

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências e da Matemática e da Terra
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

“Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodo modificado com o
compósito de Ni/Ni(OH)₂”

Taynara Souza de Andrade

Rio de Janeiro

2017

Taynara Souza de Andrade

**“Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodo modificado
com o compósito de Ni/Ni(OH)₂”**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção de
grau em Bacharelado em Química
pela Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

PROFESSOR ORIENTADOR: ROBERTO SALGADO AMADO

RIO DE JANEIRO

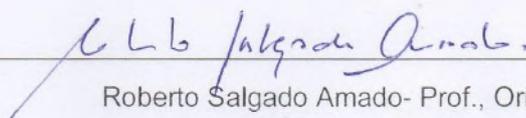
MAIO/2017

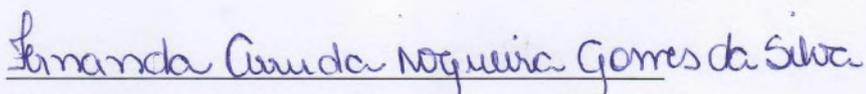
OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE METANOL UTILIZANDO ELETRODO
MODIFICADO COM O COMPÓSITO DE Ni/Ni(OH)₂

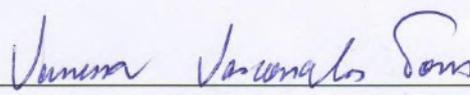
TAYNARA SOUZA DE ANDRADE

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Banca examinadora:


Roberto Salgado Amado- Prof., Orientador


Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva – Prof. DSc., UFRJ


Vanessa Vasconcelos Torres – Profa. DSc., IFRJ

Rio de Janeiro, 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram e contribuíram para a conclusão do meu curso.

Primeiramente, a Deus por ter me proporcionado tamanha alegria de passar para o curso de Bacharelado em Química. Por ter realizado esta conquista, orientando, cuidando de mim em todos os meus passos e estar me privilegiando na conclusão desta grande vitória.

Aos meus pais, Rubens e Nandijara, que a todo instante estiveram do meu lado me apoiando, me ajudando a cada momento de dificuldade nas matérias e me buscando todos os dias em que saí tarde da faculdade. Por todo carinho, dedicação, amor incondicional e palavras sábias que fizeram e fazem parte da minha construção.

Ao meu irmão, Gabriel, que esteve me dando conselhos, me ajudando e não me deixou desanimar, acreditando no meu potencial, por toda compreensão e paciência.

Aos meus orientadores de Iniciação Científica, Professora Rosa Cristina e Professor Roberto Amado, que foram essenciais para o meu crescimento profissional. Que acreditaram no meu potencial e que tiveram toda atenção, carinho e cuidado comigo.

A todos os meus Professores do Instituto de Química que foram pessoas fundamentais e que me permitiram chegar até aqui e me ensinaram todo conhecimento do curso por mim adquirido, me preparando e me capacitando para seguir em frente.

A minha amiga, Gabriela, que considero como uma irmã, por toda paciência, ajuda, apoio, por me aconselhar em cada situação e por me fazer esquecer um pouco os assuntos da faculdade e retomasse as forças para continuar. Por estar acompanhando todos os momentos de vitórias e me animando também nos de tristeza.

Ao meu amigo e namorado, Diego, por todo carinho, amor e compreensão. E também pela sua família que sempre torceu pela minha conquista.

As minhas amigas da faculdade, Vanessa e Patrícia, que deram todo apoio desde início e toda atenção e ajuda a cada matéria. Também, ao meu amigo Leandro que me deu todo incentivo e ajuda na Iniciação Científica, me orientando e me ensinando nas análises do projeto.

Aos amigos, Cássia e Ricardo, que me deram muito incentivo e demonstram um grande carinho por mim, que ajudaram muito aos meus pais também ao me buscar. E a

amiga Bruna, que esteve junto a mim durante toda a graduação, todas as disciplinas e também na mesma Iniciação Científica. Por toda ajuda, conselhos, risadas no laboratório, palavra de conforto a cada desafio e momentos em que estudamos juntas.

Resumo

O desenvolvimento de células a combustível é de grande destaque nas pesquisas científicas por permitir a busca por inovações tecnológicas de conversão e armazenamento de energia elétrica. As células a combustível têm sido promissoras na busca de fontes alternativas, por apresentarem muitas vantagens, sobretudo, na questão ambiental. Este trabalho visa à síntese de um compósito de Ni/Ni(OH)₂ para aplicação como eletrodo em células a combustível de metanol direto. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopias de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e vibracional no infravermelho, análise termogravimétrica (TGA) e voltametria cíclica (VC). Pelo DRX, todos os produtos apresentaram forma cristalina, com exceção da amostra 4 sintetizada a partir de nitrato de níquel como reagente de partida. Os resultados mostraram que: a utilização do sal de partida (cloreto de níquel e nitrato de níquel, ambos hexahidratados) influenciam na cristalinidade do material e na formação de Níquel, visto que, a amostra obtida a partir do cloreto de níquel apresentou estrutura cristalina, enquanto a de nitrato de níquel apresentou-se amorfa. Nos espectros de XPS, as amostras analisadas apresentaram na superfície, trióxido de níquel e óxido de níquel como produtos majoritários. No espectro no Infravermelho, confirmou-se os produtos da análise de XPS, pela presença da banda da ligação de metal-óxido em 400 cm⁻¹. No TGA, todas as amostras apresentaram perda de água e uma perda de massa a 200 °C que podem ser atribuídas a saída do agente protetor, contido dentro das lamelas do Ni(OH)₂, mascarando o possível ganho de massa. Porém, três amostras apresentaram ganho de massa pela formação do NiO a partir da oxidação do Níquel metálico. As curvas de VC de todas as amostras mostraram um par redox Ni²⁺/Ni³⁺ e não apresentaram o par Ni⁰/Ni²⁺. Acredita-se que o hidróxido está recobrando o Níquel metálico impedindo a transferência eletrônica metal/eletrólito. A partir das análises de caracterização, observou-se que a utilização do agente protetor, do sal de partida empregado como precursores e da proporção de água e NaBH₄ foi possível obter a formação do compósito Ni/Ni(OH)₂. Posteriormente, avaliou-se a eficácia da mistura de níquel/hidróxido de níquel como um bom eletrocatalisador para oxidação de metanol.

Palavras Chaves: Níquel, células a combustíveis, metanol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema de operação de uma célula a combustível de metanol direto.....	13
Figura 2. Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel; no detalhe a estrutura do tipo brucita.....	16
Figura 3. Diagrama de blocos de obtenção da síntese dos compósitos Ni/Ni(OH) ₂	19
Figura 4. Célula Eletrolítica com os respectivos eletrodos.....	22
Figura 5. Preparação da pasta de carbono como eletrodo de trabalho.....	22
Figura 6. Representação da estabilização de partículas por efeito estéreo.....	23
Figura 7. Esquema de difração de raios X em planos cristalográficos.....	24
Figura 8. Difratoogramas de Raios X das amostras 1, 2 e 3.....	25
Figura 9. Difratoogramas de Raios X da amostra 4.....	26
Figura 10. Difratoogramas de Raios X das amostras 5 e 6.....	27
Figura 11. Difratoograma de raios X da mistura Ni/Ni(OH) ₂ sintetizado pelo grupo de pesquisa em meio aquoso na proporção 4:1 de Ni ²⁺ :BH ₄ ⁻	28
Figura 12. Processo de Fotoemissão.....	29
Figura 13. Espectro de Infravermelho na faixa do FAR para amostras 1, 2 e 3.....	32
Figura 14. Espectro de Infravermelho na região do MID das amostras 1, 2 e 3.....	33
Figura 15. Curvas termogravimétricas das amostras 1, 2 e 3.....	34
Figura 16. Curvas termogravimétricas das amostras 4, 5 e 6.....	35
Figura 17. Curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura, com o eletrodo pasta de carbono com 10%, 20% e 30% de material ativo da amostra 1 do grupo de pesquisa em eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹	37
Figura 18. Curvas voltamétricas em baixas velocidades de varredura das amostras 1, 2 e 3 do grupo de pesquisa em pasta de carbono com 10% de material e eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹	38
Figura 19. Curvas voltamétricas para as amostras 1, 2 e 3 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹	39
Figura 20. Curvas voltamétricas da amostra 4 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹	40

Figura 21. Curvas voltamétricas das amostras 5 e 6 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹	40
Figura 22. Curvas voltamétricas: em eletrólito KOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ e eletrodo com a amostra 1 para análise de oxidação de metanol em diferentes concentrações 2,0 x 10 ⁻⁴ a 2,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	42
Figura 23. Curva de calibração para oxidação de metanol da amostra 1.....	43
Figura 24. XPS da amostra 1.....	53
Figura 25. XPS da amostra 2.....	54
Figura 26. XPS da amostra 3.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedimento das diferentes amostras na síntese do compósito Ni/Ni(OH) ₂	19
Tabela 2. Tratamento estatístico para obtenção da curva de calibração.....	45
Tabela 3. Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina modificado com Ni/Ni(OH) ₂ e resultados para os cálculos dos LD e LQ.....	46
Tabela 4. Composição das amostras.....	53

LISTA DE SIGLAS

DMFC – Célula a combustível de metanol direto
CTEA – Cloreto de tetraetilamônio
DRX – Difração de Raios X
FAR – Região do Infravermelho Distante
MID – Região do Infravermelho Próximo
XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
G – Teste de Grubbs
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
 S_{branco} – Desvio padrão do ensaio em branco
S – Desvio Padrão
X – Concentração de metanol
Y (1) – Valor de corrente do primeiro ponto
Y (2) – Valor de corrente do segundo ponto
Y (3) – Valor de corrente do terceiro ponto
Y branco – Valor de corrente médio para o ensaio em branco
Y média – Valor de corrente médio dos três pontos
Y reta – Valor de corrente teórico
EA – Energia de Ligação

SUMÁRIO

1 – Introdução	12
1.1 Células Combustíveis por metanol direto.....	12
1.2 Agente redutor	14
1.3 Hidróxido de Níquel	15
1.4 Oxidação do Metanol.....	16
2 - Objetivos	17
3 - Metodologia	47
3.1 Síntese da mistura Níquel metálico/Hidróxido de níquel	18
3.2 Análise de DRX.....	19
3.3 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	20
3.4 Análise de Infravermelho	20
3.5 Análise Termogravimétrica	21
3.6 Análises Voltamétricas.....	19
3.7 Determinação do Metanol	22
4 – Resultados e Discussões	23
4.1 Análise de Difração de Raios X	23
4.2 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	35
4.3 Análise de Infravermelho	33
4.4 Análises de Termogravimetria.....	28
4.5 Análise de Voltametria Cíclica	34
4.6 Análise da Oxidação do Metanol.....	41
5 – Conclusão	46
6 - Perspectivas.....	37
7 - Referências bibliográficas	47
8- Anexo.....	46

1 – Introdução

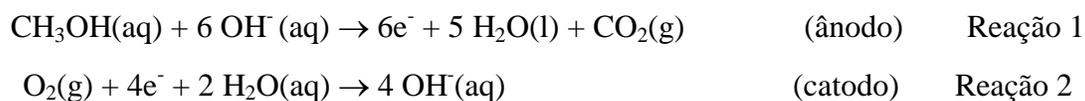
1.1-Células a Combustível por metanol direto

A queima de combustíveis fósseis tem acarretado uma crescente demanda por fontes renováveis de energia e pela solução de problemas ambientais. As células a combustível tem sido promissoras na busca de fontes alternativas, por apresentarem muitas vantagens, sobretudo em questão ambiental. Algumas dessas vantagens são a ausência de ruído, a baixa emissão de poluentes, o baixo custo de manutenção e a resposta rápida a flutuações de demanda (CARDOSO, 2012).

As células a combustível alimentadas por hidrogênio são consideradas as mais promissoras para a geração de energia elétrica, porém, o uso deste provoca alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura. Devido a este fator, a utilização de álcool diretamente como combustível tem despertado muito interesse, pois estes apresentam vantagens, como a não necessidade de estocagem de hidrogênio e da sua geração a partir da reforma de hidrocarbonetos. Assim, o desenvolvimento de células a combustível baseadas na oxidação de álcoois tem recebido grande atenção nos últimos anos (BRAUNCHWEIG, 2013).

Nas Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC), o metanol é injetado diretamente na célula sem a necessidade da reforma do combustível para a obtenção do hidrogênio puro, ou de um reformador externo. Além disso, o metanol é uma opção atrativa de combustível porque pode ser produzido a partir do gás natural, ou de fontes renováveis da biomassa (PEREZ, 2010).

A Figura 1 representa uma DMFC que é composta de um catodo, onde ocorre a redução do oxigênio, e um ânodo para a oxidação do metanol. As reações que ocorrem na célula eletroquímica em meio básico, estão representadas nas Reações 1 e 2 (RITTMEYER, 2014)



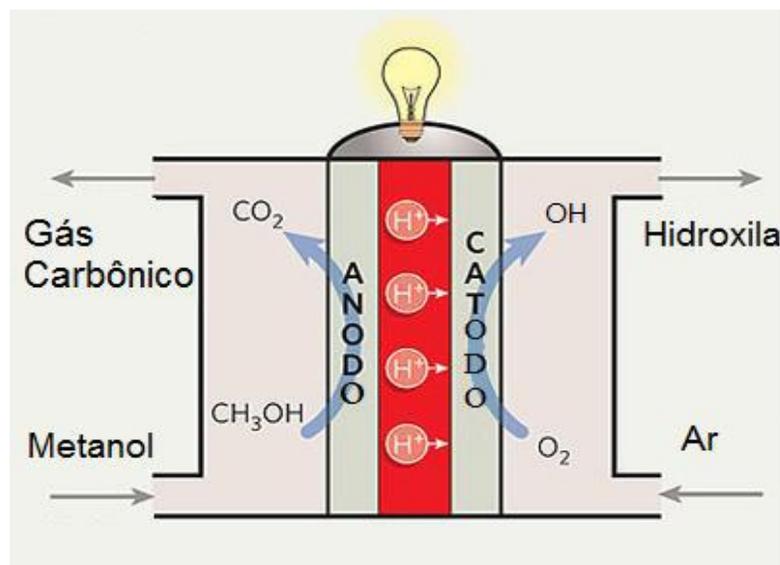


Figura 1: Esquema de operação de uma célula a combustível de metanol direto
(Adaptado de <http://reneweconomy.com.au>, maio de 2017).

A molécula de metanol, que apresenta um átomo de carbono, é o álcool mais fácil de ser oxidado, apesar da cinética de reação ser lenta e incompleta. Como favorecimento da cinética da reação, é necessário utilizar um catalisador para melhorar a eficiência. Um grande número de eletrocatalisadores é utilizado para a oxidação de metanol, entre eles os baseados em platina, que tem uma boa atividade para oxidação. A reação de oxidação do metanol tem como principal intermediário o monóxido de carbono, que apresenta alta interação com a platina, que adsorve nos sítios ativos da mesma, bloqueando a superfície eletródica e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do catalisador, desfavorecendo, desta forma, a reação de oxidação do metanol através da inibição (PEREZ, 2010).

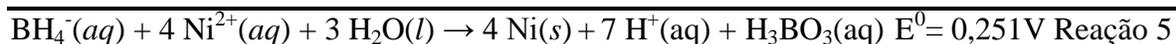
Nos últimos anos, têm surgido estudos para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais baratos (DANAEE, 2008) com o propósito de serem utilizados como ânodos para que favoreçam a oxidação direta do combustível orgânico a CO_2 . Esses materiais devem ser menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários e produtos da reação de oxidação desses compostos orgânicos (PEREZ, 2010).

O grande desafio para utilização dos álcoois em células a combustível é a busca por catalisadores que apresentem elevada eletroatividade frente à reação de oxidação dos mesmos e a escolha do eletrólito. Em meio alcalino, a cinética das reações eletródicas é

favorecida, pois as espécies OH⁻ livres em solução diminuem a susceptibilidade ao envenenamento do catalisador, o que não acontece em eletrólito ácido (SILVA, 2010). Níquel metálico e hidróxido óxido de níquel (NiO(OH)) são bons materiais para oxidação de compostos orgânicos em solução alcalina (FERDOWSI, 2015) e mostram resultados promissores na oxidação de metanol conforme resultados observados em trabalhos do nosso grupo (RITTMAYER, 2013).

1.2 Agente redutor

A utilização de borohidreto como precursor para a redução de íons metálicos com potenciais muito negativos têm sido amplamente aplicada para a produção de nanopartículas metálicas, como por exemplo, o íon Ni²⁺ (E⁰ = -0,257V). A reação de formação de níquel metálico a partir da redução em meio aquoso é expressa pelas Reações 3 a 5:

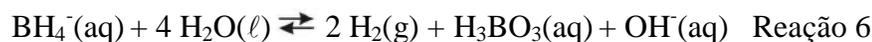


Uma maneira de aumentar a espontaneidade da Reação 5 é tornando o potencial de redução da reação global mais positivo através da utilização do agente redutor.

Glavee e colaboradores (1994) relata justamente a preparação de partículas metálicas em solução aquosa pela redução de cátions metálicos por borohidreto de sódio, como agente redutor. A reação dos íons Ni²⁺ com borohidreto em água resulta na precipitação instantânea de um pó preto com intensa evolução de gás. É imprescindível a utilização da água junto ao agente redutor, para que a reação de redução seja efetiva.

O potencial de redução do íon BH₄⁻ é maior em pH = 14 (PARIA, 2012), mas este pH favorece a formação de hidróxido de níquel, Ni(OH)₂ (RITTMAYER, 2013). A formação de hidroxila no meio ocorre através da reação do NaBH₄ com a água (Reação 6). A reação de redução do cátion metálico sofre uma competição com a formação do Ni(OH)₂

(Reação 7) que possui um valor de produto de solubilidade (kps) de $5,48 \times 10^{-16}$, ou seja, uma substância insolúvel em água.



Em meio alcalino, pode ser possível ainda a formação de boratos, como reação paralela a síntese de Níquel metálico, pela redução com borohidreto pela Reação 8:



1.3 Hidróxido de Níquel

Materiais à base de níquel têm recebido muita atenção devido às suas propriedades magnética, térmica, elétrica e química. Além disso, boa capacidade como catalisador, supercapacitor, aditivos, portadores magnéticos para biomédica e outros (ROSELINA, 2013).

Sabe-se que eletrodos de hidróxido de níquel tem um bom efeito eletrocatalítico possibilitando estudos envolvendo formas alternativas de geração de energia. O hidróxido de níquel pode ser empregado como material ativo para eletrodos anódicos e também pode atuar como promotor catalítico para reações que envolvam oxigênio. Esse hidróxido possui muitas propriedades que viabilizam uma grande faixa de aplicação. Essas propriedades são justificadas pela existência de fases polimorfas (CURILAZO, 2007).

O hidróxido de níquel possui uma célula unitária do tipo brucita, empacotada em uma distribuição em lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), se apresentando na forma de dois polimorfos, denominados como $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, cuja diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e desordenado para a estrutura $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, sendo que neste último, moléculas de água e de ânions ocupam os espaços entre as camadas. O polimorfo $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, possui uma maior desordem, distanciamento entre as lamelas na ordem de 8 Å e melhores propriedades

eletroquímicas se comparada à outra forma. Na Figura 2 é mostrada uma ilustração simplificada das estruturas encontradas no hidróxido de níquel através do Diagrama de Bode (VIDOTTI, 2010). Este diagrama descreve que tanto o hidróxido de níquel quanto a sua forma oxidada podem existir em duas diferentes estruturas, diferenciadas pela organização entre as lamelas.

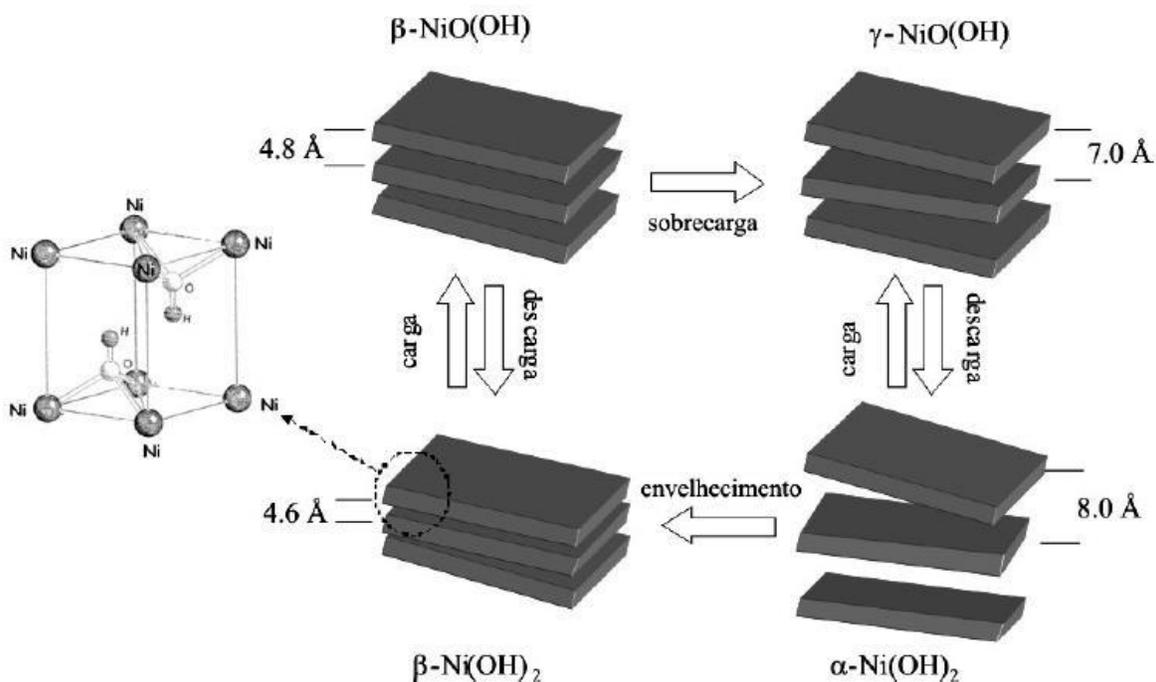


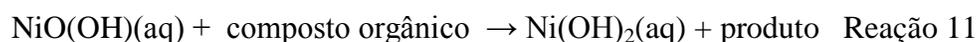
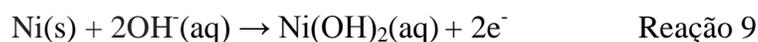
Figura 2: Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel; no detalhe a estrutura do tipo brucita (Adaptado de VIDOTTI, 2010).

1.4 Oxidação do Metanol

Muitos estudos têm sido realizados para avaliar a eficiência do níquel como catalisador para oxidação de metanol em diferentes meios. Chen (2015) aponta que a oxidação do metanol em meio alcalino ocorre, mas que o uso do níquel como catalisador não é simples. Estudos têm mostrado que a oxidação de metanol ocorre em estreita faixa de potencial após a formação de Ni^{3+} (NiO(OH)) e no potencial redox de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ em torno de 0,6V, em 0,1M de solução alcalina. Tehrani (2009) relata que a oxidação do metanol é mais fácil de ocorrer no meio alcalino, onde o efeito do envenenamento por CO é menor, e

que o níquel disperso sobre grafite mostra atividade catalítica, em hidróxido de potássio. Esta atividade catalítica é atribuída à polarização anódica do hidróxido óxido de alta valência das espécies de Ni, isto é, α , β -NiO(OH) que atua como um agente oxidante forte para o metanol.

A oxidação do metanol é dependente da concentração alcalina e do hidróxido óxido de níquel. As Reações 9 e 10 representam a oxidação em meio alcalino:



Durante a oxidação anódica, dois tipos de hidróxido de níquel podem ser formados. A forma α -Ni(OH)₂, que com o tempo e o aumento de potenciais, pode se transformar na fase menos hidratada e mais estável, a β -Ni(OH)₂, que passiva então a superfície de níquel (TEHRANI,2009).

Desta forma, é necessário à presença de hidróxido óxido de níquel, reação 10 e 11, para que seja possível oxidar o metanol. Assim, o uso do compósito Ni/Ni(OH)₂, mostra-se promissor apresentando como vantagem um aumento da eficiência da DMFC (VIDOTTI, 2010).

2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da eficácia do compósito de níquel e hidróxido de níquel como eletrocatalisador, para a reação de oxidação do metanol, como forma de aplicação em células a combustível por metanol direto em meio alcalino.

Os objetivos específicos deste projeto foram:

i) As sínteses do compósito de Ni/Ni(OH)₂, preparadas a partir da redução do ânion tetracloroniquelato(II), [NiCl₄]²⁻, variando a razão molar Ni²⁺:BH₄⁻, a quantidade de água, o volume do solvente, o sal de partida e a atmosfera inerte;

ii) As caracterizações efetivas dos materiais pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopias de fotoelétrons excitados por raios X e vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e voltametria cíclica.

iii) As avaliações do uso dos materiais obtidos como possíveis eletrocatalisadores na oxidação de metanol, em meio básico, para utilização em DMFC.

3 - Metodologia

3.1 Síntese da mistura Níquel metálico/Hidróxido de níquel

Para obtenção a partículas metálicas, podem ser utilizados dois processos de sínteses: por método físico ou por método químico. Os métodos físicos são conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro, quebrando a partícula até a escala nanométrica, caracterizando então um processo físico. Já os métodos químicos são chamados *bottom up*, que são baseados em reações químicas (FARIA, 2011). O método utilizado neste projeto foi o *bottom up* através de reação químicas, utilizando o borohidreto como agente redutor para obtenção das partículas.

A síntese é centrada na formação do complexo aniônico $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ a partir da reação entre um sal de níquel (cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) e o cloreto de tetraetilamônio (CTEA), como agente protetor, em meio etanólico, sob aquecimento (GILL, 1967). Na Reação 12 é apresentada a reação de formação do complexo de forma geral, podendo ser utilizado o cloreto de níquel ou o nitrato de níquel.



Em alguns minutos é observada a mudança de coloração da solução de verde claro para azul intenso, confirmando a formação do ânion de coordenação. Nesta solução, adicionou-se borohidreto de sódio, com diferentes razões molares $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$, volumes de água, solvente (etanol) e sais de partida, reduzindo o complexo e formando um produto

sólido de coloração preta em meio básico. O produto foi isolado por centrifugação e estocado em dessecador. O mesmo procedimento foi realizado sob atmosfera de argônio. Na Tabela 1 estão apresentadas as diferentes variações de síntese usadas neste trabalho.

Tabela 1: Procedimento das diferentes amostras na síntese do compósito Ni/Ni(OH)₂.

Amostra	Sal	Agente protetor	Água (mL)	Volume de etanol (mL)	NaBH ₄ :Ni ²⁺ (mmol)	Atm. Inerte	Massa de Ni ²⁺ (g)	Massa de NaBH ₄ (g)
1	NiCl ₂ •6H ₂ O	CTEA	1,0	10	5:4	Não	1,1945	0,23656
2	NiCl ₂ •6H ₂ O	CTEA	0,5	10	1:4	Não	1,1938	0,0473
3	NiCl ₂ •6H ₂ O	CTEA	1,0	10	1:4	Não	1,1935	0,04725
4	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	CTEA	1,0	50	1:4	Não	1,4532	0,04805
5	NiCl ₂ •6H ₂ O	CTEA	1,0	10	5:4	Sim	1,194	0,2363
6	NiCl ₂ •6H ₂ O	CTEA	0,5	10	1:4	Sim	1,1935	0,0489

A seguir, está representado em um diagrama de blocos, Figura 3, o resumo do procedimento de síntese para a obtenção do compósito de Ni/Ni(OH)₂.

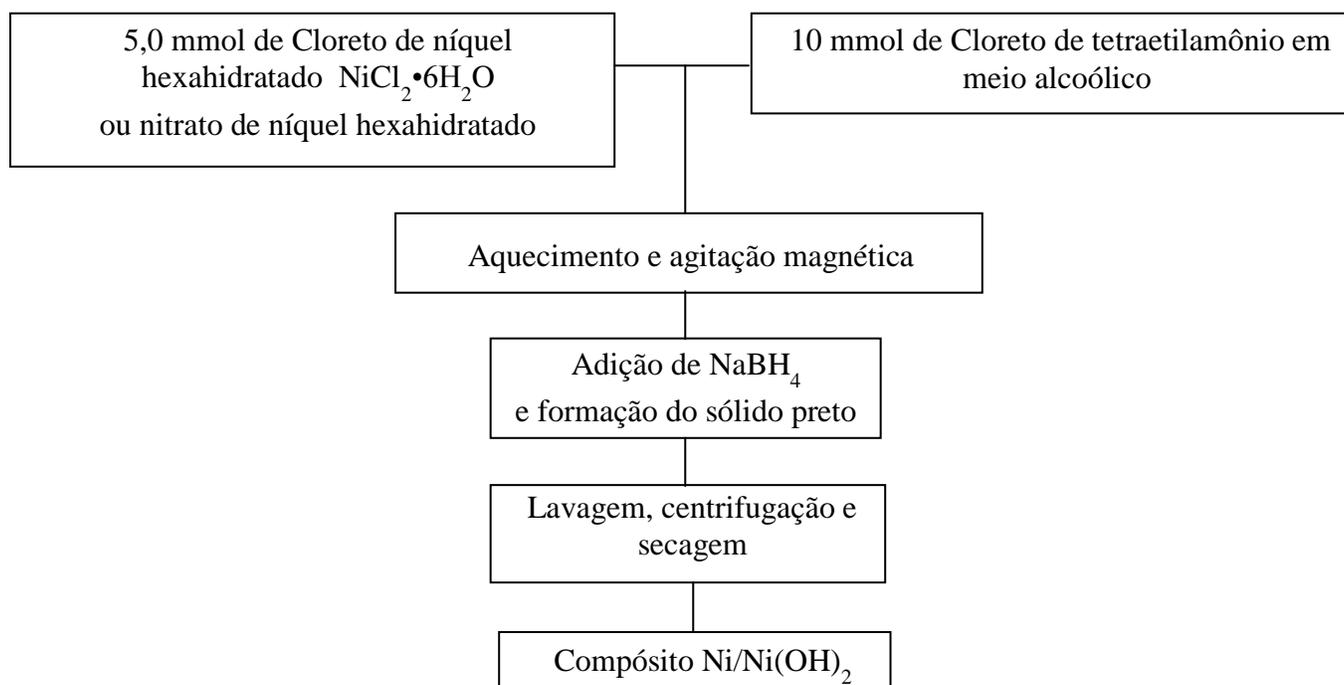


Figura 3: Diagrama de blocos de obtenção da síntese dos compósitos Ni/Ni(OH)₂.

3.2 Análise de Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A principal aplicação da difração de raios X é na caracterização da cristalinidade de uma amostra, sendo ela inorgânica ou orgânica.

O produto foi caracterizado por Difração de Raios X de pó, fonte $\text{Cu}_{K\alpha}$, em 2θ padrão (5° a 80°), no equipamento Ultima IV da Rigaku, no Laboratório de Difração de Raios X do IQ/UFRJ. Para análise da técnica de DRX, foi usada como referência a Base de Estruturas Cristalinas – Crysnet disponível no Portal Periódicos CAPES (2017).

3.3 Análise de espectroscopia vibracional no infravermelho

A espectroscopia estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. A espectroscopia na região do infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula.

A análise de espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada em pastilha de CsI em um equipamento Nicolet 6700-FTIR, no Laboratório multiusuário do Departamento de Química Inorgânica do IQ-UFRJ.

3.4 Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons tem como uma das suas classes a de raios X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), que é uma técnica experimental de análise físico-química de superfície, altamente sensível e importante no estudo da interface do sólido (ALVES, 2013).

A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi realizada com o intuito de detectar os compostos químicos que fazem parte da composição das amostras sintetizadas. Todas as amostras foram avaliadas e analisadas pela técnica Amanda Garcez da Veiga, do Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, coordenado pela professora Maria Luíza Rocco Duarte Pereira, do Departamento de Físico-Química - IQ/UFRJ. O equipamento utilizado foi um Thermo ESCALAB 250XI, Thermo Scientific.

3.5 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de ar sintético em cadinho de alumina com taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C , em um aparato DTG-60 da Shimadzu, no Laboratório multiusuário do Departamento de Química Inorgânica do IQ-UFRJ.

3.6 Análises Voltamétricas

As propriedades eletroquímicas das diferentes amostras foram caracterizadas por voltametria cíclica, sendo o material ativo disperso em pasta de carbono e nujol como eletrodo de trabalho, um fio de Platina como eletrodo auxiliar e o de referência Ag/AgCl, em meio de KOH, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 128N da Autolab, utilizando o software Nova 9.1 também da Autolab, em diferentes velocidades de varredura ($5, 10, 25, 50$ e 100 mV s^{-1}) e concentrações na composição das pastas de carbono na amostra 1 do grupo de pesquisa ($10, 20$ e 30% em massa das amostras) como forma de analisar a melhor resposta eletroquímica. A Figura 4 representa a montagem da célula eletroquímica com os respectivos eletrodos utilizados e na Figura 5 o preparo da pasta de carbono.



Figura 4: Célula eletroquímica com os respectivos eletrodos.

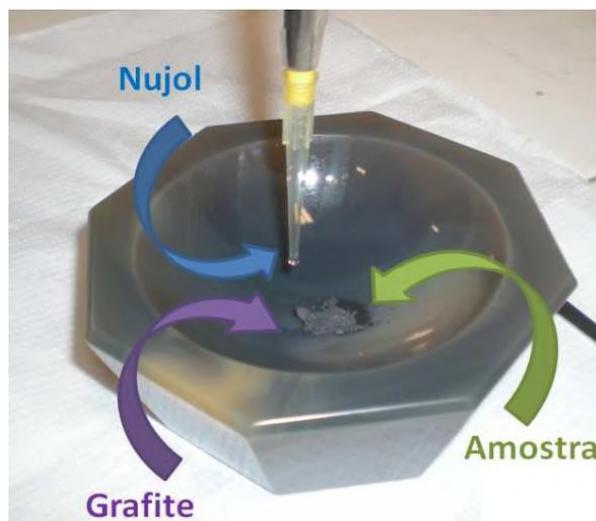


Figura 5: Preparação da pasta de carbono como eletrodo de trabalho (SANTOS, 2012).

3.7 Determinação do Metanol

A determinação de metanol foi realizada por voltametria cíclica como forma de obter a oxidação do metanol em pH alcalino, utilizando KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito, um fio de Platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência. A eficácia do compósito de Ni/Ni(OH)₂ foi determinada com o intuito de avaliar o efeito electrocatalítico em um eletrodo modificado de grafite (composição da pasta com 10% amostra, 80% de grafite e 10% de nujol) na faixa de potencial de -500 a +700 mV Ag/AgCl

e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. A oxidação do metanol foi avaliada nas concentrações de $2,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$, $8,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4 – Resultados e Discussões

A primeira parte do trabalho baseou-se na síntese das partículas de níquel, obtendo-se o compósito de Ni/Ni(OH)₂. Durante as sínteses, foi obtido o complexo aniônico observado pela mudança de coloração da solução de verde claro para azul intenso. A mudança de coloração é consequência da mudança do ligante e da geometria do complexo de coordenação do íon Ni²⁺ de água para cloreto e de uma geometria octaédrica para tetraédrica.

A utilização do reagente CTEA teve como finalidade promover a formação do ânion de coordenação evitando a aglomeração e levando à obtenção de partículas menores. Um grupamento com cadeia orgânica grande é caracterizado como um agente protetor contribuindo com a estabilização estérea e a formação das nanopartículas metálicas, garantindo a não aglomeração delas, para que não cresçam de forma desorganizada (Figura 6).

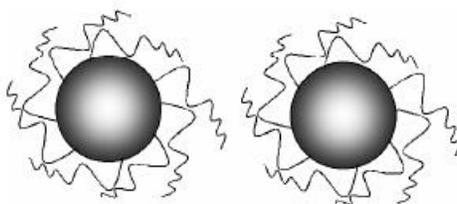


Figura 6: Representação da estabilização de partículas por efeito estéreo (NEIVA, 2012).

4.1 Análise de Difração de Raios X

A difração de raios X comporta-se como "reflexão" a partir dos planos dos átomos dentro do cristal e que somente em orientações específicas do cristal em relação à fonte e ao detector os raios X são 'refletidos' dos planos (Figura 7). A reflexão só ocorre quando as condições para interferência construtiva são cumpridas (SMART, 2005).

Em uma estrutura cristalina a condição para que ocorra a difração de raios X depende do caminho percorrido pelo raio e do comprimento de onda incidente. Sendo este condicionamento expresso pela Equação (1) de Bragg,

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde, λ representa o comprimento da onda incidente, n o número inteiro da ordem de difração, d a distância interplanar (d_{hkl}) e θ o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (SERNA, 2002).

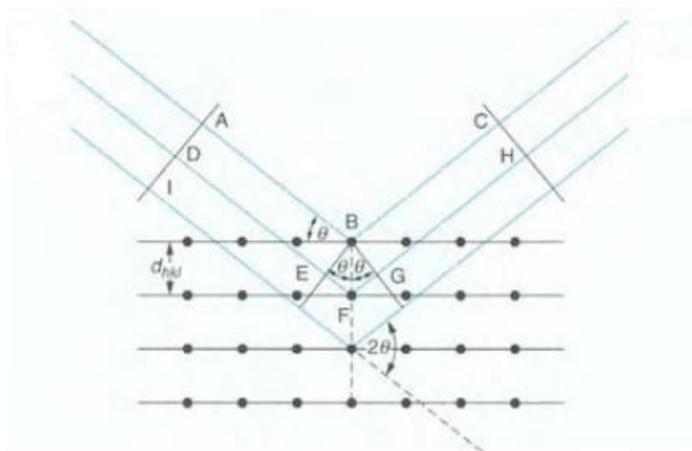


Figura 7: Esquema de difração de raios X em planos cristalográficos (SMART, 2005).

Para a caracterização dos produtos obtidos pela técnica foi usado como referência a Base de Estruturas Cristalinas – Crysnet disponível no Portal Periódicos CAPES (2017). Os difratogramas das amostras, em geral, mostraram que são constituídos basicamente de hidróxido de níquel e Níquel metálico. Este hidróxido é constituído de dois polimorfos α -Ni(OH)₂ (hidrotalcita) e β -Ni(OH)₂ (brucita), que se diferenciam pelo empacotamento das lamelas e pelo distanciamento lamelar, sendo a forma α -Ni(OH)₂ mais desordenada e com maior distanciamento lamelar, igual a 8 Å (GREENWOOD, 1997). Em relação aos produtos obtidos, todos apresentaram a forma cristalina, com exceção da amostra 4.

Na figura 8, são apresentados os difratogramas das amostras 1, 2 e 3, nas quais se variou a proporção molar Ni²⁺:BH₄⁻ e a quantidade de água adicionada para completar a

reação de redução. A amostra 1, preparada com menor razão $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$, apresenta os mesmos produtos das amostras 2 e 3. Os principais picos da amostra 1 são: $8,65^\circ$ para o polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $31,66^\circ$ para o polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $45,36^\circ$, $56,45^\circ$ e $75,30^\circ$ para o Níquel metálico. Este resultado indica que o aumento da quantidade de agente redutor, neste caso, não influencia na cristalinidade do produto obtido. As amostras 2 e 3 mostram a presença de Níquel metálico e dos polimorfos, $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Os picos que caracterizam a amostra 2 são: $14,84^\circ$ o polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $31,74^\circ$ o polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $45,55^\circ$, $56,47^\circ$ e $75,39^\circ$ o Níquel metálico. Já na amostra 3 são: $15,16^\circ$ para o polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $31,65^\circ$ para o polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $45,46^\circ$, $56,45^\circ$ e $75,30^\circ$ para o Níquel metálico. A diferença entre estas amostras é a quantidade de água usada na reação, indicando que este parâmetro não influencia na determinação dos produtos formados e das fases cristalinas.

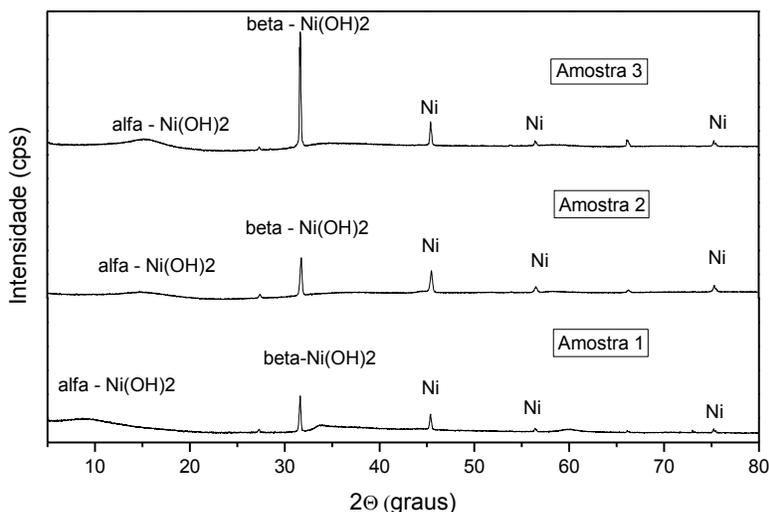


Figura 8: Difratogramas de Raios X das amostras 1, 2 e 3.

A amostra 4 é uma exceção dentre as demais, pois, apresenta a forma completamente amorfa contendo somente o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (Figura 9). O pico $15,15^\circ$ caracteriza a formação deste polimorfo. Acredita-se que este resultado seja consequência da utilização de nitrato de níquel como reagente de partida.

Comparando as amostras 1 a 3, afirma-se que a cristalinidade é influenciada pelo sal de partida empregado, visto que o grau de cristalinidade frente à utilização do sal de cloreto de níquel foi maior do que com o nitrato de níquel.

Em relação à quantidade de solvente utilizado, não observou grande diferença na cristalinidade. Observou-se que o aumento de solvente adicionado na amostra 4, em relação as amostras 1 a 3 dificultou a formação do ânion de coordenação, devido à grande afinidade da água pelo etanol, que provocou a formação do íon Ni^{2+} livre em solução. A presença do íon livre é confirmada pela coloração amarela da solução (VIDOTTI, 2010).

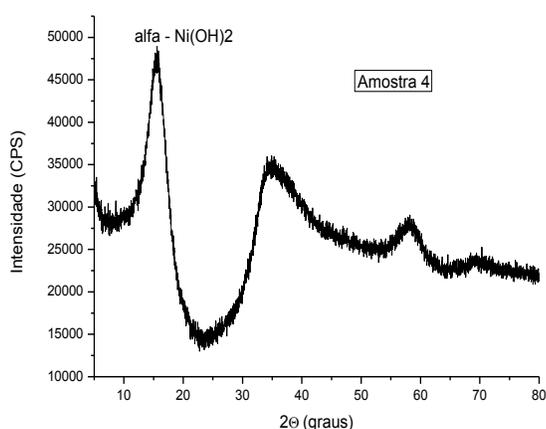


Figura 9: Difratograma de raios X da amostra 4.

Na Figura 10 são apresentados os difratogramas para as amostras 5 e 6. Estas sínteses foram realizadas em atmosfera inerte para avaliar a reprodutibilidade da síntese. Os picos de caracterização na amostra 5 são: $31,65^\circ$ para o polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $45,46^\circ$, $56,47^\circ$ e $75,31^\circ$ para o Níquel metálico. Já para a amostra 6 são: $31,79^\circ$ para o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $45,46^\circ$, $56,57^\circ$ e $75,31^\circ$ para o Níquel metálico. Pela análise, acredita-se que a atmosfera de síntese não influencia significativamente os produtos formados, pois a cristalinidade dos produtos obtidos foi semelhante às amostras anteriores, não apresentando somente a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, o que acredita-se que seja pelo fato de ser a fase mais hidratada.

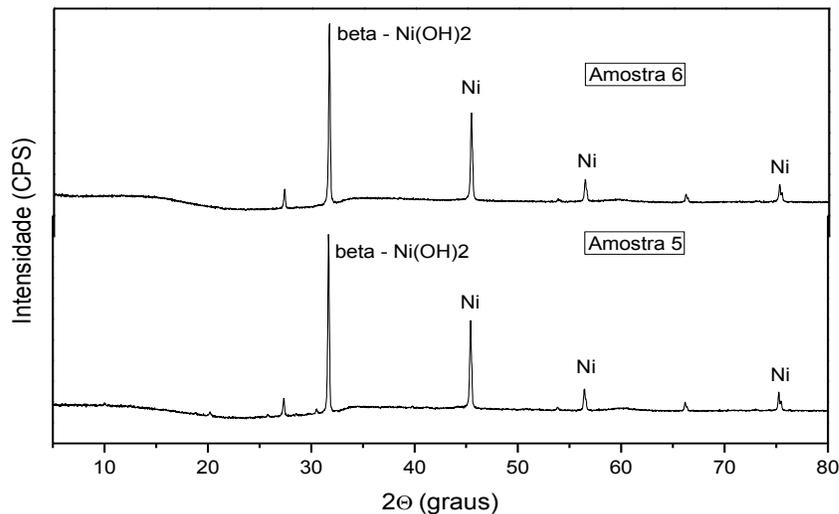


Figura 10: Difratoogramas de Raios X das amostras 5 e 6.

Sendo assim, o sal de partida, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizado propicia um maior controle na cristalinidade do produto obtido e o emprego do ânion de coordenação como precursor favorece a formação de Níquel.

No trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa (RITTMEYER, 2013), a síntese das partículas de Níquel foi realizada em meio aquoso. Como relatado por Glavee (1994), a preparação de partículas metálicas em solução aquosa ocorre pela redução de cátions metálicos utilizando borohidreto de sódio, como agente redutor, como observado na reação 5. Comparando as amostras 2 e 3 à amostra sintetizada em água (Figura 11) com variação da razão molar $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$ (4:1), é possível concluir que em meio alcoólico não houve a formação de uma mistura de boratos (Reação 8) e outros sais de níquel como em meio aquoso.

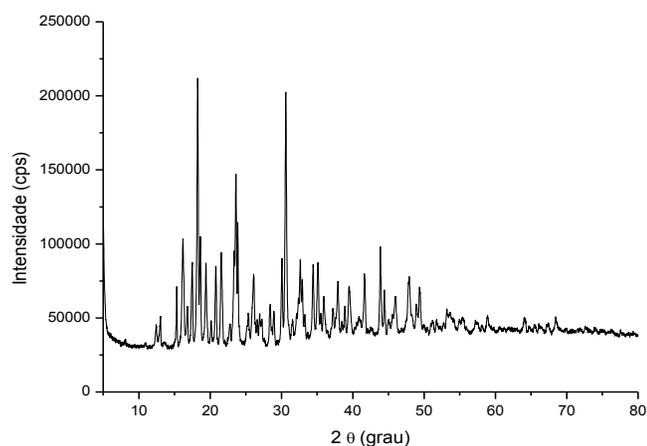


Figura 11: Difratoograma de raios X da mistura Ni/Ni(OH)₂ sintetizado pelo grupo de pesquisa em meio aquoso na proporção 4:1 de Ni²⁺:BH₄⁻ (RITTMAYER, 2014)

Além disso, a amostra em meio aquoso (RITTMAYER, 2014) apresentou uma mistura entre o reagente e o produto, como pode ser visto pelos picos centrados em 24, 29 e 42°, característicos do reagente. O pico do difratograma apresentado por volta de 2θ igual a 5° é típico da difração das lamelas formadas no α-Ni(OH)₂ e o pico, que possui maior intensidade, centrado em 19° e os de menores intensidade em 33 e 38° são causados pelas unidades cristalinas do mesmo.

4.2 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Esta técnica é fundamentada no efeito fotoelétrico explicado por Einstein, Figura 12, que tem como princípio a incidência de uma fonte monocromática de raios X que remove elétrons do caroço e a incidência da radiação ultravioleta na amostra para que elétrons de valência sejam removidos. Após a ejeção, eles são coletados por um analisador de elétrons, onde são contados em função da energia cinética característica e, posteriormente, transformados em um espectro de intensidade *versus* energia de ligação. Esta técnica permite o mapeamento dos estados eletrônicos ocupados do material (ALVES, 2013).

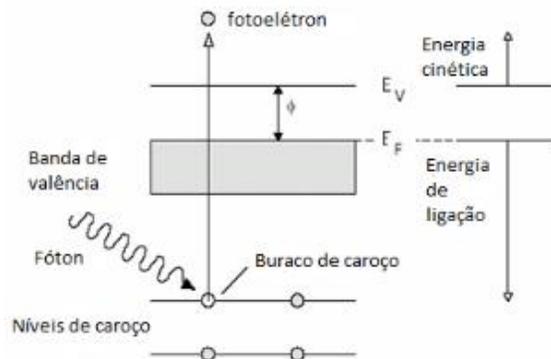


Figura 12: Processo de Fotoemissão (ALVES, 2013).

A análise de XPS foi realizada com o intuito de identificação dos compostos presentes na amostra, a quantidade de cada um e, se houve a formação de boratos, óxidos e hidróxidos.

A amostra 1 apresentou boratos, devido o borohidreto em etanol decompor-se em boratos, além de trióxido de níquel (Ni_2O_3) e cloreto de Níquel (NiCl_2). O percentual elementar de Níquel encontrado nesta amostra foi igual a 18,36%.

A amostra 2 apresentou boratos, assim como a amostra 1, amônio (NH_4^+) que é referente ao sal de amônio quaternário, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, conforme também foi detectado pelo DRX, NiO e ainda o Ni_2O_3 que não foram detectados no DRX. O percentual elementar de Níquel encontrado nesta amostra foi igual a 7,49%.

Na amostra 3 continha os mesmos compostos que a amostra 2, diferindo pela presença de Ni_2O_3 e de NiCl_2 . O percentual elementar de Níquel encontrado nesta amostra foi igual a 16,56%. Os percentuais de níquel da composição das amostras estão apresentados na Tabela do Anexo assim como as figuras dos espectros obtidos.

Apesar dos DRX não apresentarem os picos característicos de boratos, observados no XPS, acredita-se que este borato seja o BO_2 formado a partir da reação do borohidreto (Reação 8). Somente as amostras 2 e 3 apresentaram o pico do íon amônio proveniente da reação incompleta com o CTEA, utilizado em todas as sínteses. Nas amostras 1 e 3 detectou-se também o reagente de partida, cloreto de níquel.

Observou-se ainda que as amostras 1 e 3, contêm o maior percentual elementar de níquel sugerindo que a quantidade de água seja uma influência na quantidade de níquel

obtido (GLAVEE, 1994), visto que, foram as amostras que continham a maior quantidade de água em solução.

As amostras divergiram em relação à presença de boratos, NiO e Ni₂O₃ que não foram detectados por DRX. Porém, pode ter formado uma camada de óxido de Ni₂O₃ na superfície do níquel metálico (OSWALD, 2004). Logo, acredita-se que esta formação possa ter ocorrido devido à exposição com o ar quando a amostra foi levada para a análise de XPS.

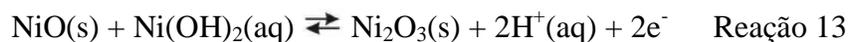
Oswald (2004) relata que os espectros de XPS do Ni₂O₃ e Ni(OH)₂ são muito semelhantes. Isto dificulta saber a composição da amostra e a quantidade percentual elementar com confiabilidade. Ele descreve como principais picos dos compostos de níquel referentes à energia de ligação, em eV,

NiO: 854,5; 856,3; 861,7 eV

Ni₂O₃: 855,8; 861,4 eV

Ni(OH)₂ : 531,7; 856,6; 862,4 eV

Desta forma, pode-se afirmar que a amostra 2 possa ter a composição superficial de NiO e Ni₂O₃ e a amostra 3, Ni₂O₃ e NiCl₂. A formação de Ni₂O₃ pode ser explicada pela reação 13, partindo de parte do óxido de níquel e hidróxido de níquel que se encontra na superfície do material em solução aquosa:



As amostras 4, 5 e 6 não foram analisadas devido à pouca quantidade de material para a realização da análise.

Comparando-se com a análise no Infravermelho, observa-se que o XPS confirmou que na superfície das amostras há a presença de óxidos de níquel, como foi observado pelo estiramento da ligação metal-óxido nos espectros no Infravermelho.

4.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

O espectro de Infravermelho é obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e a determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Ao absorver a radiação, as moléculas são excitadas a estados de energias maiores. O espectro é caracterizado por uma série de bandas que representa cada mudança de nível de energia vibracional correspondente a uma série de mudanças de níveis rotacionais. Cada frequência de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra (HAACK, 2010).

A técnica de Espectroscopia vibracional no Infravermelho foi realizada na região do FAR, que é a região chamada de infravermelho distante, que são apresentadas as bandas características da estrutura entre 700 a 100 cm^{-1} e na região do MID, que é a região chamada de Infravermelho próximo, que são apresentadas as bandas características da estrutura entre 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros padrões de NiO, Ni₂O₃ e Ni(OH)₂ foram utilizados para analisar as bandas dos espectros das amostras.

Os espectros no infravermelho foram realizados utilizando pastilha de iodeto de cério. Assim, como na análise de XPS, amostras 4, 5 e 6 não foram analisadas devido à pouca quantidade de material para a realização da análise.

Na Figura 13, confirmou-se pelos resultados a presença de óxido. Conforme Nakamoto (1986), o estiramento entre uma ligação de metal-óxido (MO) é encontrada em torno de 400 cm^{-1} , podendo estar um pouco ou muito deslocada dependendo do composto.

As três amostras apresentam bandas em torno de 475 e 386 cm^{-1} que confirmam a presença do estiramento da ligação metal-óxido, podendo ser o trióxido de níquel e/ou óxido de níquel. Na amostra 1, as bandas são menos intensa, supondo que seja pelo fato da distorção do arranjo cristalino, visto que, o modo vibracional é muito dependente da geometria da espécie e da simetria da molécula (NAKAMOTO, 1986).

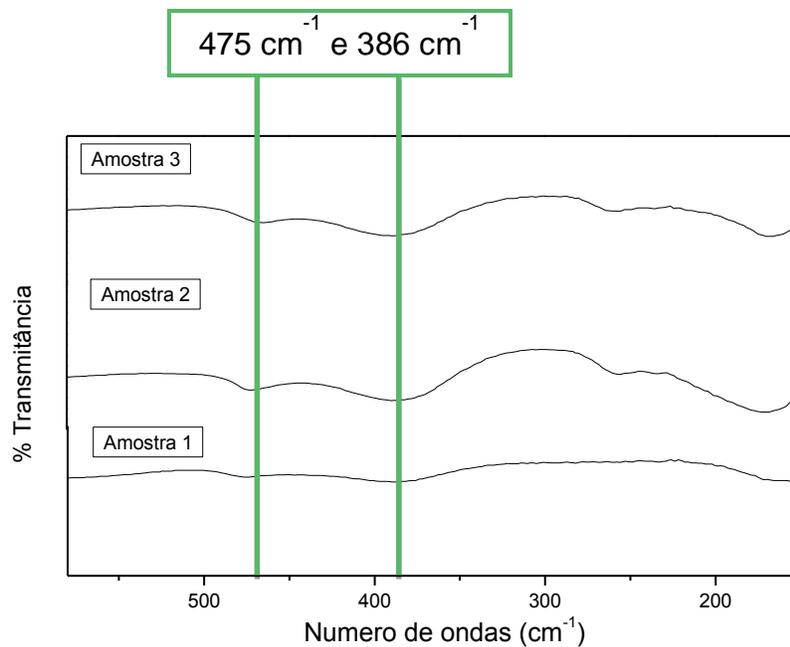


Figura 13: Espectro no Infravermelho na região do FAR das amostras 1, 2 e 3.

No espectro no infravermelho na região do MID, Figura 14, é observado duas bandas em 1630 e 1280 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da água adsorvida na amostra. Além disso, uma banda entre 3500 e 3600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH^- do polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e uma outra em 670 cm^{-1} à deformação angular da ligação Ni-O-H (SANTOS, 2012). Dentre as amostras analisadas, observa-se que a amostra 1, com bandas mais bem definidas, apresenta menos material orgânico e não apresenta estiramento de C-H em torno de 3000 cm^{-1} .

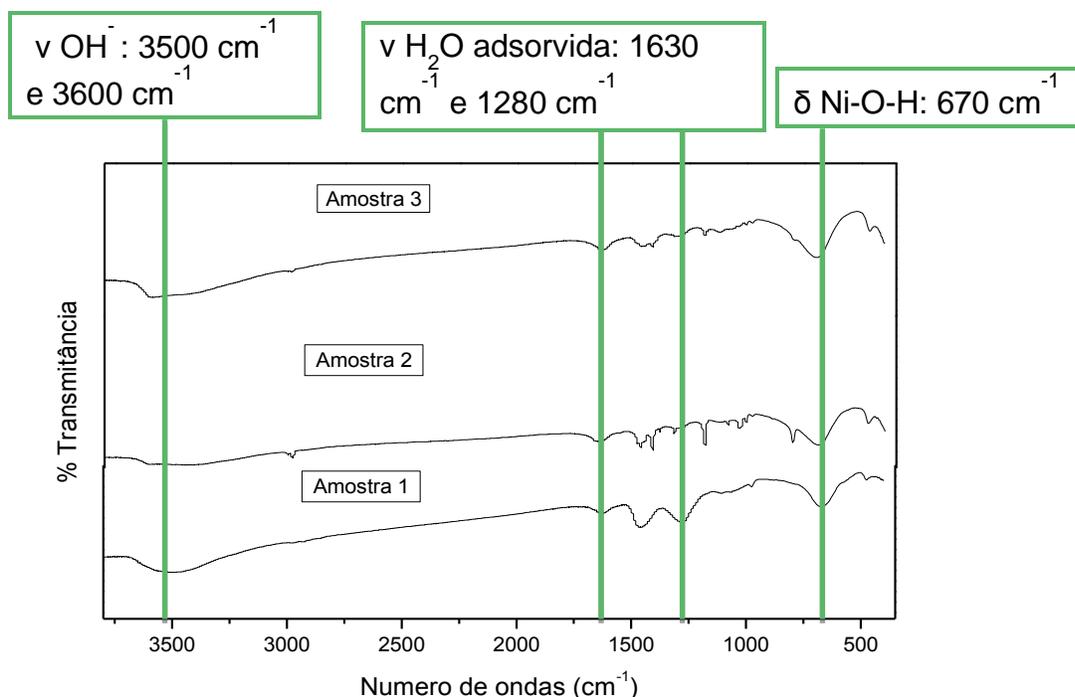


Figura 14: Espectro no Infravermelho na região do MID das amostras 1, 2 e 3.

4.4 Análises de Termogravimetria

A termogravimetria é uma análise que avalia a variação de massa em função da temperatura através de termobalanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. As curvas permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição, a estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo (IONASHIRO, 2004).

As curvas termogravimétricas indicaram perda de água para todas as amostras analisadas; isto pode ser causado por água adsorvida nos materiais e também a decomposição do hidróxido de níquel.

Na Figura 15 são apresentados os termogramas das amostras 1, 2 e 3. Todas as amostras foram realizadas nas mesmas condições, variando-se somente a proporção de Ni:NaBH₄⁻ e a quantidade de água. Além da perda de água, apresentaram uma perda de massa em 200 °C que se acredita ser o cátion tetraetilamônio que esteja contido dentro das

lamelas do hidróxido de níquel, mascarando a detecção de ganho de massa pela formação do NiO, a partir da oxidação do Níquel metálico (RITTMAYER, 2013). As amostras 2 e 3 mostraram perdas mais abruptas de massa, em torno de 84,5 %. Este comportamento pode ser um indício de que as amostras apresentam diferentes cristalinidades em relação à amostra 1 (15,5 %) que possui menor quantidade de material orgânico como observado na análise no Infravermelho. Além disso, a amostra 2 apresentou em torno de 480 °C um ganho de massa de aproximadamente 7,00% em massa provocado pela formação de NiO. Esta amostra foi sintetizada baseada na relação estequiométrica de 4:1 de Ni:BH₄⁻, indicando que não há tanto a presença de hidróxido encapsulando o Níquel metálico como na amostra 1, que foi feita a partir de 5 vezes de excesso de borohidreto. Dessa forma, partindo da Reação 6, justifica-se que talvez fosse conveniente um pequeno excesso de borohidreto para que gerasse a formação de mais Níquel metálico e menos hidróxido de níquel.

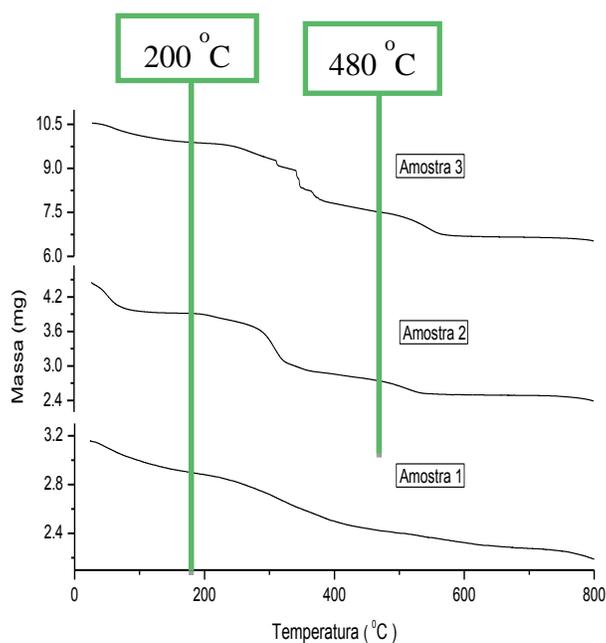


Figura 15: Curvas termogravimétricas das amostras 1, 2 e 3.

Na Figura 16, as amostras 4, 5 e 6 também apresentaram perda de massa, assim como as anteriores. Na amostra 4, em torno de 270 °C e 470 °C, observou-se um ganho de massa em torno de 27,7 e 17,10 % de massa, respectivamente, devido à amostra ser muita

amorfa, procedente da utilização do sal de nitrato, provocado pela decomposição do hidróxido de níquel com a formação de NiO. Assim, como nas amostras anteriores, os materiais apresentaram grande perda de massa, referente ao CTEA presente dentro das lamelas do hidróxido. Porém, na amostra 6, reprodução da amostra 2 realizada em atmosfera inerte, observa-se um ganho de massa de 12 % correspondendo à mesma explicação da amostra 2.

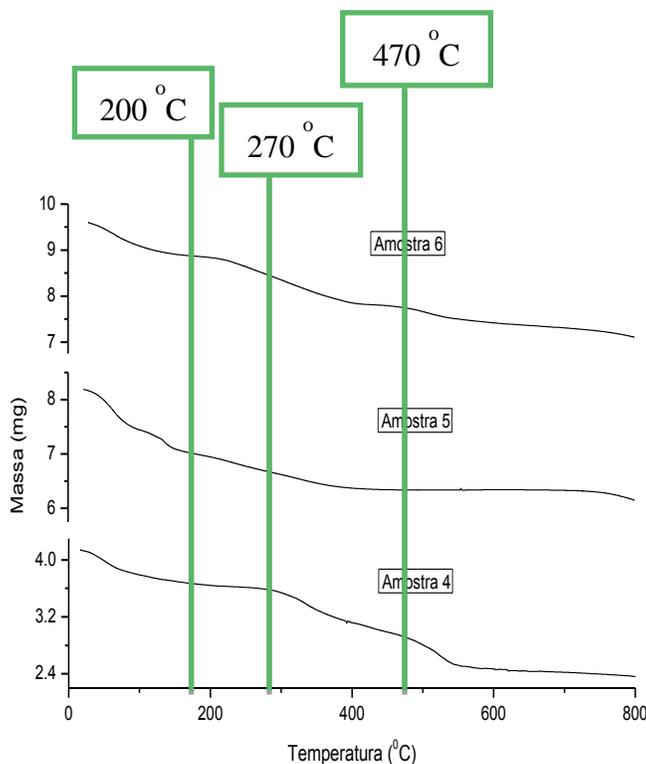


Figura 16: Curvas termogravimétricas das amostras 4, 5 e 6.

4.5 Análise de Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (PACHECO, 2013). Esta técnica está associada à eletroquímica que é um fenômeno químico associado à separação de cargas. Normalmente, essa separação está associada à transferência de carga eletrônica, na qual pode ocorrer heterogeneamente na superfície de um eletrodo ou homogeneamente na solução. A utilização desse método

oferece vantagens, como a especificidade e seletividade da análise que é dependente do potencial de oxirredução do analito. A seletividade na detecção do analito depende também do material que foi utilizado para produzir o eletrodo. Outra vantagem é que se pode detectar o analito em baixas concentrações (RITTA, 2015).

O uso de derivados de carbono na fase condutora é amplamente utilizado, uma vez que possui boa condutibilidade, estabilidade e pode ser utilizado em uma ampla faixa de pH e potencial, ou seja, os eletrodos de carbono podem ser utilizados em diferentes processos, pois são facilmente adaptáveis às condições empregadas na análise (PACHECO, 2013). É necessário utilizar uma substância orgânica para aglomerar as partículas de grafite. Essa fase suporte deve ser quimicamente inerte, ter alta viscosidade, baixa volatilidade, solubilidade mínima em solução aquosa e imiscível em solventes orgânicos. Neste trabalho, a fase suporte utilizada para aglomerar o grafite à amostra formando uma pasta de carbono foi o nujol.

Como forma de estudar a melhor resposta eletroquímica analisou-se as amostras em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 25, 50 e 100 mV s^{-1}) e concentração na composição das pastas de carbono (10, 20 e 30 % em massa das amostras). A amostra 1 do grupo de pesquisa foi a escolhida na busca de um eletrodo com a melhor composição amostra:grafite:nujol. Os voltamogramas da Figura 17 apresentam os resultados dos eletrodos nas diferentes concentrações de amostra. Observa-se que a amostra com composição de 10% já apresenta uma resposta eletroquímica bem definida nas diferentes velocidades, não necessitando o uso de um volume maior de material para as análises voltamétricas.

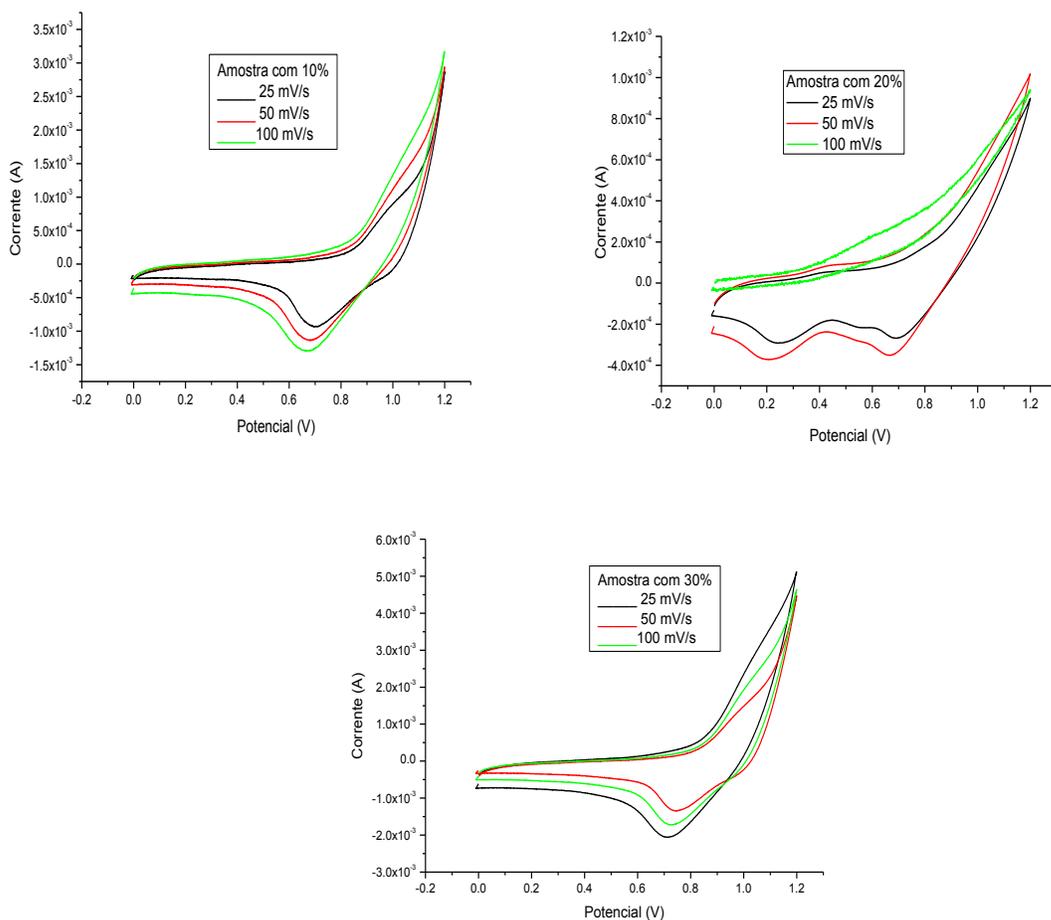


Figura 17: Curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura, com o eletrodo pasta de carbono com 10%, 20% e 30% de material ativo da amostra 1 do grupo de pesquisa em eletrólito KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os eletrodos modificados foram avaliados em diferentes velocidades de varredura. Entretanto, observou-se que baixas velocidades favorecem a resposta eletroquímica do material (Figura 18). Isto pode ser associado ao fato dos íons terem maior difusão pelo material e gerar uma maior intensidade do pico proveniente da reação redox que ocorre no meio.

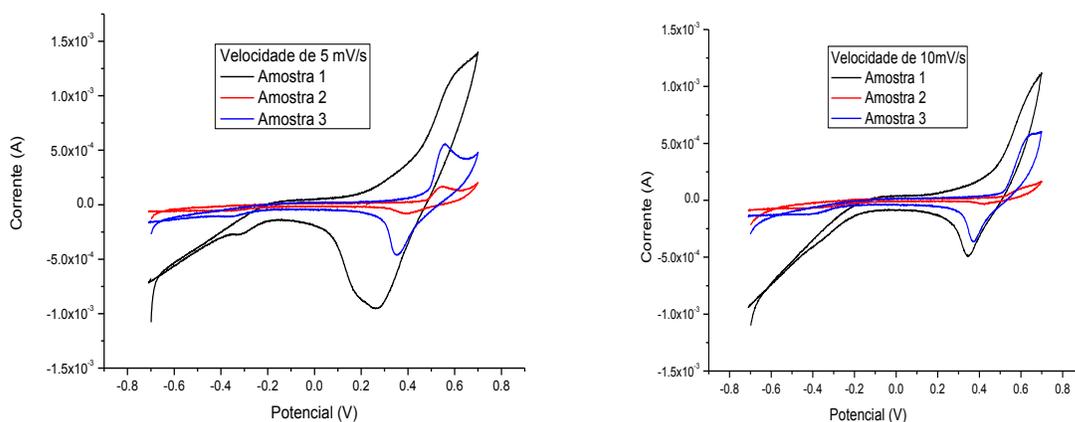
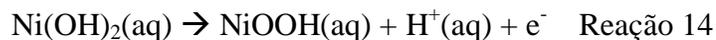


Figura 18: Curvas voltamétricas em baixas velocidades de varredura das amostras 1, 2 e 3 em pasta de carbono com 10% de material e eletrólito KOH 0,1 mol L⁻¹.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a composição da pasta com 10% de amostra, 80% de grafite e 10% de nujol, na faixa de potencial -500 a +700 mV e velocidade de varredura de 5,0 mV s⁻¹ apresentaram as melhores respostas eletroquímicas frente às outras variações testadas, visto que, resultou na melhor definição dos picos. A baixa velocidade garante que a amostra apresente um pico melhor resolvido de oxirredução.

As análises eletroquímicas realizadas nas amostras sintetizadas mostraram os picos redox da Reação 14, confirmando a presença de hidróxido de níquel, porém não foi observado o par redox da Reação 15.



A resposta eletroquímica da amostra 1 é a mais intensa e as respostas das amostras 2 e 3 são similares. As curvas de voltametria cíclica (Figura 19) mostram os picos de oxidação e redução do par Ni²⁺/Ni³⁺, em 0,54 e 0,35 V_{Ag/AgCl}, respectivamente (CURILAZO, 2007). Entretanto, os picos de oxidação e redução do par redox Ni⁰/Ni²⁺ somente não foram observados nas amostras. As respostas dos voltamogramas foram compatíveis às fases e produtos detectados pelo DRX. Acredita-se que o Níquel nas

amostras não foi detectado devido ao recobrimento com hidróxido, impedindo a transferência eletrônica metal/eletrólito no par redox $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$, ou que o Níquel pode estar depositado entre as lamelas do hidróxido de níquel impedindo sua detecção eletroquímica.

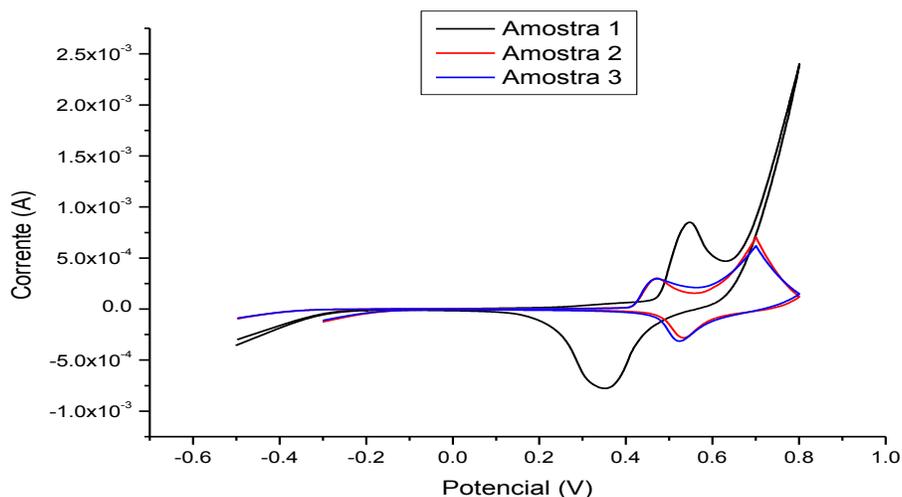


Figura 19: Curvas voltamétricas para as amostras 1, 2 e 3 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura 5 mV s^{-1} .

O voltamograma da amostra 4, apresentado na Figura 20, feita a partir do precursor de nitrato de níquel(II) apresentou os picos de oxirredução do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Esta amostra apresentou maior intensidade devido a ser a mais amorfa. Esta característica favorece a eletroatividade, pois permite a difusão mais rápida dos íons através do material.

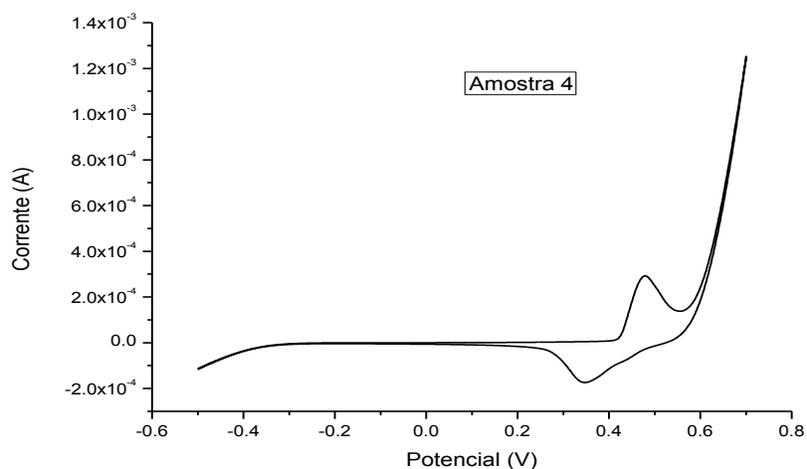


Figura 20: Curvas voltamétricas da amostra 4 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito KOH 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.

As amostras 5 e 6, Figura 21, foram preparadas em atmosfera inerte e só apresentaram os picos de redução e oxidação do par redox Ni²⁺/Ni³⁺. Acredita-se que de forma semelhante à amostra 1, o polimorfo pode estar impedindo a transferência eletrônica.

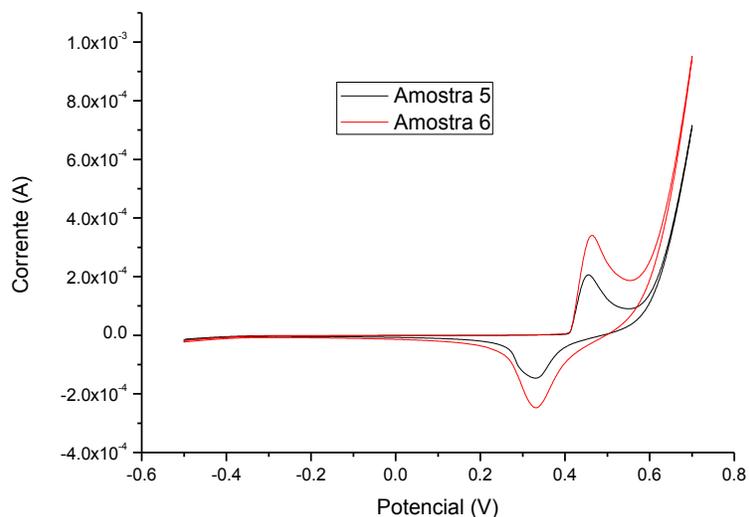


Figura 21: Curvas voltamétricas das amostras 5 e 6 em pasta de carbono com 10% de material ativo, eletrólito KOH 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.

Comparando os resultados obtidos por voltametria com o trabalho anterior do grupo em meio aquoso (RITTMEYER, 2013), também não foi observado o par redox $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$. Acredita-se que o não aparecimento deste pico redox seja pelo fato do hidróxido, que está em maior quantidade na amostra, esteja mesmo recobrindo o níquel metálico impossibilitando que a transferência eletrônica entre os eletrodos ocorra. Além disso, as amostras em meio aquoso foram amorfas, o que favoreceu na eletroatividade do material, devido à rápida difusão dos íons OH^- do eletrólito na amostra.

4.6 Análise da Oxidação do Metanol

O níquel tem sido relatado como um bom eletrodo para oxidação de vários compostos orgânicos, como por exemplo, os álcoois (ROSALI, 2007). Os compostos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{NiO}(\text{OH})$ estão envolvidos na oxidação de álcoois por eletrodos de níquel em meio alcalino (KIM, 2005). O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, devido ser mais eficientemente oxidado que outros alcoóis e pela sua baixa complexidade na estrutura molecular.

Nas Figuras 22 e 23, estão representadas as voltametrias cíclicas e a curva de calibração, respectivamente, para a amostra 1.

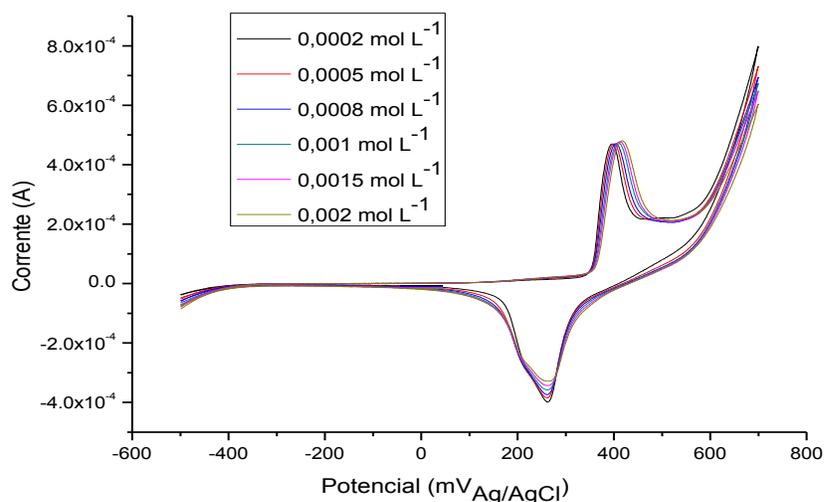


Figura 22: Curvas voltamétricas: em eletrólito KOH 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura 5 mV s⁻¹ e eletrodo com a amostra 1 para análise de oxidação de metanol em diferentes concentrações 2,0 x 10⁻⁴ a 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica específica. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de correlação do gráfico analítico (BRITO, 2003). A Equação 2 descreve algebricamente a relação entre a resposta do equipamento (y) e a concentração do analito (x)

$$y = a + b * x \quad \text{Equação 2}$$

Onde, a representa o coeficiente linear da reta e b o coeficiente angular. Esta equação obtida foi utilizada para o cálculo do valor teórico (y_{reta}, Tabela 2) esperado para cada concentração de metanol.

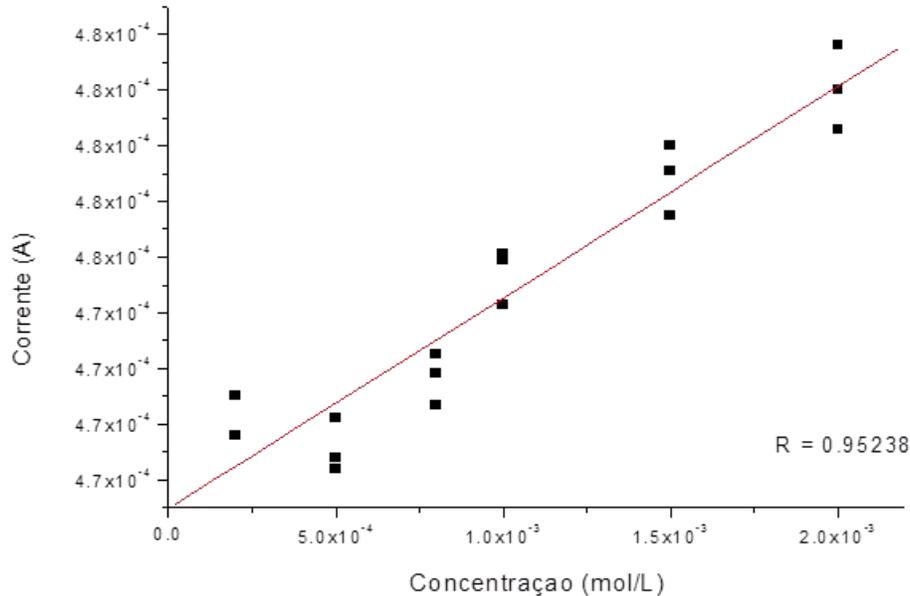


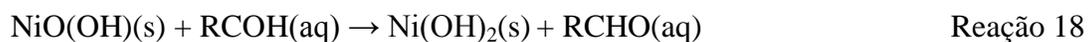
Figura 23: Curva de calibração para oxidação de metanol da amostra 1.

A curva de calibração apresentou um coeficiente de correlação linear igual a 0,95238 para a quantificação de metanol. Pela análise de XPS, este resultado já era esperado, visto que essa amostra foi a que apresentou maior quantidade elementar de Níquel.

Conforme Abe (2012) o mecanismo de reação para a formação do hidróxido óxido de níquel ocorre segundo as Reações 16 e 17:



Desta forma, o NiO e Ni(OH)₂ propicia a formação do hidróxido óxido de níquel (NiO(OH)) (Reações 16 e 17) no meio alcalino para que seja possível a oxidação do metanol (FLEISHMANN, 1971), conforme a Reação 18.



As reações 16 e 17 correspondem à oxidação ocorrida na superfície do eletrodo. A reação 18 representa a adsorção do álcool na presença do óxido hidróxido de níquel e a subsequente remoção do hidrogênio do álcool, formando um aldeído reduzindo o NiOOH a Ni(OH)₂ que é reoxidado devido ao potencial aplicado regenerando o processo de oxidação (DALL'ANTONIA, 2010).

No procedimento, após a imersão da mistura em eletrólito alcalino, uma camada de hidróxido de níquel forma-se instantaneamente na superfície do Níquel, sendo possível a formação do óxido-hidróxido de níquel. E assim, quanto maior a concentração de hidróxido de níquel, óxido de níquel ou níquel, em contato com o eletrólito alcalino, maior a oxidação do metanol.

A partir dos resultados da caracterização estrutural das amostras, observou-se que a amostra 1 sintetizada com excesso de borohidreto de sódio foi a mais favorável para ser utilizada como um eletrocatalisador na oxidação do metanol.

Com os dados da curva de calibração, avaliou-se a discrepância das correntes obtidas experimentalmente em cada concentração (Teste de Grubbs) e seus valores de erro experimental (Desvio padrão). O desvio padrão (S) mostra o quanto de variação ou "dispersão" existe em relação à média. O teste de Grubbs auxilia na eliminação dos valores discrepantes como forma de selecionar os válidos. É um cálculo matemático onde o valor obtido experimentalmente é subtraído da média e dividido pelo desvio padrão (Equação 3).

$$G = (Y_{(x)} - Y_{med}) / S \quad \text{Equação 3}$$

Onde G é o Teste de Grubbs, Y_(x) a corrente obtida experimentalmente, Y_{med} o valor de corrente médio e S o desvio padrão.

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações utilizadas com as diferentes leituras de corrente (y_(n)), a média destas correntes (y_(med)), o valor de y na equação da reta proposta na figura 20 (y_{reta}) e o desvio padrão (S).

Tabela 2: Tratamento estatístico para obtenção da curva de calibração

x (mol/L)	y reta	Y(1)	Y(2)	Y(3)	Y(med)	S
$2,00 \times 10^{-4}$	$4,68467 \times 10^{-4}$	$4,6960 \times 10^{-4}$	$4,7100 \times 10^{-4}$	$4,6960 \times 10^{-4}$	$4,7007 \times 10^{-4}$	$8,0829 \times 10^{-7}$
$5,00 \times 10^{-4}$	$4,70744 \times 10^{-4}$	$4,7020 \times 10^{-4}$	$4,6880 \times 10^{-4}$	$4,6840 \times 10^{-4}$	$4,6913 \times 10^{-4}$	$9,45163 \times 10^{-7}$
$8,00 \times 10^{-4}$	$4,73021 \times 10^{-4}$	$4,7070 \times 10^{-4}$	$4,7180 \times 10^{-4}$	$4,7250 \times 10^{-4}$	$4,7167 \times 10^{-4}$	$9,07377 \times 10^{-7}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$4,74539 \times 10^{-4}$	$4,7430 \times 10^{-4}$	$4,7610 \times 10^{-4}$	$4,7590 \times 10^{-4}$	$4,7543 \times 10^{-4}$	$9,86577 \times 10^{-7}$
$1,50 \times 10^{-3}$	$4,78334 \times 10^{-4}$	$4,7750 \times 10^{-4}$	$4,7910 \times 10^{-4}$	$4,8000 \times 10^{-4}$	$4,7887 \times 10^{-4}$	$1,26623 \times 10^{-7}$
$2,00 \times 10^{-3}$	$4,82129 \times 10^{-4}$	$4,8060 \times 10^{-4}$	$4,8200 \times 10^{-4}$	$4,8360 \times 10^{-4}$	$4,8207 \times 10^{-4}$	$1,50111 \times 10^{-7}$

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sendo definido em termos do desvio-padrão de medidas do branco. O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra. O LD é a soma da média dos valores de corrente (Y_{Branco}) com três vezes o desvio padrão (S_{branco}), e o LQ é três vezes o LD, ambos possuem a mesma unidade dos resultados de corrente obtidos no ensaio, que é o Ampère (A), conforme mostrado nas equações 4 e 5 (RITTMAYER,2014).

$$LD = Y_{\text{Branco}} + (3 \times S_{\text{branco}}) \quad \text{Equação 4}$$

$$LQ = 3 \times LD \quad \text{Equação 5}$$

Os resultados teóricos para o LD e o LQ para o eletrodo modificado pelo compósito Ni/Ni(OH)₂ foram $5,719 \times 10^{-4}$ A e $1,716 \times 10^{-3}$ A (Tabela 3), respectivamente. As concentrações calculadas para o LD e o LQ foram maiores que as concentrações utilizadas neste trabalho, mostrando que o método é mais sensível que a proposta teórica. Contudo, não foi possível avaliar os limites de detecção e quantificação experimentais.

Tabela 3: Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina modificado com Ni/Ni(OH)₂ e resultados para os cálculos dos LD e LQ.

Y teórico	Y branco	S branco	LD	LQ
$4,33400 \times 10^{-4}$	$4,202 \times 10^{-4}$	$5,05765 \times 10^{-5}$	$5,719 \times 10^{-4}$	$1,716 \times 10^{-3}$
$4,62883 \times 10^{-4}$				
$3,64344 \times 10^{-4}$				

As amostras 2 a 6 não apresentaram respostas eletroquímicas favoráveis para oxidação de metanol. Os coeficientes de correlação das amostras deram valores muito baixos, em comparação a amostra 1, portanto, valores incoerentes para a sua avaliação como um eletrocatalisador na oxidação do metanol. Acredita-se que este fator tenha ocorrido devido à formação de bolhas na superfície do material que não possui uma superfície homogênea, prejudicando dessa forma o contato elétrico e dificultando a aderência do filme na platina.

5 – Conclusão

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a utilização do ânion de coordenação e do sal de partida empregados como precursores e da proporção de água, de NaBH₄, do volume de solvente alcoólico e a atmosfera inerte permitem obter uma boa estabilização e cristalização da formação do composto de Níquel metálico e Hidróxido de Níquel.

Os resultados favoráveis nas análises de oxidação de metanol confirmam que o composto é um bom catalisador para ser utilizado na reação do metanol em células a combustível, apesar de só a amostra 1 possuir relação estequiométrica 5:4 da proporção Ni²⁺:BH₄⁻ apresentar um resultado favorável. Acredita-se que isto seja justificado pelo baixo percentual de Níquel elementar nas amostras 2 e 3. Além disto, durante a realização da voltametria observou-se muita formação de bolhas na superfície do filme e a baixa aderência à platina, dificultando o contato elétrico nestas amostras.

6 - Perspectivas

A partir do trabalho realizado propõe-se como perspectivas para este projeto:

- i) A mudança na síntese com o intuito de se obter mais níquel metálico, utilizando 3 vezes excesso de NaBH_4 com atmosfera inerte para não propiciar a formação de óxido e também avaliar com excesso superior a 5 vezes, devido a amostra mais eficiente a oxidação ter sido com maior concentração de NaBH_4 ;
- ii) Avaliar a variação de temperatura nas sínteses para verificar se há um aumento na obtenção do níquel metálico;
- iii) Avaliar a utilização de outro agente protetor;
- iv) Avaliação do tamanho de partícula e a quantidade por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão;
- v) Utilizar acetato de polivinila como aglutinante, ao invés do nujol, para obtenção de melhores respostas eletroquímicas;

7 - Referências bibliográficas

- ABE, Y et al, “Electrochromic properties of NiOOH thin films prepared by reactive sputtering in an H₂O atmosphere in various aqueous electrolytes”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, p. 41, 2012.
- ALVES, A.; Investigação da estrutura eletrônica de filmes finos de poli(anilina) em regime de mono e multicamada e de nanocompósitos com nanotubos de carbono através de técnicas espectroscópicas, *Mestrado em Química*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- BARBOSA, A. F. B.; “Estudo fundamental de eletro-oxidação de etanol sobre eletrodo de níquel em meio alcalino”, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, USP, 2014.

- BRAUNCHWEIG, B *et al*, “Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective”, *Catalysis Today*, v. 202, p. 197-209, 2013.

- BASE DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, Crysnet disponível no Portal Periódicos CAPES. Disponível em: < <http://www.periodicos.capes.gov.br/> >. Acesso em: 24/04/2017.

- BRITO, N *et al*, “Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão”, *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, 2003.

- CARDOSO, E. S.; “Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/C, PtAu/C, PtAuBi/C pelo método de redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol” *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2012.

- CHEN, D. *et al*, “Mechanistic study of nickel based catalysts for oxygen evolution and methanol oxidation in alkaline medium”, *Journal of Power Sources*, v. 284, p. 27 - 37, 2015.

- CLOTHIER, N.; Solar methanol and the third industrial revolution, *Renew Economy*, 2013.

- COUTO, G. G.; Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono, *Mestrado em Química*, Universidade Federal do Paraná, 2006.

- CURILAZO, R. *et al*, “Nickel hydroxide modified electrodes for urea determination”, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 28, p. 93 – 98, 2007.

- DALL’ANTONIA, L. H. *et al*, “Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino”, *Química Nova*, v. 33, p. 2027 – 2031, 2010.

- DANAEE, I. *et al*, “Electrocatalytic oxidation of metanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4367 - 4376, 2008.

- FARIA, A. C. R.; Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada Por Camada, Dissertação de Pós-Graduação, Programa de Pós- Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, 2011.

- FERDOWSI, G. *et al*, “Ni nanoparticle modified graphite electrode for methanol electrocatalytic oxidation in alkaline media”, *J Nanostruct Chem*, v.5, p.17-23, 2015.

- GASPAROTTO, L. *et al*, “Electrocatalytic performance of environmentally friendly synthesized gold nanoparticles towards the borohydride electro-oxidation reaction”, *Journal of Power Sources*, v. 218, p. 73 – 78, 2012.

- GILL, N. S. *et al*; Inorganic Synthesis, Ed S. Young Tyree. New York: MacGraw - Hill Book Company, v. IX, p.136, 1967.

- GLAVEE, G. N. *et al*; Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles; *Langmuir*, v.10, p.4726, 1994.

- GREENWOOD, N. N. *et al*; Chemistry of the Elements. Second Edition. Amsterdam: Elsevier Butterworth Heinemann, 1997.

- HAACK, M; Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- IONASHIRO, M.; Fundamentos da Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Giz, Araraquara, 2014.

- KIM, J. *et al*; “Electrochemical Oxidation of Ethanol at Nickel Hydroxide Electrodes in Alkaline Media Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, Journal of the Korean Electrochemical Society, v. 8, n. 3, p.117-124, 2005.

- MORAIS, R. *et al*; “Eletrodos modificados com polissacarídeos e nanopartículas de níquel”, EAIC, Universidade Estadual de Londrina, UNICENTRO, Guarapuava- PR, 2010.

- NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Ômega, 4 ed, p.120, 1986.

- NEIVA, E. G. C.; Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2012.

- OSWALD, S. *et al*; “XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films”, Surface and interface analysis, v. 36, p.17-22, 2004.

- PACHECO, P. *et al*; “ Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos”. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

- PARIA, S. *et al*; Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications Chemical Reviews v.112, p.2373, 2012.

- PEREZ, L; Estudo da reação de oxidação do metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, *Mestrado em Tecnologia de Materiais*, Programa de Pós- Graduação, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010.

- QUITANILHA, R. *et al*; “Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho”, *Química Nova*, v. 37, p. 677 – 688, n. 4, 2014.

- REWEN ECONOMY. Disponível em: < <http://reneweconomy.com.au> >. Acesso em: 01/05/2017.

- RITTA, A. G. C. L. *et al*; Estudo e utilização de eletrodos de baixo custo para serem aplicados em controle de processos, *Monografia ao Curso de Graduação em Engenharia Química*, Universidade Federal Fluminense, 2015.

- RITTMAYER, T. L. *et al*; Síntese e Caracterização Eletroquímica dos Compósitos de Níquel/Hidróxido de Níquel; *Revista Pesquisa Naval* v. 25, p.26, 2013.

- RITTMAYER, T. L.; Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel, Trabalho de Conclusão de Curso, Química com Atribuições Tecnológicas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

- ROSELINA, N. *et al*, “Effect of ph on formation of nickel nanostructures through chemical reduction method”, v. 68, p. 43 – 48, 2013.

- ROZALI, M. *et al*, “Analysis of ethanol using copper and nickel sheet electrodes by cyclic voltammetry”, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 11, n. 2, p.379 – 387, 2007.

- SANTOS, R; Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados contendo níquel para utilização em pilhas a combustível, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

- SERNA, M.; Estudo comparativo da análise de macroestrutura pelas técnicas de difração de raios x e difração de elétrons retroespalhados, Dissertação de Mestrado, Tecnologia Nuclear- Materiais, Universidade de São Paulo, 2002.

- SILVA, M. *et al*, “Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino”, *Química Nova*, v. 33, p. 2027 - 2031, 2010.

- SMART, L. E. *et al*; Solis State Chemistry, Taylor & Francis Group, Boca Raton: London New York Singapore, 3 ed, p. 94, 2005.

- TEHRANI, R. M. A. *et al*; The nanocrystalline Nickel with catalytic properties on methanol oxidation in alkaline médium, *Fuel Cells*, v. 09, No 5, p.579 – 587, 2009.

- VIDOTTI, M. *et al*; “Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em electrocatálise, electrocromismo e baterias secundárias”, *Química Nova*, v. 33, p. 2176 - 2186, 2010.

8- Anexo: Gráficos e tabela de XPS

Tabela 4: Composição das amostras

	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
%Elementar	Pico de EA	% atômico	Pico de EA	% atômico	Pico de EA	% atômico
Ni2p	856.04	18.36	854.89	7.49	855.46	16.56
Ni ₂ O ₃ 2p ^{3/2}	855.36	71.23				
NiCl ₂ 2p ^{3/2}	856.94	28.77			856.74	36.92
NiO / NiOOH 2p ^{3/2}			854.61	65.06		
Ni ₂ O ₃ / Ni(OH) ₂ 2p ^{3/2}			855.97	34.94	855.2	63.08

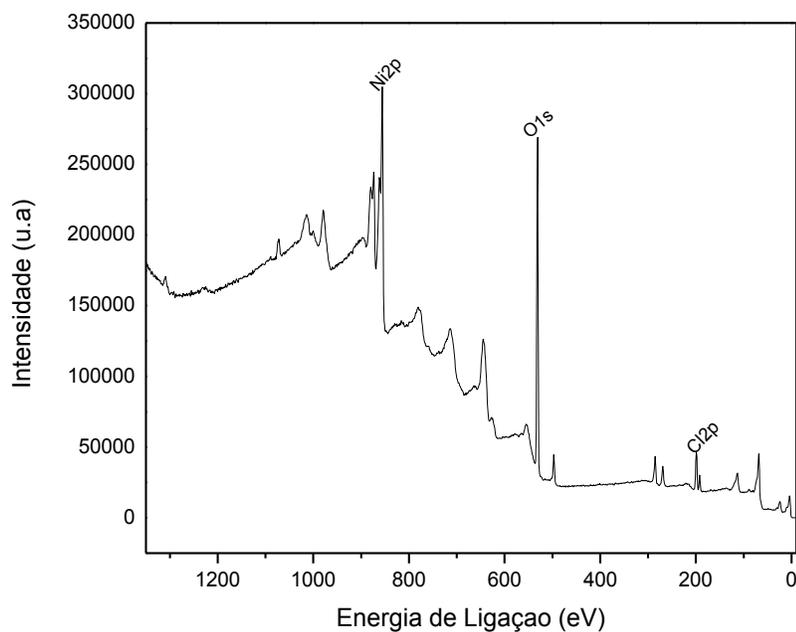


Figura 24: XPS da amostra 1

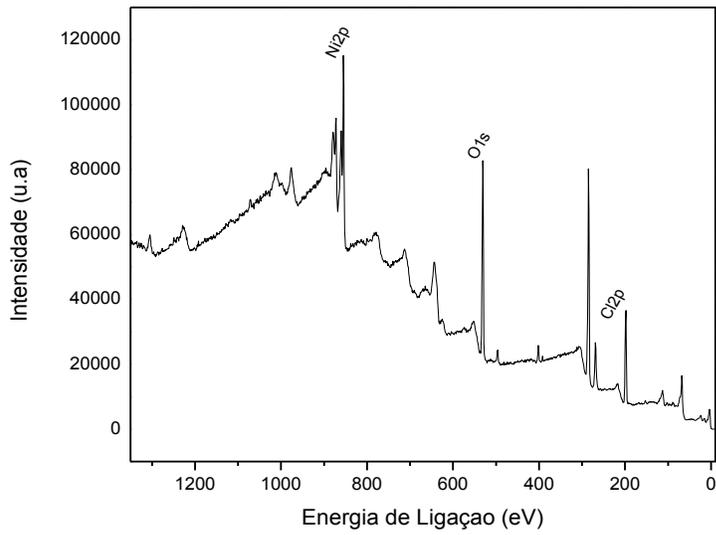


Figura 25: XPS da amostra 2

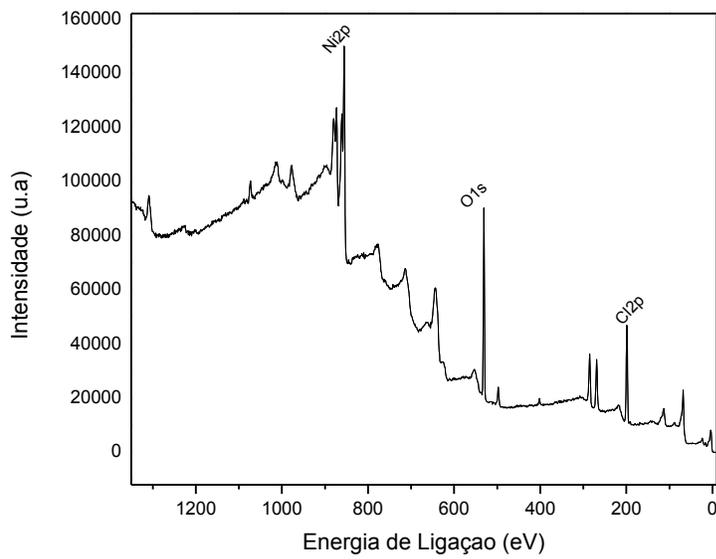


Figura 26: XPS da amostra 3