se 15 mL de glicerina (Synth®) ao meio reacional. Os sais metálicos foram solubilizados com o auxílio de um agitador magnético (SPLABOR®) em uma velocidade de rotação próxima à 700 rpm em temperatura ambiente de 25 °C. Depois da solubilização completa dos sais metálicos adicionou-se de forma lenta, gradual e sob agitação constante 0,006 mols de KOH (Synth®) solubilizado em 10,0 mL de 1-butanol (Sigma-Aldrich®). A agitação da mistura reacional durou cerca de 6 horas. Após o período de agitação, uma alíquota de 5 mL foi separada para a caracterização morfológica e para as caracterizações eletroquímicas nas quais os filmes finos foram obtidos pela técnica de *spin-coating*. Para o restante da dispersão coloidal, adicionou-se aproximadamente 25 mL de água ultrapura, deixando em repouso por 5 dias para precipitação do material. Após o tempo de repouso, o produto foi isolado por centrifugação, sendo lavado com água ultrapura para remoção dos solventes orgânicos presentes, obtendo assim um gel de cor verde opaco que foi posteriormente seco em uma estufa à 110 °C para obtenção de um pó fino.

Tabela 1: Proporções de nitrato de níquel e alumínio utilizadas para a síntese do LDH.

Sol	Nº de mols $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Nº de mols $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Total de mols
Ni-100	0,003	-	0,003
NiAl-LDH-90:10	0,0027	0,0003	0,003

4.2 Caracterizações dos Nanomateriais

4.2.1 Difractometria de Raios X (XRD)

Os nanomateriais obtidos foram caracterizados por um difratômetro de raios X (SHIMADZU DRX-6000), utilizando fonte de cobre com linha em Cu ($K\alpha$) (1,54 Å, 40 KV e 20 mA), em passo de 0,05° na faixa de 2θ de 2° – 70°. Nesta análise, utilizou-se o pó do hidróxido de níquel puro e do hidróxido duplo lamelar obtidos. As medidas foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

4.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As análises químicas de superfícies do hidróxido duplo lamelar foram realizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, através de um espectrômetro (Thermo Fisher Scientific® K-Alpha) equipado com analisador hemisférico de elétrons e fonte de radiação monocromática Al $K\alpha$ (1486,6 eV). Os espectros Survey (full-range) e de alta resolução para Ni e Al foram obtidos utilizando energia de passagem de 50 eV. As análises dos dados foram feitas no software Thermo Advantage (Versão 5.921). Os resultados de XPS para amostras estudadas correspondem à uma média de pelo menos três medidas independentes feitas em regiões distintas de cada amostra. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento DTG 60/60 H da SHIMADZU, com fluxo de 50 mL/min e cadinho de platina em atmosfera de nitrogênio utilizando uma rampa de aquecimento de 5 °C/min e temperatura final de 700 °C. As

medidas foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O estudo da morfologia dos nanomateriais com obtenção das imagens foram obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-2100 FEG) utilizando uma tensão de aceleração de 200 kV. O preparo das amostras ocorreu em um grid de cobre (TedPella®), utilizando 2 a 4 μL de uma dispersão diluída em água do LDH obtido. As imagens foram obtidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.2.5 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

As análises químicas dos elementos Ni e Al foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (Perkin Elmer OPTIMA 8300), com potência e fluxo de argônio do plasma de 1500 W e 15 L/min, respectivamente, e fluxo de nebulização de 0,5 mL/min. A calibração foi realizada utilizando-se padrões monoelementares dos analitos de interesse e o elemento escândio (Sc) como padrão interno. A análise química foi obtida no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás. As amostras foram preparadas utilizando 100 mg da síntese do Ni-100 e do NiAl-LDH-90:10 separadamente. Cada amostra foi mantida em um béquer contendo 10,0 mL de uma solução aquosa de HNO_3 1 mol L^{-1} sob uma temperatura de 100 °C por 50 minutos. Após o processo de abertura da amostra, as mesmas foram diluídas em 10 mL de água e encaminhadas para análise. Na análise, foram coletados 5 mL de cada amostra preparada e diluídas individualmente em 15 mL de HNO_3 5%, sendo posteriormente encaminhadas para o espectrômetro de massas para análise dos metais de interesse.

4.3 Preparação e obtenção dos filmes finos a partir do LDH sobre os eletrodos de FTO na proporção definida de Ni e Al

Os filmes finos do hidróxido duplo lamelar sintetizado foram preparados sobre a superfície dos substratos de FTO. Ao iniciar o preparo, foi necessário uma lavagem dos substratos com detergente neutro e posterior enxágue com água para remoção de gorduras e

outros tipos de contaminação. Com a limpeza efetuada, os substratos foram colocados com a superfície condutora voltada para cima em um béquer contendo metanol (Synth[®]) e submetidos a um banho ultrassônico por 15 minutos. Para a avaliação do comportamento eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica foi delimitada uma área de 1,0 cm² sobre o substrato de FTO com o auxílio de uma fita crepe, dispersando nesta área 25,0 µL dos materiais em estudo. Os filmes dos nanomateriais foram obtidos utilizando a técnica *spin-coating* (SCS Spincoat G3P – 8) com rotações de 1000 rpm, 1500 rpm e 2000 rpm por 1 minuto. O substrato de FTO modificado com o LDH foi submetido a um tratamento térmico de 240 °C em uma mufla (EDG 3000 – 10 P) por 30 minutos com objetivo de eliminar os solventes orgânicos provenientes da síntese. Após o tratamento térmico, os substratos de FTO modificados foram acomodados em uma placa petri envolta de papel filme e armazenado em um dessecador.

4.4 Medidas Eletroquímicas

4.4.1 Voltametria Cíclica (CV)

A técnica foi realizada utilizando um potenciostato (µAUTOLAB PGSTAT 302N) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Todas as análises voltamétricas foram realizadas em meio aquoso utilizando um sistema convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de FTO modificado com os nanomateriais de estudo (eletrodo de trabalho), o Ag/AgCl ((KCl = 1,0 mol L⁻¹) E = 0,222 V vs EPH) (eletrodo de referência) e o eletrodo composto de fio de platina (eletrodo auxiliar). Os parâmetros usados para obtenção dos voltamogramas cíclicos correspondem a faixa de potencial de +0,15 a +0,52 V em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹) e com velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹.

4.4.2 Carga e Descarga Galvanostática (GCD)

Para a avaliação da capacidade específica dos materiais de estudo, foi utilizado a técnica de carga e descarga galvanostática. As medidas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605). As curvas de carga e descarga galvanostática foram registradas em uma faixa de potencial de +0,0 a +0,47 V empregando densidades de correntes na faixa de 1 – 15 A g⁻¹ (proporcional a massa ativa

do eletrodo) e em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹) com o uso do mesmo sistema de três eletrodos utilizado na voltametria cíclica.

Para autenticação dos resultados obtidos a partir do estudo das diferentes densidades de corrente, os eletrodos de FTO modificados foram submetidos a técnica realizando 2 ciclos galvanostáticos de carga e descarga em temperatura ambiente, com o último ciclo utilizado para determinação da capacidade específica dos materiais de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10. A estabilidade dos eletrodos foi testada durante 3000 ciclos galvanostáticos de carga e descarga utilizando uma densidade de corrente de 5 A g⁻¹. Antes de iniciar as análises de GCD, os eletrodos de FTO modificados foram submetidos a 70 ciclos voltamétricos em uma velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹ afim de estabiliza-los.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da porcentagem de Ni e Al presente no LDH

As proporções de Ni e Al no LDH foram determinadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente. Os resultados estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Proporção de níquel e alumínio obtida por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente do hidróxido duplo lamelar.

Amostra	Ni (%)	Al (%)
NiAl-LDH-90:10	93,83	6,17

O hidróxido duplo lamelar apresentou uma proporção de Ni:Al diferente daquela determinada teoricamente. Tal discrepância de valor pode estar associada a perda de massa proveniente da manipulação das vidrarias, devido as propriedades higroscópicas do nitrato de alumínio nonahidratado. Sendo assim, para o NiAl-LDH-90:10, as proporções de Ni:Al foram respectivamente 93,83%:6,17%. Apesar da discrepância na proporção, será mantido a nomenclatura do hidróxido duplo lamelar designada até o momento.

5.2 Difração de raios X (XRD)

A Difração de Raios X (do inglês *X-ray diffraction* – XRD) é uma técnica que consiste na interferência construtiva de raios X monocromáticos em uma amostra cristalina. Os materiais cristalinos contêm uma rede de átomos ordenados que difratam os raios X incidentes, gerando um padrão de interferência [84]. Esta técnica é indicada para identificar as fases cristalinas que compõe um material, sendo possível devido ao material cristalino conter átomos com determinadas posições em um arranjo repetitivo ou periódico de longo alcance e com distância entre os planos cristalinos comparáveis ao comprimento de onda dos raios X [85].

Devido à natureza periódica da estrutura cristalina, a radiação espalhada com natureza construtiva resultará em fenômenos de difração característicos que são utilizados como ferramenta investigativa da estrutura cristalina dos materiais [86]. A superposição construtiva das ondas resulta da diferença nos caminhos percorridos pelo feixe de raios X que apresentam

um número inteiro (n) múltiplo de comprimento de onda (λ). Se isso não ocorrer, a superposição torna-se destrutiva, não sendo possível observar sinal de raios X [87].

A difração de feixes de raios X ocorre quando o feixe incidente em um cristal sofre uma reflexão especular (quando o ângulo de incidência (θ) se iguala ao ângulo de reflexão (θ)) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, fazendo com que cada plano reflita uma pequena parte da radiação. Deste modo, os feixes difratados se originam através das reflexões dos planos paralelos de átomos separados por uma distância interplanar (d_{hkl}) produzindo interferências construtivas [88], conforme mostrado na **Figura 12**.

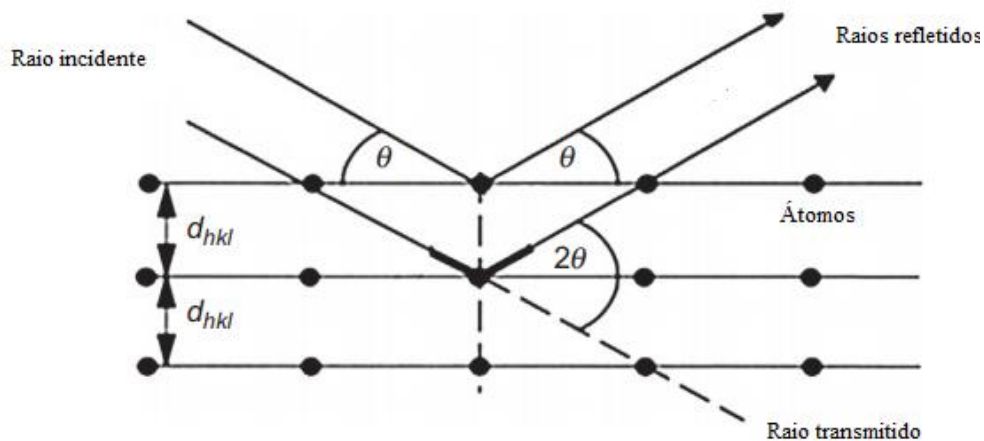


Figura 12: Representação da incidência de raios X. Adaptado de EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Copyright © 2016, permitido por Elsevier Ltd. [86].

O feixe de raios X tem uma parte colidida em um dado plano cristalino sendo difratado, enquanto que parte do feixe que não é difratado continua o percurso para o seguinte conjunto de planos cristalinos de modo consecutivo. Os raios X podem ser refletidos em um plano no qual outros podem penetrar em longo alcance e serem refletidos de planos ainda mais profundos. Cada conjunto de raios X refletidos podem tender a se cancelar caso ressurgirem fora de fase. A difração resultante não é apenas devido a dois planos adjacentes, mas depende também de um grande número de planos em que cada um contribui com uma pequena parte do total. A geometria desta condição mostra os dois caminhos dos raios X que são refletidos e emergem em fase [89]. Assim, a difração é um fenômeno de interação entre os feixes de raios

X incidentes e os elétrons de átomos que irão compor o material, resultando em um espalhamento coerente, ou seja, a onda que se espalha tem direção definida, mesma fase e mesma energia da onda incidente [90].

A interferência construtiva que ocorre entre as frentes de onda produzidas por átomos periodicamente arranjados em um conjunto de planos cristalográficos que são equivalentes é dada pela lei de Bragg (**Equação 17**) [91]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (17)$$

onde (n) é o número inteiro, (λ) é o comprimento de onda da radiação incidente, (d_{hkl}) corresponde à distância interplanar da rede atômica periodicamente arranjada que está relacionada a uma determinada família de planos identificadas pelos índices de Miller (hkl) e (θ) é o ângulo de incidência em relação ao plano cristalino [92].

O hidróxido de níquel é composto por uma célula unitária do tipo brucita que se encontra empacotada com uma distribuição em lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), o que faz este composto apresentar diferentes variedades estruturais, tanto em seu estado reduzido quanto no oxidado, dependendo da ordenação das lamelas. No estado reduzido, este composto pode ser apresentado sob duas fases polimórficas chamadas de α e β , no qual a estrutura das duas se diferencia devido ao empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a fase β e desordenamento para a fase α . Para a fase α , ainda se tem moléculas de água e ânions que podem ser encontrados na região interlamelar [52].

Os difratogramas do Ni-100 e do NiAl-LDH-90:10 estão apresentados na **Figura 13**. O Ni-100 apresenta três picos de difração característicos que correspondem aos planos de difração (003), (101) e (110), enquanto que o NiAl-LDH-90:10 apresenta quatro picos de difração característicos, sendo estes (003), (006), (101) e (110). Para a região de baixo ângulo 2θ em 5° à 10° , foi observado que os materiais apresentaram um pico para Ni-100 em $2\theta = 7,91^\circ$ (11,16 Å) e para NiAl-LDH-90:10 em $2\theta = 8,71^\circ$ (10,14 Å), conforme ilustrado na **Figura 14**. O pico de difração correspondente a região que se refere ao plano cristalográfico (003), está diretamente relacionado a distância basal dos materiais e a posição encontrada em 2θ para este pico basal indica que os materiais se encontram na fase polimórfica α . Em geral, relaciona-se

os picos de difração (003) e (006) com a formação dos hidróxidos, o pico (101) com as desordens das lamelas e o pico (110) com a distância metal-metal [93].

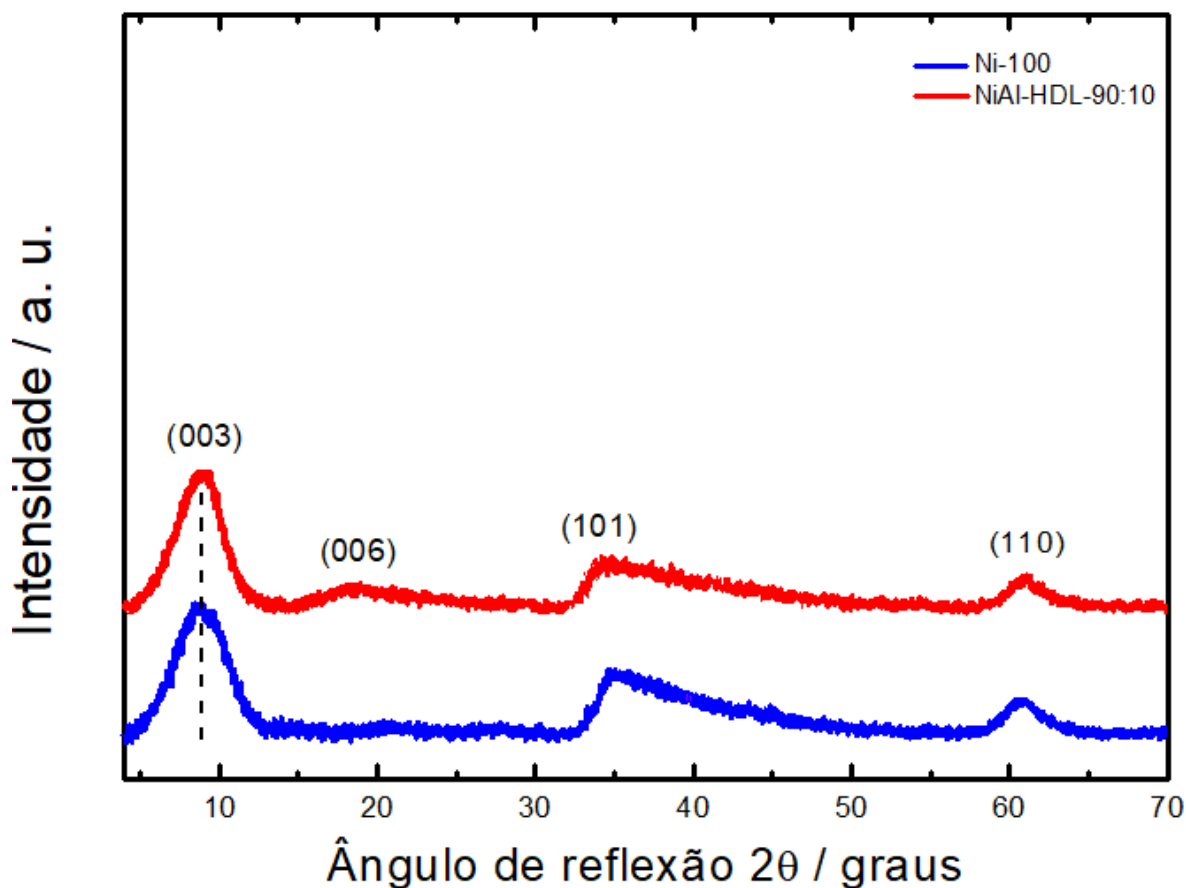


Figura 13: Difratoograma de raios X de pó para os materiais de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10.

Foi observado que com o aumento da porcentagem de alumínio, o pico basal (003) localizado na região de baixo ângulo 2θ dos materiais deslocou-se para valores maiores de 2θ , indicando que ocorreu uma diminuição das distâncias basais. A diminuição das distâncias basais ocorre devido à diminuição do raio iônico médio dos metais precursores que compõem estes materiais. Em um ambiente octaédrico, o raio iônico do Ni^{2+} é de 83 pm enquanto que do Al^{3+} é de 68 pm, sendo assim é evidenciada a diminuição da distância basal em função do aumento da porcentagem de alumínio, uma vez que o Al^{3+} tem o raio menor que o do Ni^{2+} . Deste modo, como os raios iônicos do Ni^{2+} e Al^{3+} apresentam esta diferença, é observado um

deslocamento considerável do pico de difração (003) decorrentes do aumento das concentrações de íons Al no hidróxido duplo lamelar [93].

O tamanho médio dos grãos que compõe o hidróxido duplo lamelar de níquel e alumínio foi estimado através da equação de Debye-Scherrer (**Equação 18**):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_b} \quad (18)$$

onde (t) corresponde ao tamanho médio dos cristalitos, (λ) é o comprimento de onda de raio X, (B) é a largura do pico à meia altura da amostra e (θ_B) é o ângulo de Bragg. Para obtenção do parâmetro B, foi preciso ajustar o piso basal (003) utilizando uma função gaussiana [93, 94] conforme a **Figura 14**.

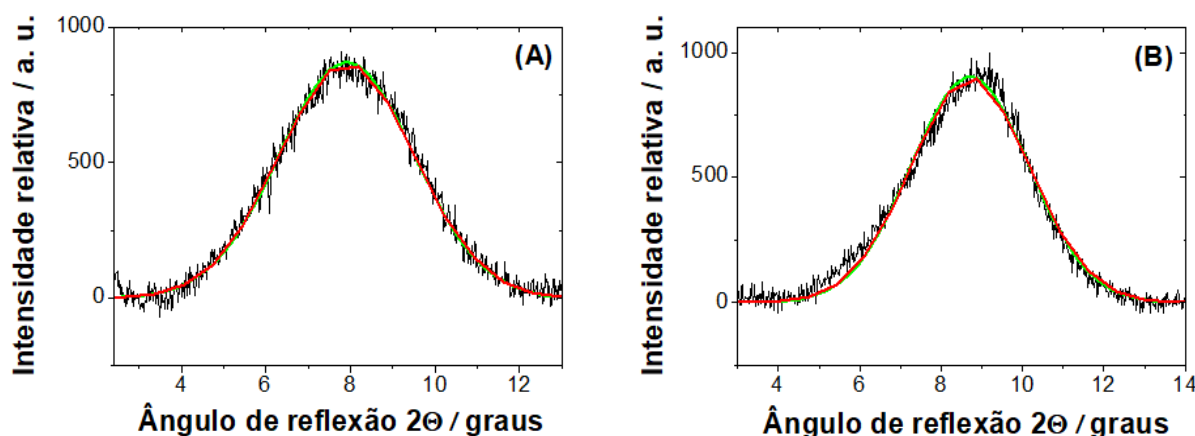


Figura 14: Ajuste do pico basal (003) com função gaussiana para obtenção da largura a meia altura do pico (parâmetro B da equação de Debye-Scherrer), sendo (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10.

O tamanho médio dos grãos obtidos foram de 2,10 e 2,33 nm respectivamente para Ni-100 e NiAl-LDH-90:10. A obtenção das nanopartículas de hidróxidos influencia no aumento da área superficial específica do eletrodo, o que pode gerar uma melhora significativa nos processos de transporte de íons e elétrons [86, 126, 127].

5.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*) é uma técnica que utiliza o efeito fotoelétrico para analisar a composição química e a estrutura

de uma superfície. O efeito fotoelétrico foi fundamentado por Einstein no século XX, e é caracterizado pela energia transportada por um fóton de raios X ($h\nu$) no qual é absorvido por um elétron do átomo, originando o estado excitado que é relaxado pela emissão de um fotoelétron vindo das camadas eletrônicas mais internas do átomo [95 – 97]. O efeito fotoelétrico é representado por meio do diagrama de níveis de energia conforme ilustrado na **Figura 15**.

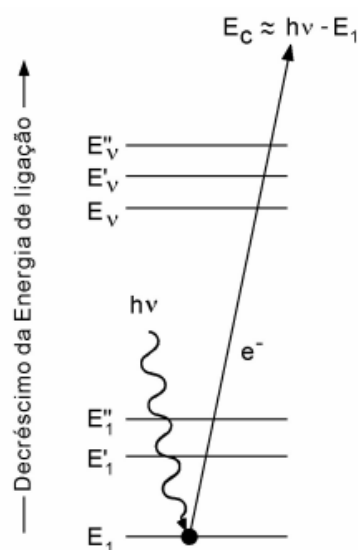


Figura 15: Representação do processo de XPS, em que as linhas inferiores E_1'' , E_1' e E_1 correspondem as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as linhas superiores E_v'' , E_v' e E_v correspondem a alguns níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada. Adaptado de RIBEIRO, E. S. *et al.* Princípios básicos de XAS e XPS. Chemkeys – Liberdade para aprender, p. 1 – 14, 2003. Licença por CC BY-NC-SA <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>> [97].

Assim, o XPS decorre da interação entre fótons nos quais são lançados sobre a superfície da amostra em vácuo, com uma fonte de raios X monoenergética para análise da energia cinética dos fotoelétrons emitidos. A energia cinética (E_c) dos elétrons que são emitidos podem ser medidas por um analisador de elétrons, onde a E_c do fotoelétron que abandona o átomo alvo depende da energia do fóton incidente ($h\nu$) sendo definido pela **Equação 19** [96, 97], conhecida como equação do efeito fotoelétrico, onde:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (19)$$

(E_c) é a energia cinética, ($h\nu$) é a energia do fóton incidente, (E_b) é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e (ϕ) é a função de trabalho [97].

Os elementos que se encontram na superfície da amostra são caracterizados pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos gerados, sendo possível efetuar o cálculo da energia de ligação do elétron no nível que está situado. Como os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, os fotoelétrons vão possuir uma distribuição de energia cinética dos picos discretos que estão associados as camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A partir da área integrada do pico que é diretamente proporcional a quantidade de átomos no volume detectado, tem-se a identificação da composição da superfície da amostra [107, 108]. No geral, a técnica de XPS é muito utilizada para explorar as estruturas eletrônicas de moléculas, sólidos e superfícies por meio do efeito fotoelétrico além de determinar o estado de valência dos íons metálicos.

A fim de obter informações sobre a composição química e o estado de valência dos metais que compõe a matriz do hidróxido duplo lamelar de Ni e Al, a análise de XPS foi realizada com o pó resultante. As leituras dos espectros de XPS foram efetuadas de duas formas, obtendo o espectro survey de XPS conforme a **Figura 16** para o Ni-100 e o NiAl-LDH-90:10 além do espectro de alta resolução para o Ni e Al conforme a **Figura 17**.

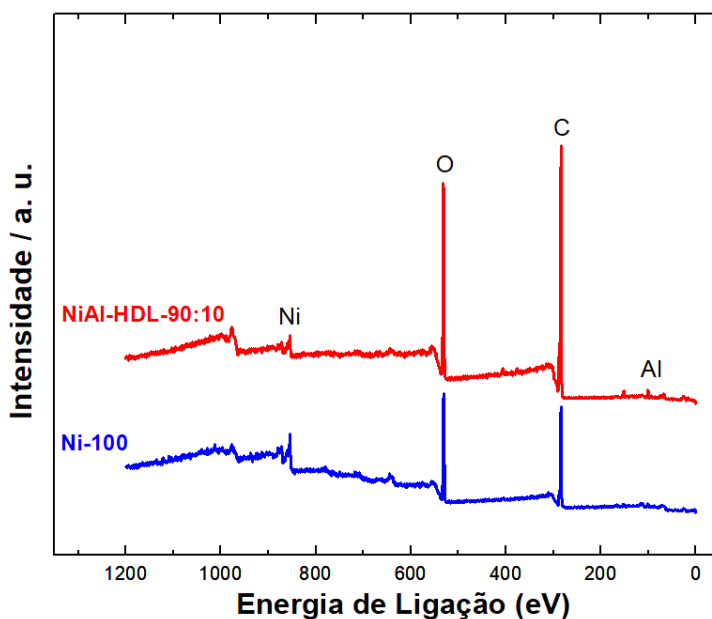


Figura 16: Espectro survey de XPS das amostras de (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10.

Na **Figura 16** é possível observar os picos característicos que compreende as energias de ligação dos metais de Ni e Al, respectivamente de 854,66 eV e 73,1 eV. Os picos encontrados em 282 eV e 530 eV são devidos à presença dos elementos C e O, em que ambas são atribuídos ao material orgânico usado no processo de síntese e o O 1s também pode ser proveniente dos grupos OH⁻ e H₂O adsorvido nos materiais.

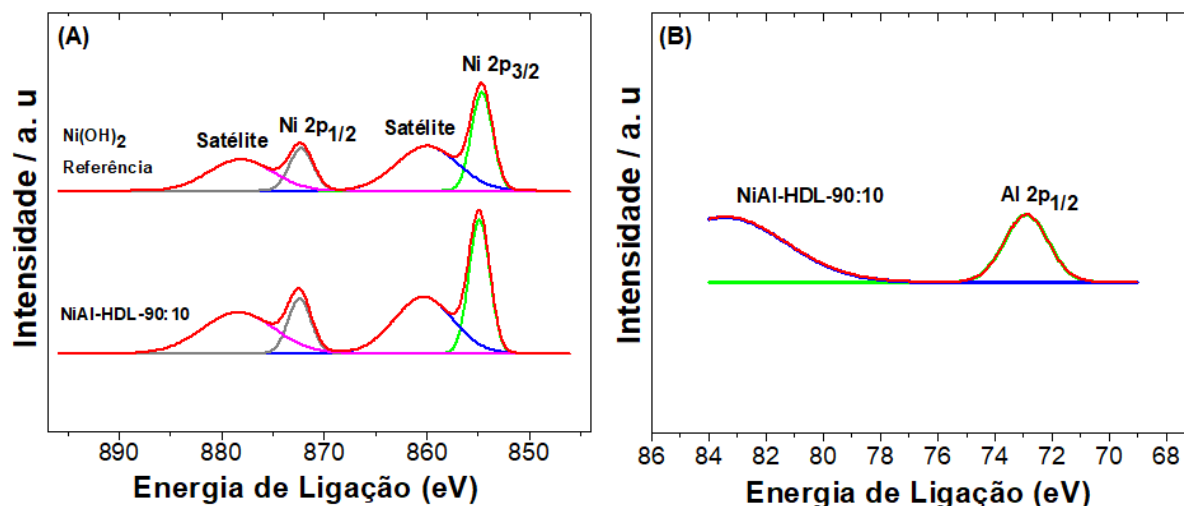


Figura 17: (A) Espectro de alta resolução de XPS do NiAl-LDH-90:10 utilizando como referência o Ni(OH)₂. (B) Espectro de alta resolução de XPS do NiAl-LDH-90:10 utilizando como referência o metal Al.

Na **Figura 17 (A)** observa-se o espectro de alta resolução do Ni 2p para o Ni(OH)₂ referência, onde é apresentado duas bandas principais em 854,7 eV e 872,2 eV, atribuídos respectivamente aos dupletos Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} com bandas satélites em 860,6 eV e 878,7 eV, o que demonstra a presença de Ni²⁺. Quando analisamos os espectros do NiAl-LDH-90:10 observa-se que este apresenta muita semelhança com o espectro referência de Ni(OH)₂, estando todos conforme aqueles encontrados na literatura [99 – 101]. Para a amostra de NiAl-LDH-90:10 encontrou-se as bandas principais em 854,8 eV para Ni 2p_{3/2} e 872,3 eV para Ni 2p_{1/2}, com separação da energia de spin dos dupletos de 17,5 eV.

Na **Figura 17 (B)** é apresentado o espectro de alta resolução para o Al 2p utilizando o metal Al como referência. A energia de ligação encontrada foi de 72,98 eV para o NiAl-LDH-90:10, sendo esta atribuída ao estado de duplete Al 2p_{1/2} [102].

As bandas de energia de ligação obtidas para todos os materiais apresentaram uma boa definição, sem a presença de ruídos. O espectro de XPS do hidróxido duplo lamelar obtido foi

comparado com outros espectros padrões de XPS de energias de ligação na região de transição do Al 2p para Al_2SiO_5 e Al_2O_3 , porém a energia de ligação destes não são compatíveis com as encontradas [102]. Sendo assim, não foi encontrado outros estados de oxidação identificáveis para o alumínio no material sintetizado além do +3, evidenciando que o material obtido é do tipo hidróxido duplo lamelar.

5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA (*Thermo Gravimetric Analysis* - TGA) é uma análise termoanalítica caracterizada pela avaliação da variação de massa de uma dada amostra em função da variação de temperatura e do tempo em condições controladas de aquecimento com fluxo de gás inerte (N_2 ou Ar) ou oxidante (ar sintético ou O_2) em uma vazão estabelecida ou sem fluxo. Em geral, esta termoanálise avalia o ganho e/ou perda de massa em função do tempo ou da temperatura, apresentado a sua derivada primeira chamada de DTGA, a qual é baseada na variação da massa em relação ao tempo [50, 103].

A análise tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica dos materiais, além de determinar os parâmetros voltados para a resistência térmica, umidade, entre outros. É possível fazer a aplicação de três modos de programação de temperatura, podendo ser isotérmica, quase-isotérmica ou dinâmica [103].

A estabilidade térmica do LDH constitui uma propriedade fundamental, visto que os mesmos apresentam uma decomposição característica ligada à natureza dos cátions e dos ânions presentes em sua estrutura. A decomposição é caracterizada por três etapas endotérmicas. A primeira etapa de decomposição térmica é atribuída à perda de água de hidratação do material e das moléculas de água adsorvidas e intercaladas em uma temperatura aproximada de 200°C . A segunda etapa está vinculada a temperaturas entre 200° e 500°C , onde ocorre a perda de parte das hidroxilas e do ânion intercalado produzindo óxidos-hidróxidos mistos, além da perda de solventes provenientes da síntese. Para temperaturas acima de 500°C , que compõe a terceira etapa endotérmica, é observado a decomposição dos grupos hidroxilas residuais, com o colapso da estrutura lamelar e a predominância de óxidos mistos amorfos [104]. Desta forma, para a elucidação dos processos térmicos e conhecimento da temperatura dos solventes presentes nos materiais, a análise TGA/DTGA foi realizada, conforme mostrado na **Figura 18**.

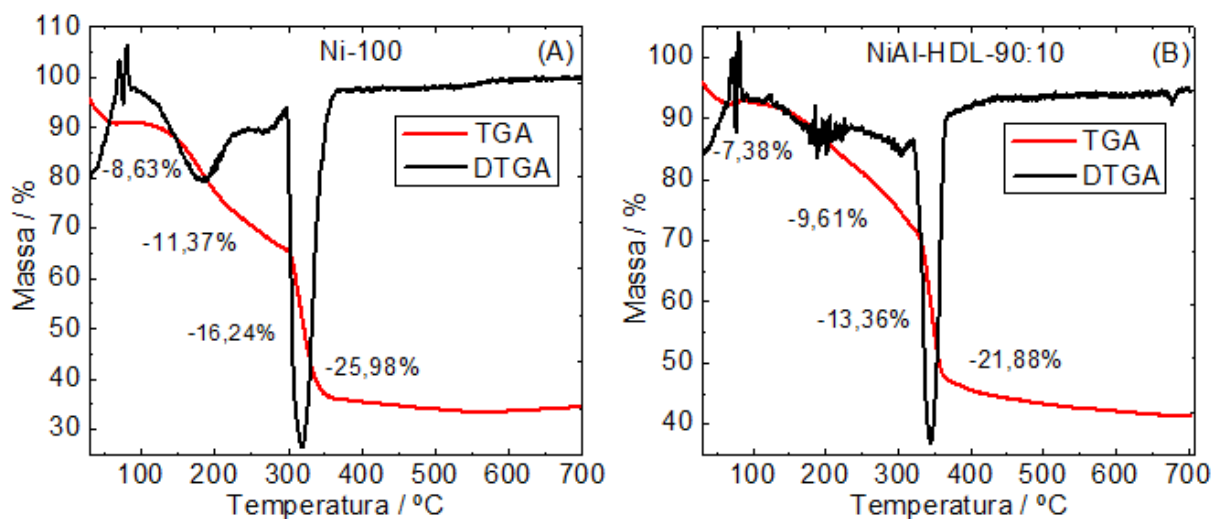


Figura 18: Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do (A) Ni-100 e (B) NiAl-LDH-90:10 na forma de pós.

Na **Figura 18 (A e B)** podemos observar que os processos de perda de massa acontecem na faixa de 25° à 700° C. No primeiro processo de perda de massa, as temperaturas entre 25 e 100 °C são atribuídos a eliminação de água, sendo (A) Ni-100 de 8,63% e (B) NiAl-LDH-90:10 de 7,38%. As perdas de massa que ocorrem entre 170 e 300 °C podem ser atribuídas a saída dos solventes orgânicos provenientes da síntese, como a glicerina e o butanol, em um total de (A) Ni-100 de 11,37% e (B) NiAl-LDH-90:10 de 9,61%. Os processos de perda de massa seguintes que ocorrem entre 320 e 351 °C são provenientes dos processos de desidratação/desidroxilação dos materiais com formação de óxidos. As temperaturas e suas perdas de massa correspondentes relacionadas a este processo de desidratação/desidroxilação das amostras, correspondem (A) Ni-100 à 319 °C com 16,24% e (B) NiAl-LDH-90:10 à 345 °C com 13,36%. Por fim, é apresentado o último processo de perda de massa que ocorre entre 360 e 700 °C, sendo este atribuído a degradação da estrutura lamelar e decomposição de hidróxido de Ni-Al em óxido da amostra de NiAl-LDH-90:10, com perda de massa respectivamente de 21,88%, e na amostra de Ni-100 com perda de massa de 25,98%. No material contendo íons de Ni e Al é observado que o pico de perda de massa relacionado ao processo de desidratação/desidroxilação é mais fino quando comparado ao material contendo íons de Ni puro, o que pode estar relacionado a presença do alumínio na estrutura [93].

A temperatura do processo de desidratação/desidroxilação tende a ser maior conforme aumenta a porcentagem de substituição do alumínio. Sendo assim, a temperatura para o Ni(OH)_2 é de 319 °C, mas ao substituir 10% de níquel por alumínio a temperatura aumentou para 345 °C. Desta forma, à medida que o alumínio é adicionado na matriz de hidróxido de níquel, o material na forma de LDH tende a ter uma estabilidade térmica maior, o que caracteriza o aumento da temperatura de desidratação/desidroxilação do material [105].

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) é uma técnica que permite conhecer a microestrutura de um material, possibilitando a visualização da morfologia, identificação de defeitos, estrutura cristalina, relação de orientação entre fases, tamanho, composição química dos materiais, entre outros. As medidas são efetuadas em resolução espacial e em energia sob condições de alto vácuo [106, 107].

Para a efetuação da medida de TEM, um feixe de elétrons é gerado e transmitido através de uma amostra suficientemente fina (transparente ao feixe). Os feixes resultantes da interação com a amostra são combinados por meio da lente objetiva para assim trazer informações internas do material, analisando a morfologia, defeitos, estrutura cristalina, entre outros. Depois do processo da lente objetiva, as lentes restantes têm a função de ampliar a imagem para observação na tela ou registro micrográfico. Com o uso de detectores especiais, os sinais que são gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser recolhidos para obtenção de informações sobre a composição química [108 – 111]. Na **Figura 19** é mostrado a representação esquemática do microscópio eletrônico de transmissão.

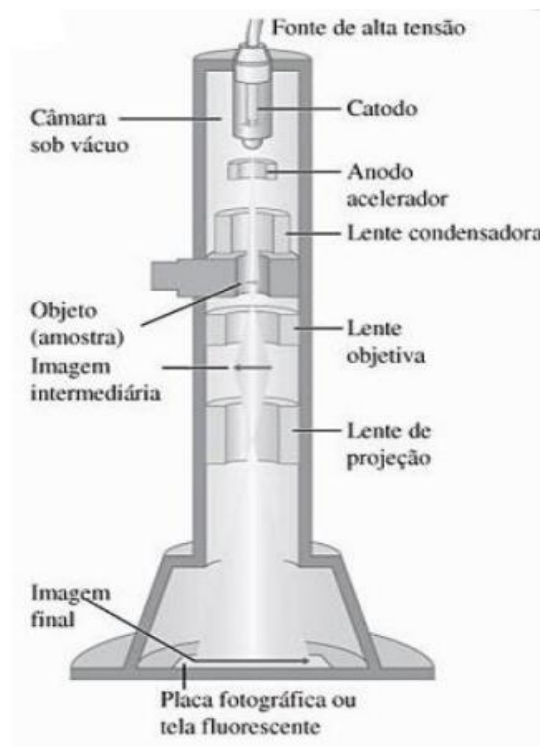


Figura 19: Representação esquemática do microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de RAMOS, T. M. Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Licença por CC BY-NC-SA <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>> [111].

Para obtenção das informações morfológicas sobre o LDH obtido além da confirmação da natureza nanoestruturada deste, as imagens de TEM foram realizadas conforme mostrado na **Figura 20**. Na **Figura 20 (A e B)** são apresentadas as imagens TEM obtidas com uma escala de 10 nm para o Ni-100 e para o NiAl-LDH-90:10. É possível observar que as nanopartículas possuem tamanhos inferiores à 10 nm e se encontram bem distribuídas, além de apresentarem aspecto esférico com ausência de agregação do material. Este conjunto de características fornecem um aumento na área superficial dos materiais diminuindo o caminho de transporte de elétrons e íons através do eletrodo-eletrólito, tornando estes materiais interessantes para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia [112].

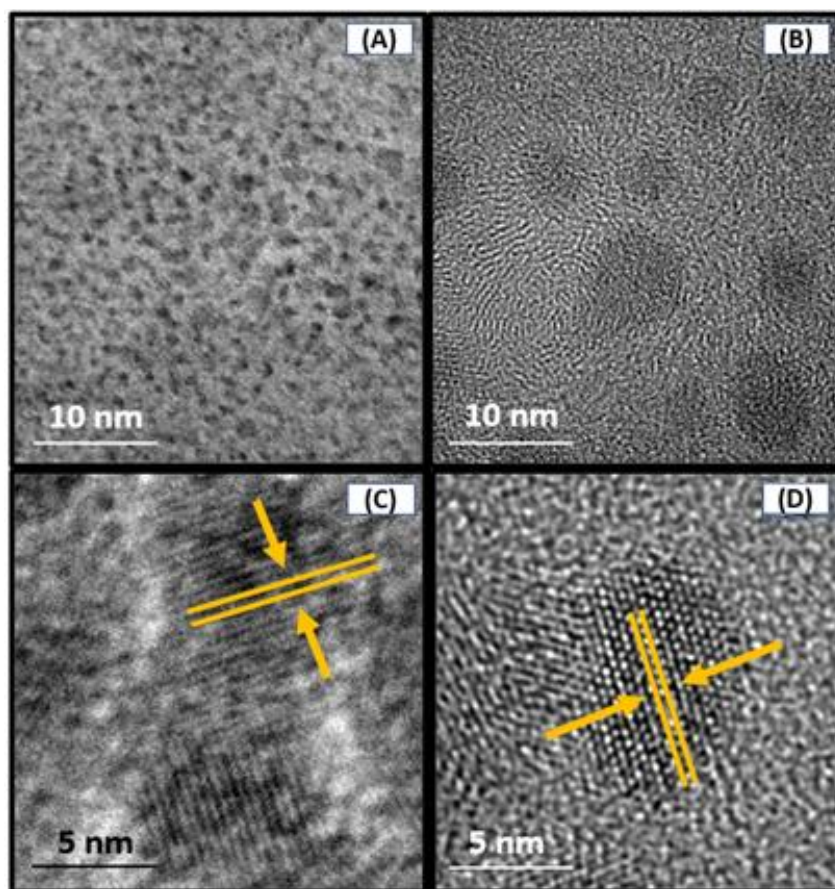


Figura 20: Imagens de TEM e HRTEM respectivamente para o Ni-100 (A e C) e NiAl-LDH-90:10 (B e D).

Para a **Figura 20 (C e D)** são apresentadas as imagens HRTEM com tamanho médio de 5 nm para as nanopartículas das amostras estudadas. A partir destas imagens, é selecionado as franjas de interferência mais nítidas das amostras para cálculo das distâncias interlamelares, sendo estas de 0,211 nm para o Ni-100 e 0,199 nm para o NiAl-LDH-90:10.

Os materiais analisados obtiveram valores de distância dos planos de interferência que se assemelha ao esperado para diversos óxidos. Os processos de desidroxilação/desidratação dos nanomateriais em decorrência do aquecimento local causado pelo feixe de elétrons e pelo elevado nível de vácuo na câmara que envolve as amostras durante as análises de TEM, facilita a desidratação das amostras e consequente conversão de hidróxidos em óxidos no decorrer da obtenção das imagens. Neste sentido, as distâncias interlamelares obtidas seriam referentes aos óxidos formados [128].

Os valores dos espaçamentos interlamelares nas imagens de HRTEM para os materiais estudados estão em conformidade com os encontrados na literatura, sendo comparados com materiais de óxidos. Conforme relatado no trabalho de Tian e colaboradores [66], as nanopartículas de NiO foram obtidas com distância interlamelar de 0,257 nm. Gomes e colaboradores [12] apresentaram em seu estudo nanopartículas baseadas em hidróxidos mistos de níquel e manganês com distância interlamelar de 0,207 nm. Por último, Xing e colaboradores [114] obtiveram nanopartículas de NiCo-LDH com distância interlamelar de 0,22 nm.

Através das imagens de TEM e HRTEM dos materiais, os resultados estimados evidenciam que o método de Tower modificado adotado para a realização da síntese foi bem-sucedido, pois através deste método foi possível obter o LDH com dimensões nanométricas [112, 113].

5.6 Medidas Eletroquímicas

5.6.1 Comportamento Eletroquímico dos substratos de FTO modificados com os filmes dos nanomateriais

5.6.1.1 Estudo da Velocidade de Rotação para obtenção de Filmes Finos

A técnica de *spin-coating* é utilizada para deposição de filmes finos por centrifugação para obtenção de espessuras precisas por meio do controle de parâmetros como concentração da solução, velocidade de rotação (velocidade do spinner) e taxa de evaporação do solvente. Esta técnica é caracterizada por sua simplicidade de aplicação e grande reprodutibilidade em amostras, além de ser um método de baixo investimento para produção de filmes com alta homogeneidade [115 – 118].

A técnica *spin-coating* é dividida em quatro etapas, sendo estas: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação. A primeira etapa consiste na deposição do agente modificador sobre a superfície do substrato, onde este substrato é submetido à uma rotação em alta velocidade angular. Devido a ação da força centrífuga, o líquido flui radialmente causando um espalhamento homogêneo, originando a etapa de “spin-up”. O excesso do líquido que flui é lançado para fora da borda do substrato, originando a etapa de “spin-off”. A fina camada formada sobre o substrato é reduzida com a evaporação do solvente, pois é um mecanismo primário para redução da espessura do filme formado. A espessura do filme resultante segue a

natureza do agente modificador e os parâmetros que são utilizados para obtenção dos filmes, como a velocidade de rotação e o tempo [118, 119]. Na **Figura 21** é apresentada as etapas da técnica *spin-coating* esquematizadas.

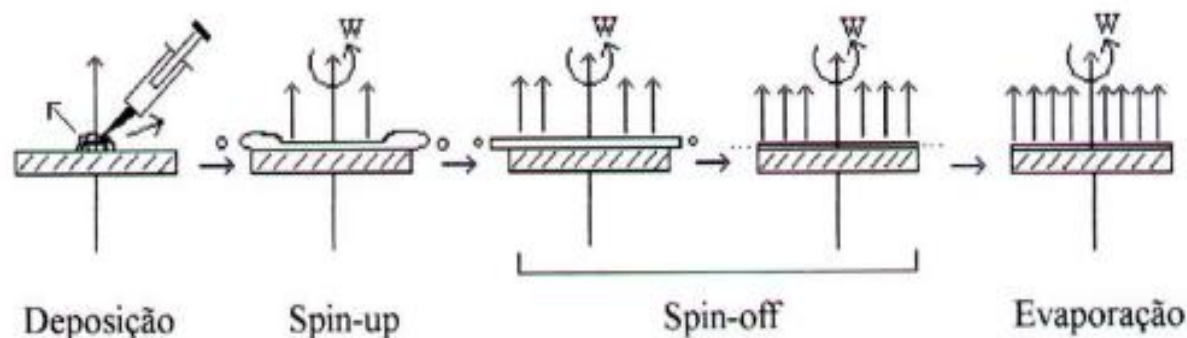


Figura 21: Esquema das etapas da técnica de spin-coating. Adaptado de MELO, L. de O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb_2O_5 dopados com Li^+ visando possível aplicação em arquitetura. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP. Copyright © 2001-2022 [119].

Para iniciar as caracterizações eletroquímicas do hidróxido duplo lamelar, foi necessário efetuar a avaliação da influência das velocidades de rotação para obtenção dos filmes através da técnica de *spin-coating*. Para isso, os filmes de Ni-100 sobre substrato de FTO foram obtidos em velocidades de rotação de 1000, 1500 e 2000 rpm. Após obtenção dos filmes, estes foram encaminhados para um tratamento térmico em uma mufla, sendo aquecidos à 240 °C por 30 minutos para eliminação dos solventes oriundos da síntese.

Para avaliação do comportamento eletroquímico dos filmes obtidos, foi aplicada a técnica de voltametria cíclica, onde os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma faixa de potencial de +0,15 V – +0,52 V em KOH 1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹. Na **Figura 22** são apresentados os voltamogramas dos eletrodos de Ni-100 nas diferentes velocidades de rotação.

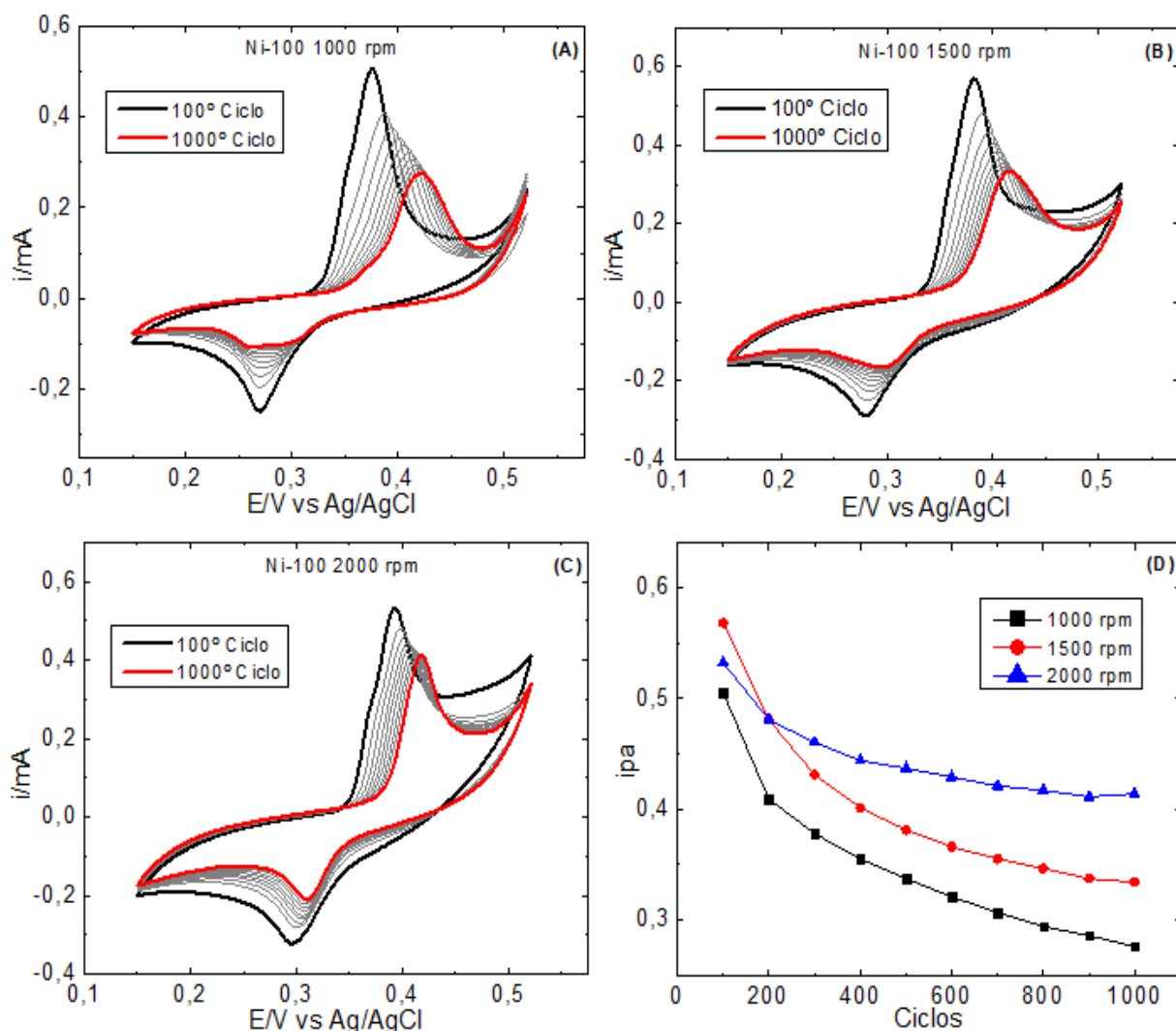


Figura 22: Voltamogramas cíclicos com ciclos de 100° - 1000° dos eletrodos de Ni-100 utilizando (A) 1000 rpm, (B) 1500 rpm e (C) 2000 rpm para velocidade de varredura 30 mV s^{-1} . Em (D) tem-se a variação da corrente do potencial do pico anódico (i_{pa}) em função do número de ciclos voltamétricos obtidos.

Na **Figura 22 (A – C)** observa-se os filmes de Ni-100 obtidos em diferentes velocidades de rotação (1000, 1500 e 2000 rpm). No 100° ciclo voltamétrico, os eletrodos de Ni-100 apresentaram, respectivamente, um E_{pa} e E_{pc} de +0,38 V e +0,27 V (1000 rpm); +0,38 V e +0,28 V (1500 rpm); e +0,39 V e +0,30 V (2000 rpm). Ao final do 1000° ciclo voltamétrico, os E_{pa} e E_{pc} sofreram um deslocamento para potenciais mais positivos, apresentando respectivamente E_{pa} e E_{pc} de +0,42 V e +0,27 V (1000 rpm); +0,41 V e +0,30 V (1500 rpm); e +0,42 V e +0,31 V (2000 rpm).

O filme obtido com velocidade de rotação de 1000 rpm, possui maior quantidade de material retido no substrato, pois como a velocidade é inferior comparada as outras avaliadas, o filme tende a ser mais espesso. O filme mais espesso apresenta uma cinética lenta de transferência de carga com ΔE de 150 mV ao final dos 1000 ciclos voltamétricos. Para os filmes mais finos resultantes de velocidades superiores, como a de 1500 e 2000 rpm, é observado uma cinética de transferência de carga mais rápida além de uma melhora na reversibilidade do processo redox com ΔE de 110 mV para as duas velocidades de rotação.

Para a relação da variação da corrente de pico anódico no decorrer dos 1000 ciclos voltamétricos para as diferentes espessuras de filmes (**Figura 22 D**), foi observado uma diminuição da intensidade da i_{pa} . O eletrodo de Ni-100 obtido com velocidade de rotação de 1000 rpm, apresentou uma diminuição da intensidade da i_{pa} de 0,51 mA (100º ciclo) para 0,28 mA (1000º ciclo), sendo observado uma diminuição da intensidade em cerca de 45%. Para o filme obtido com 1500 rpm, a i_{pa} para o 100º ciclo foi de 0,58 mA e no 1000º ciclo foi de 0,34 mA, com diminuição da intensidade em cerca de 41%. Para o filme obtido com velocidade de rotação de 2000 rpm, a i_{pa} para o 100º ciclo foi de 0,54 mA e em 1000º ciclo foi de 0,42 mA, com diminuição da intensidade em cerca de 22%.

A diminuição da intensidade da i_{pa} está relacionada com a espessura do filme sobre o substrato de FTO, em que um filme mais espesso tende a ter uma acentuada diminuição da intensidade de corrente, além de apresentar problemas de disposição mecânica que gera perda de material da superfície do eletrodo para o seio da solução contendo o eletrólito. Outro ponto que pode estar relacionado a diminuição da intensidade de corrente é a mudança da fase polimórfica do hidróxido, de alfa para beta, pois ocorre um deslocamento de potencial do pico anódico ao final dos 1000 ciclos. Assim, o filme mais fino apresenta uma diminuição da intensidade menor quando comparada às demais e isso pode ser explicado devido a sua menor espessura, o que permite o eletrólito penetrar com maior facilidade no interior do filme, atingindo sítios eletroativos do material estudado. Na **Figura 23** são apresentados os voltamogramas cíclicos das velocidades de rotação estudada no fim dos 1000 ciclos, demonstrando as diferenças do perfil voltamétrico de cada amostra.

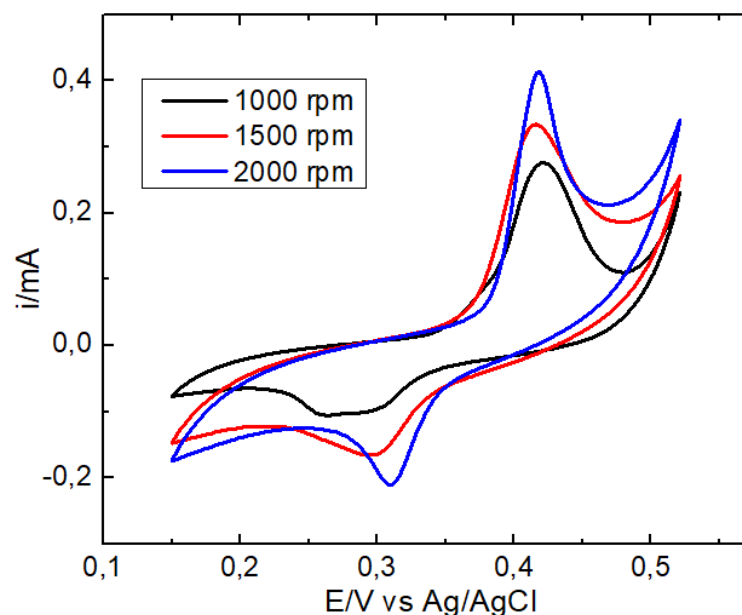


Figura 23: Representação do perfil voltamétrico no 1000º ciclo das velocidades de rotação correspondentes.

A velocidade de rotação de 2000 rpm foi escolhida para estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados com filmes de NiAl-LDH-90:10. A partir desta velocidade de rotação, são obtidos filmes mais finos que acarretam em uma difusão iônica facilitada do eletrólito no interior dos filmes, possibilitando o eletrólito a atingir mais facilmente os sítios eletroquimicamente ativos do LDH. Outro ponto, é que esta velocidade de rotação também apresenta menores disposições mecânicas, o que evita a perda do material fixado na superfície do eletrodo e imerso em solução durante a execução das medidas eletroquímicas correspondentes.

5.6.1.2 Estudo da Velocidade de Varredura

O estudo da velocidade de varredura é essencial para compreender a reversibilidade eletroquímica de processos faradaicos, além dos mecanismos que compõe e controlam os processos redox das reações. Para avaliar estes dois fatores, os eletrodos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 foram usados para o estudo de velocidade de varredura, utilizando velocidades de $5 - 30 \text{ mV s}^{-1}$ com faixa de potencial de $+0,15 \text{ V} - +0,52 \text{ V}$ e em eletrólito de KOH 1 mol L^{-1} à temperatura ambiente. Inicialmente, os eletrodos foram submetidos a 40 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} para obtenção dos voltamogramas cíclicos.

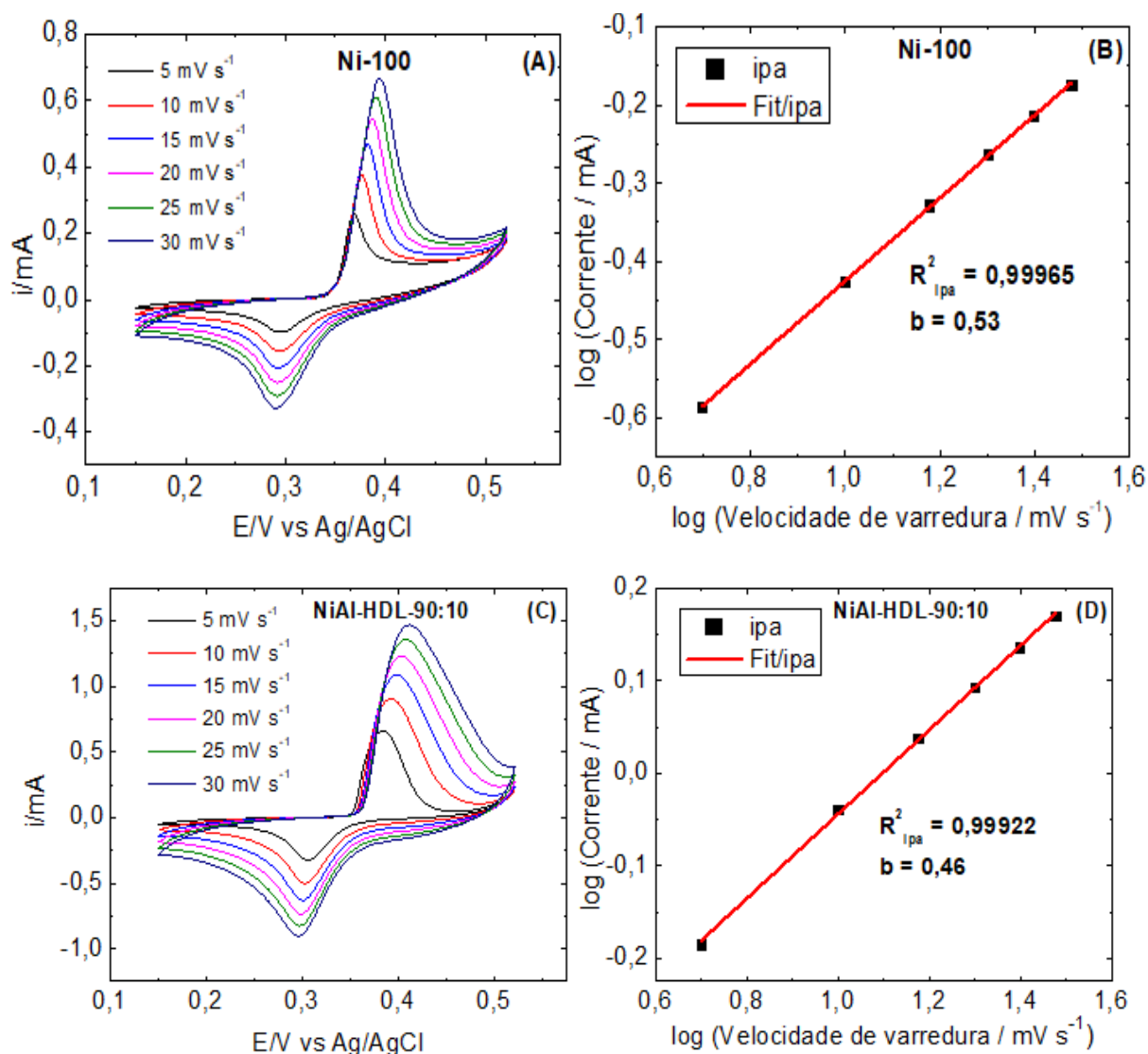


Figura 24: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (A) Ni-100 e (C) NiAl-LDH-90:10 obtidos variando a velocidades de varredura de 5 - 30 mV s^{-1} . Inserido na figura: relação entre a corrente do pico anódico (mA) em função da velocidade de varredura (mV s^{-1}) para (B) Ni-100 e (D) NiAl-LDH-90:10.

Na **Figura 24**, são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (A) Ni-100 e (C) NiAl-LDH-90:10, submetidos a diferentes velocidades de varredura. É possível observar que à medida que a velocidade de varredura (5 – 30 mV s^{-1}) aumenta, os picos anódicos e catódicos são deslocados para regiões mais anódicas e catódicas, respectivamente. Este comportamento se dá porque existe um limite de cinética para a transferência de elétrons que

pode ser decorrente da difusão de íons no interior do filme ou pela difusão de prótons entre o material que encontra-se na superfície do eletrodo e a solução do eletrólito.

Para a **Figura 24**, é apresentado ainda a relação entre a corrente do pico anódico (mA) em função da velocidade de varredura (mV s^{-1}) para Ni-100 (B) e NiAl-LDH-90:10 (D). Neste estudo, a cinética de armazenamento de carga é investigada para identificação do comportamento controlado por difusão ou pelo processo capacitivo, os quais são analisados através da relação logarítmica entre o pico da intensidade de corrente e a velocidade de varredura. A intensidade da corrente depende diretamente da velocidade de varredura, sendo b governado pela lei de potência:

$$i = av^b \quad (20)$$

$$\log(i) = b \times \log(v) \times \log a \quad (21)$$

onde a e b são constantes relativas. O valor de b varia de 0,5 à 1,0, podendo ser ajustado pela **Equação 21**. Se $b \sim 0,5$, o material apresenta comportamento controlado por difusão sendo caracterizado como um material do tipo bateria, mas se $b \sim 1,0$ o material apresenta um comportamento totalmente capacitivo [120]. Os valores obtidos foram de (B) Ni-100 com $b = 0,53$ e (D) NiAl-LDH-90:10 com $b = 0,46$ evidenciando que os materiais estudados em questão apresentam processos faradaicos controlados por difusão.

Um outro ponto a ser observado, é em relação a intensidade da i_{pa} . A medida que ocorre a substituição de íons Ni^{2+} por íons Al^{3+} no retículo cristalino de hidróxido de níquel, observamos um aumento da intensidade da i_{pa} com um deslocamento de potencial positivo, o que pode estar vinculado a viscosidade do material. Na **Figura 25** podemos ver a comparação dos dois materiais na velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} , em que o Ni-100 apresenta E_{pa} de +0,394 V e E_{pc} de +0,290 V com i_{pa} de 0,670 mA, enquanto que o NiAl-LDH-90:10 apresenta E_{pa} de +0,417 V e E_{pc} de +0,300 V com i_{pa} de 1,34 mA.

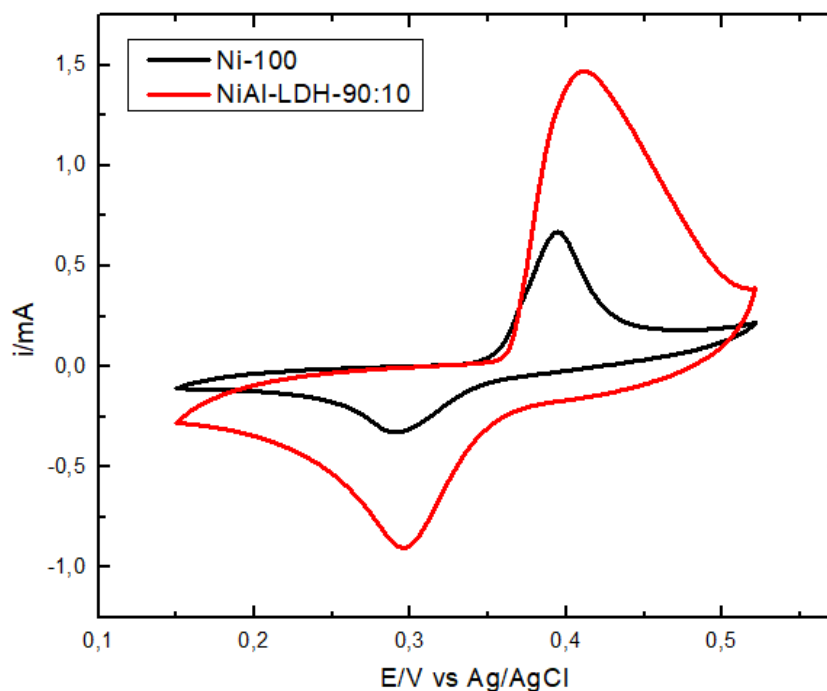


Figura 25: Voltamogramas cíclicos dos materiais de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 na velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} .

Sendo assim, a velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} foi escolhida para estudo do comportamento eletroquímico de eletrodo modificado com filme de NiAl-LDH-90:10. Esta velocidade também possibilita uma melhor difusão iônica do eletrólito no interior dos filmes, permitindo a obtenção de voltamogramas cíclicos mais definidos.

5.6.2 Carga e Descarga Galvanostática

Para avaliar os efeitos causados através da substituição do íons Ni^{2+} por íons Al^{3+} nas taxas de carga e descarga dos eletrodos de FTO modificados com filmes dos hidróxidos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10, foram efetuadas medidas de carga e descarga galvanostática utilizando densidades de corrente (1;2;3;5;7;10;12 e 15 A g^{-1}) em uma faixa de potencial de 0,0 V à +0,47 V. Todas as medidas foram executadas utilizando um sistema de três eletrodos conforme usado na voltametria cíclica, em temperatura ambiente e em meio alcalino com solução de $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} . Todas as amostras foram submetidas inicialmente a 70 ciclos voltamétricos em uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} afim de estabilizar os eletrodos. Na **Figura 26** é apresentado as curvas de carga e descarga galvanostática para os eletrodos de nanopartículas

dos hidróxidos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10, além de um gráfico sobre a análise de capacidade específica dos materiais estudados em função das densidades de corrente selecionadas.

Quando o material ativo no eletrodo é testado em diferentes densidades de corrente, é preciso avaliar o comportamento para observar a dependência da capacidade específica em relação à variação da densidade de corrente. No geral, quando é aplicado uma alta densidade de corrente, existe um favorecimento da diminuição gradativa nas capacidades específicas dos materiais. Isso acontece por causa das reações que atingem apenas as superfícies ativas do material que ocorrem em razão da diminuição do tempo de difusão. Sendo assim, torna-se necessário analisar em diferentes escalas de densidade de corrente, uma vez que pode haver melhorias nos parâmetros aplicados contribuindo para a determinação das condições de estudo mais apropriadas.

Na **Figura 26 (A e B)** são apresentadas as curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais estudados, evidenciando que o eletrodo contendo a amostra de Ni-100 apresentou menor tempo de curva de GCD nas densidades de corrente selecionadas. Os tempos obtidos em 1 A g^{-1} e 15 A g^{-1} foram respectivamente de 66,92 e 0,432 s (Ni-100) e; 276,3 e 9,16 s (NiAl-LDH-90:10).

Após a obtenção das curvas de GCD em diferentes densidades de corrente, foi possível determinar a capacidade específica dos eletrodos modificados por meio das curvas de descarga e da **Equação 16**. Sendo assim, utilizando as densidades de corrente de 1 A g^{-1} e 15 A g^{-1} foi observado os seguintes valores de capacidade específica para os eletrodos modificados: 66,92 e $6,48 \text{ C g}^{-1}$ (Ni-100) com retenção de 9,68% da capacidade e; 276,3 e $137,36 \text{ C g}^{-1}$ (NiAl-LDH-90:10) com retenção de 49,71% da capacidade. Em todos os eletrodos estudados foi observado uma perda da capacidade específica inicial em relação à capacidade específica final em decorrência da aplicação de densidades de correntes elevadas.

As curvas de GCD exibidas na **Figura 26 (A e B)** para os materiais analisados evidenciam mecanismos de armazenamento de energia com contribuições de processos faradâicos controladas por difusão, típicos de materiais do tipo bateria. A **Figura 26 (C)** apresenta perda dos valores de capacidade específica que pode ser explicado devido a difusão iônica ser muito limitada em regiões próximas a superfície do material ativo em altas densidades

de corrente, fazendo com que grande parte dos sítios eletroquimicamente ativos do material no interior do filme não sejam atingidos [123].

Para que ocorra a ativação do material no eletrodo, deve ser aplicado uma determinada densidade de corrente no eletrodo para assim carregar a dupla camada elétrica. Em densidades de corrente pequenas, haverá tempo suficiente para que os íons OH^- do eletrólito possam dispersar no interior do filme, não ocorrendo o mesmo para densidades de correntes mais altas. Neste sentido, é observado a ativação do material nas curvas de GCD em densidades de correntes menores, pois em densidades de correntes maiores é exibido característica das curvas com comportamento capacitivo. De outro modo, é como se os platôs associados as reações faradaicas só pudessem ser visualizados em densidades de correntes baixas, enquanto que em densidades de correntes maiores se torna indistinguível.

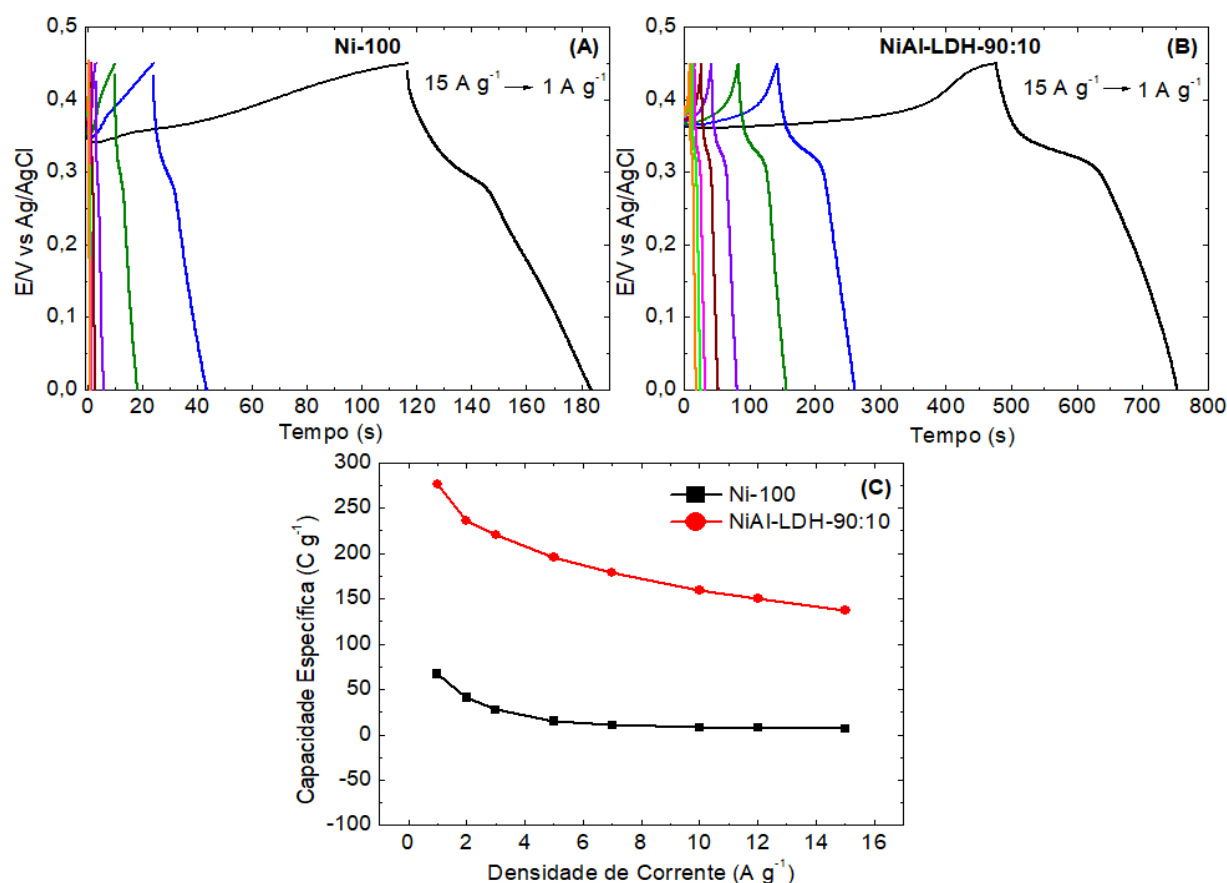


Figura 26: Curvas de densidade de corrente dos hidróxidos de Ni-100 (A) e NiAl-LDH-90:10 (B) obtidas através da variação de 1; 2; 3; 5; 7; 10; 12 e 15 A g^{-1} na faixa de potencial de 0,0 a +0,47 V. Em (D) é apresentada a capacidade específica dos materiais (C g^{-1}) em função das densidades de corrente (A g^{-1}).

Apesar das perdas de capacidade específica, os resultados obtidos apontam que os materiais que estão presentes nos eletrodos apresentam uma boa retenção de carga em uma ampla faixa de corrente, com perdas de capacidade específica baixas. Nos testes de densidades observa-se um melhor desempenho de capacidade específica na amostra de NiAl-LDH-90:10 (276,3 e 137,36 C g⁻¹ respectivamente para 1 e 15 A g⁻¹) podendo ser atribuído aos mecanismos de armazenamento de energia com contribuições de origem faradaica.

A estabilidade cíclica dos materiais de eletrodo foi testada e a densidade de corrente escolhida para a realização da análise foi de 5 A g⁻¹. Esta escolha foi baseada na otimização do tempo de carga e descarga e a retenção da capacidade. A densidade selecionada apresentou bons resultados, uma vez que as respostas para o 2º ciclo de GCD foram: 14,81 C g⁻¹ com tempo de descarga de 2,96 s e retenção de capacidade específica de 66,06% (Ni-100) e; 195,52 C g⁻¹ com tempo de descarga de 39,1 s e retenção de capacidade específica de 70,76% (NiAl-LDH-90:10). Ao comparar as perdas de capacidade específica da menor densidade de corrente aplicada (1 A g⁻¹) em relação a densidade de 5 A g⁻¹, observa-se que o material de Ni-100 apresenta maior proporção de perda de capacidade específica com 77,87% seguido pelo NiAl-LDH-90:10 com perda de 35,36%.

Para a avaliação da estabilidade dos materiais de eletrodo, as amostras dos materiais foram preparadas e testadas em 3000 ciclos consecutivos de carga e descarga em uma densidade de corrente selecionada de 5 A g⁻¹. Na **Figura 27** são apresentados os resultados de capacidade específica e retenção de capacidade dos eletrodos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 obtidos ao longo de 3000 ciclos de GCD.

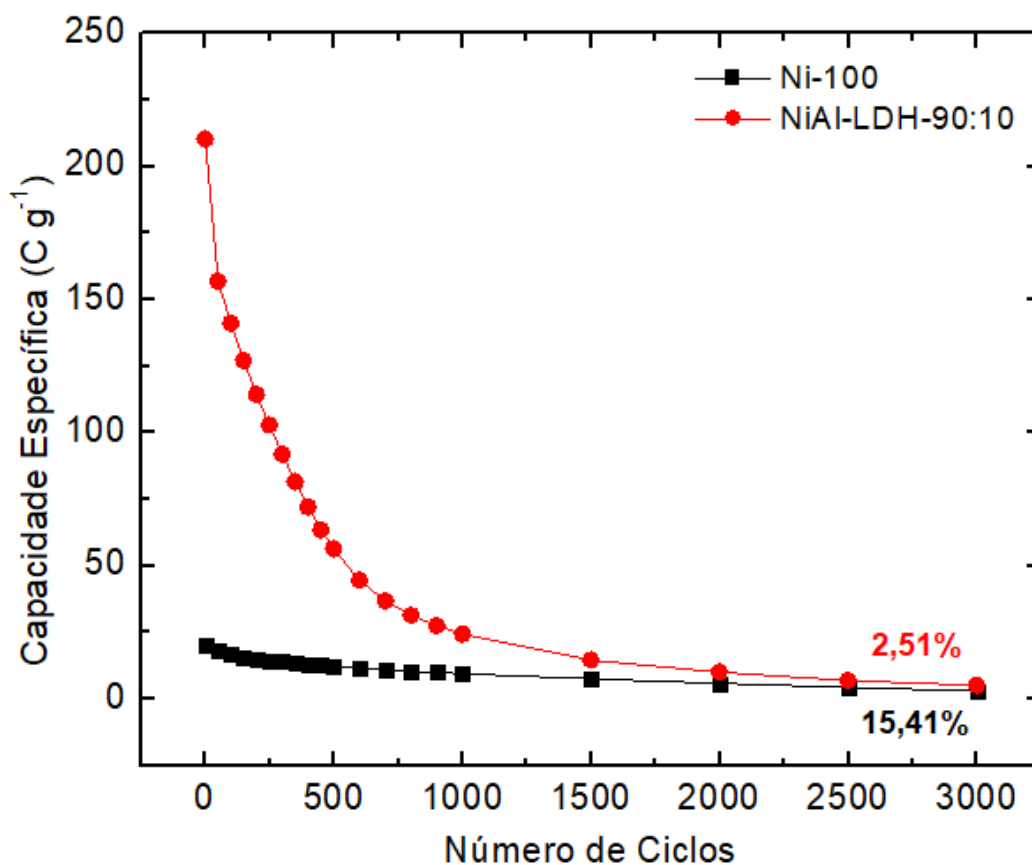


Figura 27: Capacidade específica e retenção de capacidade dos eletrodos de Ni-100 e NiAl-LDH-90:10 obtidos a uma densidade de corrente constante de 5 A g^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na **Figura 27** podemos observar que o eletrodo contendo o material de NiAl-LDH-90:10 apresentou uma maior capacidade específica de $210,1 \text{ C g}^{-1}$ para o 1º ciclo. Este valor é 10 vezes superior aquele alcançado para o eletrodo de Ni-100 ($20,4 \text{ C g}^{-1}$) para o 1º ciclo. Contudo, após 500 ciclos é possível observar uma diminuição muito drástica da capacidade específica para o eletrodo de NiAl-LDH-90:10. De fato, após 500 ciclos, o eletrodo de NiAl-LDH-90:10 apresentou uma capacidade específica de $63,57 \text{ C g}^{-1}$, o que representa uma retenção de 30,2%. A capacidade específica continuou a diminuir a medida que o número de ciclos foi aumentando, chegando a apenas $5,27 \text{ C g}^{-1}$ ao final dos 3000 ciclos de GCD. A retenção da capacidade específica para o material de NiAl-LDH-90:10 ao final dos 3000 ciclos foi de 2,51%, enquanto que para o material de Ni-100 foi de 15,41%.

A fim de determinar o motivo pelo qual ocorreu uma diminuição da capacidade específica dos materiais estudados, as CV foram realizadas antes e após os 3000 ciclos de carga e descarga, sendo apresentados na **Figura 28**.

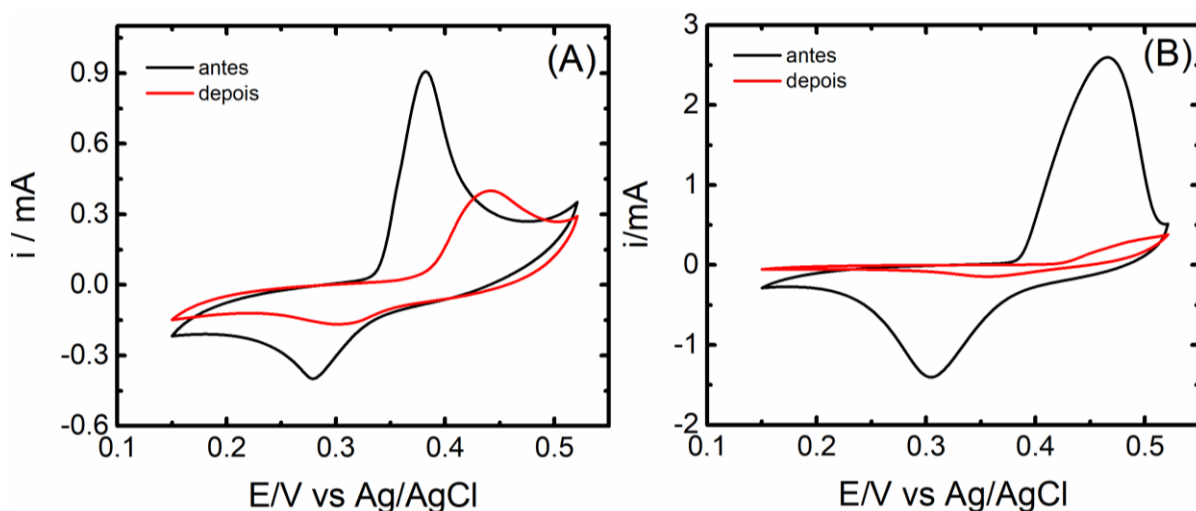


Figura 28: Voltamogramas cíclicos de antes e depois da aplicação dos 3.000 ciclos de GCD para Ni-100 (A) e NiAl-LDH-90:10 (B).

Na **Figura 28** observamos os voltamogramas cíclicos antes e depois da aplicação dos 3000 de GCD para os materiais de eletrodo Ni-100 **(A)** e NiAl-LDH-90:10 **(B)**. Os voltamogramas cíclicos apresentam uma queda acentuada da intensidade de corrente, além de um deslocamento de potencial de pico anódico para potenciais mais positivos depois da aplicação dos 3000 ciclos de GCD. De fato, a intensidade de corrente de pico diminuiu de 0,906 mA para 0,400 mA (Ni-100), e de 2,59 mA para ~0,40 mA (NiAl-LDH-90:10) após os 3000 ciclos de carga e descarga. Observa-se também que o potencial de pico anódico foi deslocado cerca de 60 mV para regiões mais anódicas (Ni-100), enquanto que para o NiAl-LDH-90:10 não foi possível determinar a extensão do deslocamento do pico de potencial anódico, uma vez que o perfil voltamétrico registrado após os 3000 ciclos de carga e descarga não era nítido. Estes fatores podem estar associados a uma mudança de fase dos materiais estudados, isto é, os materiais podem ter sido convertidos para a fase polimórfica beta. Esta fase possui um comportamento eletroquímico muito inferior quando comparado ao da fase alfa. As diminuições das retenções da capacidade podem também estar associadas a uma lixiviação dos

materiais de eletrodo para a solução eletrolítica, sendo esta visivelmente observada ao final dos procedimentos experimentais aplicados.

Alguns trabalhos reportados na literatura também apresentam a baixa retenção de capacidade específica de LDH baseados em Ni e Al. Por exemplo, Chang e colaboradores [124] verificaram que um material de LDH Ni-Al apresentou uma retenção de carga de 32%. Contudo, quando este material de eletrodo foi associado ao óxido de grafeno reduzido (LDH Ni-Al/rGO) a retenção de carga foi de 73%, ambos após 5000 ciclos de GDC a uma densidade de corrente de 10 A g^{-1} . Também Li e colaboradores [125] utilizando um LDH Ni-Al como material ativo de eletrodo verificaram uma retenção de carga de 37%. Entretanto, quando os autores obtiveram um compósito do LDH Ni-Al associado a nanotubos de carbono (CNTs) a retenção de carga observada foi de 70,3% após 2.000 ciclos de GCD em uma densidade de corrente de 6 A g^{-1} . Em ambos estudos foram relatados o quanto os materiais associados a compostos de carbono apresentam maior potencialidade para melhorar o desempenho eletroquímico dos LDH Ni-Al.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

As nanopartículas de LDH de níquel e alumínio foram obtidos através do método Tower modificado. As caracterizações quanto a morfologia e a estrutura foram obtidas por meio de dispersões coloidais dos hidróxidos e na forma de pó. Os filmes gerados através da técnica de *spin-coating* foram utilizados para as análises eletroquímicas apresentadas no decorrer do trabalho. As caracterizações eletroquímicas foram efetuadas a partir da suspensão coloidal depositada no eletrodo sobre o substrato de FTO gerando os filmes, nos quais foram estudados quanto a suas perspectivas como material eletroativo para dispositivos de armazenamento de energia. Em relação ao LDH, o material apresentou uma aplicação ampla, porém no trabalho em questão, o material foi aplicado para estudo de dispositivos de armazenamento de energia.

A substituição de íons Ni^{2+} por Al^{3+} no NiAl-LDH-90:10 fez com que o material apresentasse um comportamento eletroquímico superior em comparação ao Ni-100. Tanto que para uma mesma densidade de corrente (1 A g^{-1}) o material de NiAl-LDH-90:10 apresentou uma capacidade específica 10 vezes maior que o Ni-100. Entretanto, o material de NiAl-LDH-90:10 apresentou-se muito instável durante os testes de durabilidade dos materiais, e após 3000 ciclos consecutivos de carga e descarga, o material de NiAl-LDH-90:10 reteve apenas 2,51% de sua capacidade específica inicial. Tal resultado pode estar associado a conversão da fase alfa para beta ou ainda relacionado a lixiviação do material para a solução eletrolítica.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEREIRA, C. A. A. **The rise of the fossil fuel: technological, social, economic and environmental aspects of the substitution of wood for coal.** Revista Internacional de Ciências, v. 9, n. 2, p. 127 – 132, 2019.
- [2] SANTOS, C. A. L. **Li-ion batteries for electric vehicles.** Revista IPT Tecnologia e Inovação, v. 2, n. 9, p. 62 – 82, 2018.
- [3] BRAGA, M. H. *et al.* **Alternative strategy for a safe rechargeable battery.** Energy and Environmental Science, v. 10, n. 1, p. 331 – 336, 2017.
- [4] GALLO, A. B. *et al.* **Energy storage in the energy transition context: a technology review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 65, p. 800 – 822, 2016.
- [5] OUYANG, L. *et al.* **Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review.** Materials Chemistry and Physics, p. 2 – 13, 2017.
- [6] OLABI, A. G.; ONUMAEGBU, C.; WILBERFORCE, T. *et al.* **Critical review of energy storage systems.** Energy, 214, p. 9 – 11, 2021.
- [7] BURKE, A. F.; ZHAO, J. **Electrochemical Capacitors: Materials, Technologies and Performance.** Energy Storage Materials, p. 5 – 12, 2020.
- [8] Ministério de Minas e Energia. **Sistema de armazenamento em baterias – Aplicações e Questões Relevantes para o Planejamento.** Empresa de Pesquisa Energética, p. 4 – 24, 2019.
- [9] IBERDROLA. Acesso em 9 de setembro de 2021. Disponível em: <<https://www.iberdrola.com/meio-ambiente/armazenamento-eficiente-de-energia>>.
- [10] BARANDAS, A. P. M. G. *et al.* **Recovery of cadmium from nickel-cadmium batteries via selective extraction with tributylphosphate (TBP).** Quím. Nova, v. 30, n. 3, p. 712 – 717, 2007.

- [11] FENGA, F; GENGA, M; NORTHWOOD, D. O. **Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review.** International Journal of Hydrogen Energy, 26, p. 725 – 734, 2001.
- [12] GOMES, A. P. *Hidróxido misto de Níquel e Manganês estabilizado na fase alfa: material promissor para dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.* 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia.
- [13] MARINS, A. A. L. *et al.* **Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties.** Materials Chemistry and Physics, p. 2 – 9, 2019.
- [14] ASSEFI, M. *et al.* **Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview.** Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 24, p. 26 – 31, 2020.
- [15] NIKKUNI, F. R. *Avaliação das propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico MgNi modificadas.* 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos.
- [16] CHAGAS, L. G. *et al.* **Princípios Físicos e Químicos de Baterias de Íon Lítio.** Laboratório de Filmes Finos e Materiais – Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [17] BARIK, G. *et al.* **Preparation of layered nickel aluminium double hydroxide from waste solution of nickel.** Minerals Engineering, 69, p. 107 – 112, 2014.
- [18] BÉLÉKÉ, A. B. *et al.* **Durability of nickel-metal hydride (Ni-MH) battery cathode using nickel-aluminum layered double hydroxide/carbon (Ni-Al LDH/C) composite.** Journal of Power Sources, 247, p. 572 – 578, 2014.
- [19] WISTON, B. R.; ASHOK, M. **Electrochemical performance of hydrothermally synthesized flower-like α -nickel hydroxide.** Vacuum, 160, p. 12 – 17, 2019.
- [20] SALDO, R. **Curso de conversão de carros elétricos.** Escola Tesla Brasil, p. 3 – 5, 2020.

- [21] MÓDOLO, M. L. *et al.* **Carbon ceramic electrodes modified with alpha-nickel hydroxide applied to the electro-oxidation of methanol in alkaline medium.** ECS Transactions, 61 (1), p. 319 – 330, 2014.
- [22] CARNEIRO, R. L. *et al.* **Aspectos essenciais das baterias Chumbo-Ácido e princípios físico-químicos e termodinâmicos do seu funcionamento.** Rev. Virtual Quim., 9 (3), p. 889 – 911, 2017.
- [23] MARTINS, P. R. *et al.* **Nanostructured alpha-nickel hydroxide electrodes for high performance hydrogen peroxide sensing.** Electroanalysis, 25 (9), p. 2060 – 2066, 2013.
- [24] MARTINS, P. R. *et al.* **Highly sensitive amperometric glucose sensors based on nanostructured α -Ni(OH)₂ electrodes.** Electroanalysis, 23 (11), p. 2541 – 2548, 2011.
- [25] MARTINS, P. R. *et al.* **Thermodynamic stabilization of nanostructured alpha-Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ for high efficiency batteries and devices.** RSC Advances, 3 (43), p. 20261 – 20266, 2013.
- [26] ZHANG, L. *et al.* **Synthesis of reduced graphene oxide supported nickel-cobalt-layered double hydroxide nanosheets for supercapacitors.** Journal of Colloid and Interface Science, 2020.
- [27] BIZETO, M. A. *et al.* **Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar K₄Nb₆O₁₇.** Quim. Nova, v. 29, n. 6, p. 1215 – 1220, 2006.
- [28] MORAES, P. I. R.; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. **Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer.** J. Phys. Chem., 120, p. 9965 – 9974, 2016.
- [29] VAISS, V. S.; BERG, R. A.; FERREIRA, A. R.; BORGES, I. J.; LEITÃO, A. A. **Theoretical study of the reaction between HF molecules and hydroxyl layers of Mg(OH)₂.** J. Phys. Chem., 113, p. 6494 – 6499, 2009.

- [30] CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações.** Quim. Nova, v. 21, n. 3, 1998.
- [31] LUND, P. D.; LINDGREN, J.; MIKKOLA, J.; SALPAKARI, J. **Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, p. 785 – 807, 2015.
- [32] BAKER, J. **New technology and possible advances in energy storage.** Energy Policy, v. 36, n. 12, p. 4368 – 4373, 2008.
- [33] LINARD, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível.** São Paulo: Artliber Editora, p. 152, 2010, ISBN 978-85-88098-52-7.
- [34] LAZZARIN, T. B. *Estudo e implementação de um carregador de baterias com uma técnica de avaliação de sua vida útil.* 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.
- [35] MAMMANO, B. **Protable Power “A Designer’s Guide to Battery Management. Topic 2, SEM–1000”.** Unitrod Power Supply Design Seminar Book, 1994.
- [36] DONALD, L. A.; DONALD, R. S. **Encyclopedia of Science and Technology On Line, Engineering & Materials: Electrical and Electronic.** Battery, Printed from AccessScience@McGraw-Hill, 2002.
- [37] AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. **Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio.** Quim. Nova, Vol. 24, n. 2, p. 243 – 246, 2001.
- [38] BOCCHI, N. et al. **Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental.** Quím. Nova na Escola, n. 11, 2000.
- [39] LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of Batteries.** 3 ed. Mc Graw-Hill Handbooks. 2002.

- [40] GEA GROUP. Acesso em 10 de setembro de 2021. Disponível em: <<https://www.gea.com/pt/technology-talks/lithium-batteries-promise-new-era-ingreen-transport.jsp>>
- [41] JONES, J. L.; HUNG, J. T.; MENG, Y. S. Intermittent **X-ray diffraction study of kinetics of delithiation in nano-scale LiFePO₄**. Journal of Power Sources, 189, p. 702 – 705, 2009.
- [42] BENÍCIO, L. P. F. *et al.* **Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, [s.l.], v. 39, n. 1, p. 1 – 13, 2015.
- [43] RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. **Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review**. Advances in Physical Chemistry, v. 89, p. 239 – 269, 2014.
- [44] VACCARI, A. **Catalysis Today**. n. 41, p. 53 – 71, 1998.
- [45] CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. da C.; CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* **Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico**. Quim. Nova, n. 33, p. 159 – 171, 2010.
- [46] ROCHA, M. A. *et al.* **Preparation and characterization of colloidal Ni(OH)₂/bentonite composites**. Materials Research Bulletin, 44 (5), p. 970 – 976, 2009.
- [47] NEIVA, E. G. C. *et al.* **PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor**. Sensors and Actuators B: Chemical, 196, 574 – 581 p., 2014.
- [48] MARTINS, P. R. *et al.* **Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid**. Sensors and Actuators B: Chemical, 192, p. 601 – 606, 2014.
- [49] NEIVA, E. G. C., OLIVEIRA, M. M., MARCOLINO JR, L. H., ZARBIN, A. J. G. **Nickel nanoparticles with hcp structure: preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor**. Journal of Colloid and Interface Science, 2015.

- [50] ABDEL HAMEED, R. M. **Amperometric glucose sensor based on nickel nanoparticles/carbon Vulcan XC-72R.** Biosensors and Bioelectronics, v. 47, p. 248 – 257, 2013.
- [51] WANG, S. F., XIE, F., HU, R. F. **Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 123, p. 495 – 500, 2007.
- [52] VIDOTTI, M. *et al.* **Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias.** Quim. Nova, v. 33, n. 10, 2010.
- [53] BING, L. *et al.* **Cyclic voltametric studies of stabilized α -nickel hydroxide electrode.** J. Power Sources, 79, p. 277 – 280, 1999.
- [54] MARTINS, P. R. *et al.* **Highly stabilized α -NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application.** Journal of Power Sources, 218, p. 1 – 4, 2012.
- [55] SCHNEIDEROVÁ, B. *et al.* **Nickel-cobalt hydroxide nanosheets: Synthesis, morphology and electrochemical properties.** Journal of Colloid and Interface Science, 499, p. 138 – 144, 2017.
- [56] FAN, G.; WANG, H.; XIANG, X. *et al.* **Co-Al mixed metal oxides/carbon nanotubes nanocomposite prepared via a precursor route and enhanced catalytic property.** J Solid State Chem, 197, p. 14 – 22, 2013.
- [57] OCHAI-EJEH, F. O.; MADITO, M. J.; MOMODU, D. Y. *et al.* **High-performance hybrid supercapacitor device based on cobalt manganese layered double hydroxide and activated carbon derived from cork (Quercus Suber).** Electrochim Acta, 252, p. 41 – 54, 2017.
- [58] CANEVARI, T. C. *et al.* **Synthesis and characterization of α -nickel (II) hydroxide particles on organic-inorganic matrix and its application in a sensitive electrochemical sensor for vitamin D determination.** Electrochimica Acta, 147, p. 688 – 695, 2014.

- [59] HALL, D. S. *et al.* **Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties.** Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 471 (2174), 2015.
- [60] ROCHA, M. A. *et al.* **A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticle.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, p. 3985, 2011.
- [61] NUNES, C. V. *et al.* **Enhanced stability and conductivity of α -Ni(OH)₂/Smectite Clay Composites.** Journal of the Electrochemical Society, 163 (10), p. 2356 – 2361, 2016.
- [62] MIAO, C. *et al.* **The relationship between structural stability and electrochemical performance of multi-element doped alpha nickel hydroxide.** Journal of Power Sources, 274, p. 186 – 193, 2015.
- [63] PAN, X. *et al.* **Layered double hydroxides for preparing CoMn₂O₄ nanoparticles as anodes of lithium ion batteries.** Materials Chemistry and Physics, 194, p. 137 – 141, 2017.
- [64] AGHAZADEH, M.; GANJALI, M. R.; MARAGHEH, M. G. **Cobalt hydroxide nanoflakes prepared by saccharide-assisted cathodic electrochemical deposition as high-performance supercapacitor electrode material.** Journal Electrochemical, 12, p. 5792 – 5803, 2017.
- [65] JANA, M.; SIVAKUMAR, P.; KOTA M. *et al.* **Phase and interlayer spacing-controlled cobalt hydroxides for high performance asymmetric supercapacitor applications.** Journal Power Sources, 422, p. 9 – 17, 2019.
- [66] TIAN, H. *et al.* **Fabrication of Ni-Al LDH/nitramine-N-doped graphene hybrid composites via a novel self-assembly process for hybrid supercapacitors.** Chemical Engineering Journal, 354, p. 1132 – 1140, 2018.
- [67] GE, W. *et al.* **Preparation and characterization of flowerlike Al-doped Ni(OH)₂ for supercapacitor applications.** Chemical Physics, 521, p. 55 – 60, 2019.

- [68] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.
- [69] ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D. *et al.* **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry**. J Chem. Educ., 95, p. 197 – 206, 2018.
- [70] SILVA, D. M. da. *Detecção eletroquímica de captopril utilizando eletrodo de pasta de carbono com rutina em solução*. 2017. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife.
- [71] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press, v.5, p. 236 – 244, 416-418, 1996.
- [72] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Editora Da Universidade de São Paulo, p. 220, 2005.
- [73] Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/fmatsumo/antigo/20122_CQ736_Voltametria2.pdf>. Acesso em: 29 de set. 2021.
- [74] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Voltametria Cíclica. J. Chem. Educ., v. 60, p. 702 – 706, 1983.
- [75] MATSUDA, H.; AYABE, Y. Z. **Elektrochem.** v. 59, p. 494 – 503, 1955.
- [76] NICHOLSON, S. R.; SHAIN, I. **Theory of Stationary Electrode Polarography, Analytical Chemistry**. 36, p. 706 – 723, 1964.
- [77] WANG, J. **Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties**. In: **Analytical Electrochemistry**. Hoboken, NJ, USA: Wiley Books - John Wiley & Sons, Inc., p. 29 – 66.
- [78] MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. **Aspectos relevantes de cronopotenciometria**. Quim. Nova, v. 11, n. 4, p. 464 – 478, 1988.

- [79] KLEM, M. S. *Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS*. 2017. 116f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente.
- [80] SAITO, E. **Eletrodos de nanotubos de carbono verticalmente alinhados esfoliados por plasma de oxigênio**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2014.
- [81] ETT, G. **Estudo Eletroquímico da Co-Redução de KBF_4 E K_2TIF_6 em meio de uma mistura eutética de LiF-NaF-KF para obtenção do Diboreto de Titânio (TiB_2)**. Universidade de São Paulo, 1999.
- [82] BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. orgs. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. John Wiley & Sons, doi:10.1002/9783527646661, 2013.
- [83] CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. Springer US, New York, doi:10.1007/978-1-4757-3058-6, 1999.
- [84] ALDERTON, D. **X-Ray Diffraction (XRD)**. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2020.
- [85] CULLITY B. D; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3.ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.
- [86] EPP, J. **X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization**. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, p. 81–124, 2016.
- [87] ERDÓCIA, F. A. B. *Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém.
- [88] JENDRZEJEWSKA, I. **Application of X-Ray Powder Diffraction for Analysis of Selected Dietary Supplements Containing Magnesium and Calcium**. Frontiers in Chemistry, v. 8, 2020.
- [89] LOUËR, D. **Powder X-Ray Diffraction, Applications**. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, p. 723–731, 2017.

- [90] GARCIA-GRANDA, S.; MONTEJO-BERNARDO, J. M. **X-Ray Absorption and Diffraction | X-Ray Diffraction | Powder**. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2013.
- [91] MIOTTO, F. *Reação de desinfecção em Sb_xCoSb_{3-x}* . 2010. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Instituto de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- [92] PEREIRA, A. B. *Caracterização Estrutural e Térmica de Cristais de L-Arginina• HCl_xHBr_{1-x}* . 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz.
- [93] MARTINS, P. R. *Preparação de hidróxidos mistos nanoestruturados de níquel-cobalto e desenvolvimento de sensores FIA amperométricos*. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [94] ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M., SILVA, A. O. S., FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. **Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on unsupported mixed oxides derived from layered double hydroxides**. Catalysis Today, 2020.
- [95] RODRIGUES, A. *Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: biossensores de glicose e ureia*. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [96] CARVALHO, A. B. de; RODRIGUES, H. W. V.; AZEVEDO, M. C. dos S. *Caracterização de catalisadores Co-Mo/ Al_2O_3 para produção de nanotubos de carbono*. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- [97] RIBEIRO, E. S. *et al.* **Princípios básicos de XAS e XPS**. Chemkeys – Liberdade para aprender, p. 1 – 14, 2003.
- [98] MENDONÇA, R. *Aplicação de Espectroscopia de Fotoelétrons o Estudo de Processos de Corrosão e Oxidação de Superfícies Metálicas: Inconel 182, Fe/Cu(100) e U-Zr-Nb*. 2011.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

[99] ZHOU, Y. *et al.* **Flame-like Ni(OH)₂ strongly promotes the dissociation of water and can be used to produce an excellent hybrid electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline media.** *Electrochemistry Communications*, 91, p. 66 – 70, 2018.

[100] ZHOU, J. *et al.* **Layered assembly of NiMn-layered double hydroxide on graphene oxide for enhanced non-enzymatic sugars and hydrogen peroxide detection.** *Sensors and Actuators B*, 260, p. 408 – 417, 2018.

[101] GUO, X. L. *et al.* **Nickel-Manganese Layered Double Hydroxide Nanosheets Supported on Nickel Foam for High-performance Supercapacitor Electrode Materials.** *Electrochimica Acta*, 194, p. 179 – 186, 2016.

[102] Disponível em: < <https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php> >. Acesso em: 16 de out. de 2021.

[103] HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems.** London: Chapman and Hall, p. 286, 1995.

[104] GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review.** *Water Research*, v. 42, n. 67, p. 1343 – 1368, 2008.

[105] WIMALASIRI, Y. *et al.* **Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors.** *Electrochimica Acta*, 134, p. 127 – 135, 2014.

[106] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy.** A Text Book for Materials Science, Plenum Press, New York, 1996.

[107] REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy.** W.T. Rhodes (Ed.), Springer, Berlin, 1989.

[108] HOMRICH, S. **Microscopia eletrônica de transmissão.** Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/350028/>>. Acesso em: 12 de out. de 2021.

- [109] VAN HEEL, M. *et al.* **Single-particle electron cryo-microscopy: towards atomic resolution.** Quarterly Reviews of Biophysics, v. 33, n. 4, 307 – 369 p., 2000.
- [110] FREITAS, V. F. *O composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com La: Relações propriedade/estrutura.* 2011. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [111] RAMOS, T. M. *Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas.* 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Biológicas) – Instituto de Biociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [112] BRESSER, D. *et al.* **The importance of “going nano” for high power battery materials.** Journal of Power Sources, 219, p. 217 – 222, 2012.
- [113] CHO, E. C. *et al.* **Ternary composite based on homogeneous Ni(OH)_2 on graphene with Ag nanoparticles as nanospacers for efficient supercapacitor.** Chemical Engineering Journal, 334, p. 2058 – 2067, 2018.
- [114] XING, H. *et al.* **Ultrathin NiCo-layered double hydroxide nanosheets arrays vertically grown on Ni foam as binder-free high-performance supercapacitors.** Inorganic Chemistry Communications, 101, p. 125 – 129, 2019.
- [115] CABANAS-POLO, S. *et al.* **Cyclability of binder-free $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ anodes shaped by EPD for Li-ion batteries.** Journal of the European Ceramic Society, 35, p. 573 – 584, 2015.
- [116] CHANG, C. C. *et al.* **Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications.** Thin Solid Films, 479, p. 254 – 260, 2005.
- [117] AGUILAR, R. G.; LÓPEZ, J. O. **Low cost instrumentation for spin-coating deposition of thin films in an undergraduate laboratory.** Lat. Am. J. Phys. Educ., v. 5, n. 2, p. 368 – 373, 2011.
- [118] OZER, N. *et al.* **Preparation and properties of spin-coated Nb_2O_5 films by the sol-gel process for electrochromic applications.** Thin Solid Films, 277, n. 1 – 2, p. 68 – 162, 1996.

- [119] MELO, L. de O. *Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura*. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [120] MA, F. *et al.* **Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors**. *Electrochimica Acta.*, 331, p. 135459, 2020.
- [121] ZHANG, Y. *et al.* **Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors**. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, p. 731 – 740, 2017.
- [122] BAI, J. *et al.* **Synthesis of layered α -Ni(OH)₂/RGO composites by exfoliation of α -Ni(OH)₂ for high-performance asymmetric supercapacitors**. *Materials Chemistry and Physics*, 204, p. 18 – 26, 2018.
- [123] XU, S. *et al.* **A novel Ni@Ni(OH)₂ coaxial core-sheath nanowire membrane for electrochemical energy storage electrodes with high volumetric capacity and excellent rate capability**. *Electrochimica Acta*, 182, p. 464 – 473, 2015.
- [124] CHANG, B. *et al.* **Enhanced performance of nickel-aluminum layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor**. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015.
- [125] LI, M. *et al.* **Enhanced performance of nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor**. *Journal of Alloys and Compounds*, 635, p. 225 – 232, 2015.
- [126] SILVA, C. G. *Desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em hidróxidos mistos de cobalto / manganês para aplicação em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia*. 2021. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO.

- [127] WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors.** Chem. Soc. Rev., 41, p. 797 – 828, 2012.
- [128] GONÇALVES, J. M.; ALVES, K. M.; GONZALEZ-HUILA, M. F. *et al.* **Unexpected stabilization of α -Ni(OH)₂ nanoparticles in GO nanocomposites.** J Nanomater, p. 1 – 13, 2018.
- [129] MARINS, D. *Polimorfos de Ni(OH)₂ e materiais mistos eletroativos baseados em argilas esmectitas: caracterização estrutural e comportamento eletroquímico.* 2014. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.