

Luis Alberto Torres Quispe

**ESTUDO MORFOLÓGICO E ESTRUTURAL DE FILMES
DE Ni(OH)₂ E NiO**

Tese submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção
do Grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa
Co-orientador: Prof. Dr. Iuri S. Brandt

**Florianópolis - SC
2017**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

QUISPE, LUIS A.
ESTUDO MORFOLÓGICO E ESTRUTURAL DE FILMES DE
Ni(OH)₂ E NiO / LUIS A. QUISPE ; orientador, ANDRÉ
A. PASA, coorientador, IURI S. BRANDT, 2017.
127 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

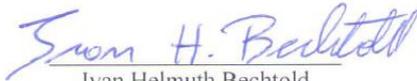
1. Física. 2. Electrodeposição anódica. 3. Filmes
de Ni(OH)₂ e NiO. 4. Morfologia e Estrutura. I.
PASA, ANDRÉ A.. II. BRANDT, IURI S.. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Luis Alberto Torres Quispe

Estudo Morfológico e Estrutural de filmes de Ni(OH)₂ e NiO

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 27 de outubro de 2017.



Ivan Helmuth Bechtold
(Coordenador do Programa)

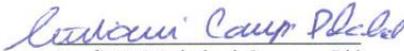
Banca Examinadora:



Prof. Dr. André Avelino Pasa
(presidente - UFSC)



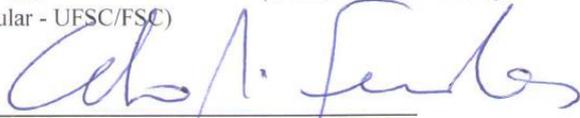
Prof. Dr. Raquel Giulian
(membro externo - IF/UFRGS)



Prof. Dr. Cristiani Campos Plá
Cid
(membro titular - UFSC/FSC)



Dr. Deise Schäfer
(membro titular - UFSC)



Prof. Dr. Celso Peres Fernandes
(membro titular - EMC/UFSC)

Dedico este trabalho a minha
amada filha, Illari Emily.

Agradecimentos

Agradeço aos órgãos CNPq e CAPES pela bolsa concedida durante os quatro anos de doutorado que permitiu a realização deste trabalho de tese.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e ao programa de pós-graduação em Física pela possibilidade de realizar um curso de pós graduação.

Agradeço ao prof. André A. Pasa, por ter me aceitado no seu grupo de pesquisa, pela orientação e pelas várias oportunidades que me forneceu para crescer profissionalmente.

Agradeço ao Iuri S. Brandt pela co-orientação e sucessivas dicas que me ajudaram a melhorar em vários aspectos da investigação.

Agradeço ao Jerôme B. pelo imenso apoio durante a minha estadia no Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnología (INL, Braga - Portugal).

Agradeço aos meus pais Rosa P. e Luis M. pelo amor, apoio e compreensão desde sempre.

Agradeço a todos os colegas e amigos que conheci no LFFS (em ordem alfabético): Alexandre, Alexandro, Bruna, Carlos, Cássia, Cristian “Gourmet”, Cristiani, Cristiano, Fabricio, Iuri, Khalid, Lindiomar, Luana, Milton, Paloma, Rafael, Silvia, Tiago e muitos outros, pelos gratos momentos durante esses anos no doutorado.

Agradeço a toda minha família e amigos que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho é apresentada uma nova metodologia para o crescimento de filmes de Ni(OH)_2 sobre um substrato semiconductor não-degenerado. O crescimento do filme foi realizado por eletrodeposição potenciostática anódica assistida por luz, sobre substratos de silício monocristalino tipo n com orientação $\langle 100 \rangle$. Para isso, utilizou-se soluções eletrolíticas contendo $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dodecil sulfato de sódio e KOH como solução tampão. Foram utilizadas duas concentrações de sulfato de níquel, 0,50 e 0,75 M e temperaturas do eletrólito de $T = 10, 15, 20$ e 25 °C. Caracterizações estruturais dos filmes de Ni(OH)_2 foram realizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X, na qual determinou-se que o filme eletrodepositado corresponde à fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que apresenta defeitos estruturais e baixa cristalinidade. As caracterizações morfológicas dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados (FIF). Imagens de MEV (vista de topo) revelaram que o material eletrodepositado possui morfologia nanoporosa dependente dos parâmetros de eletrodeposição. Os dados obtidos por MEV-FIF permitiram fazer uma reconstrução 3D da nanoestrutura porosa dos filmes, desta forma a porosidade dos filmes foi determinada para cada condição de eletrodeposição. Foi proposta uma equação que relaciona a porosidade com a eficiência faradaica do processo de eletrodeposição.

Em uma segunda etapa do trabalho, filmes de NiO foram obtidos por tratamento térmico dos filmes de Ni(OH)_2 em três temperaturas diferentes. As caracterizações estruturais verificam que efetivamente o material após tratamento corresponde à fase NiO e a cristalinidade é melhorada para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas. As caracterizações morfológicas evidenciaram uma progressiva diminuição da espessura dos filmes com a temperatura de tratamento térmico, produzida pela liberação de moléculas de água em forma de vapor da estrutura interna do filme e mudanças da nanoestrutura porosa do filme.

Palavras-chave: Filmes de Ni(OH)_2 e NiO, eletrodeposição anódica, eficiência faradaica, porosidade, tratamento térmico, estrutura nanoporosa, reconstrução 3D de nanoestruturas.

Abstract

This work presents a new methodology for the growth of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ films on a non-degenerate semiconductor substrate. The growth of the films was done by light-assisted anodic potentiostatic deposition on n-type monocrystalline Si substrates with orientation $\langle 100 \rangle$. For this, we have used electrolytic solutions containing $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sodium dodecyl sulfate and KOH. Two concentrations of nickel sulfate, 0.50 and 0.75 M and electrolyte temperatures of $T = 10, 15, 20$ and 25°C were tested. The films were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, in which it was determined that the electrodeposits correspond to the $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ phase, with structural defects and low crystallinity. The morphological characterizations of the $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ layers were performed by scanning electron microscopy (SEM) and focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM). SEM images (top view) revealed that the electrodeposited material has nanoporous morphology dependent on the electrodeposition parameters. The data obtained by FIB-SEM allowed a 3D reconstruction of the porous nanostructure of the films and to obtain the porosity of the electrodeposited film. It was proposed an equation that relates porosity to the faradaic efficiency of the electrodeposition process.

In a second step of this work, NiO films were obtained by heat treatment of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ films at three different temperatures. Structural characterizations verify that the material after treatment effectively corresponds to the NiO phase and crystallinity is improved for higher heat treatment temperatures. The morphological characterization evidenced a progressive decrease in the thickness of the films with the thermal treatment temperature, due to the release of water molecules from the structure and changes in the porous nanostructure of the film.

Keywords: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO films, anodic electrodeposition, faradaic efficiency, porosity, thermal treatment, nanoporous structure, 3D reconstruction of nanostructures.

Lista de Figuras

- Figura 1** Representação esquemática proposta por Bode et al. [1] dos processos químicos e eletroquímicos responsáveis pela conversão entre fases de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH27
- Figura 2** Célula unitária de uma rede hexagonal de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, contendo um átomo de Ni, dois átomos de O e dois átomos de H. A imagem da direita mostra uma vista do topo da célula unitária.28
- Figura 3** Representação esquemática dos modos normais de vibração Raman ativos do $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [3].29
- Figura 4** Estrutura de banda eletrônica e densidade de estados total do $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, computado por DFT na aproximação do gradiente generalizado (Adaptada da referência [10]).29
- Figura 5** Célula unitária cúbica centrada nas faces (ccf) do NiO, com dois átomos por cada ponto de rede: Ni e O.30
- Figura 6** Espectros de XPS e EIB para o NiO, ambos coletados com uma energia dos fótons de 1486,6 eV. Estas duas técnicas se complementam para fornecer o valor do band-gap do material, que neste caso foi $\sim 4,3$ eV (Imagem adaptada da referência [25]).31
- Figura 7** (a) Energia relativa dos estados magnéticos do NiO calculados utilizando os métodos PBE, PBE+U e HSE. São também comparados os valores de band-gap (b), parâmetro de rede (c) e momento magnético (d) com seus correspondentes valores experimentais (Gráficos adaptados da referência [13]).32
- Figura 8** Representação esquemática do processo de fabricação de um eletrodo do tipo EN/G/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para ser utilizado em supercapacitores [45].33
- Figura 9** (a) Representação esquemática do funcionamento de um dispositivo para geração de $\text{H}_2(\text{g})$ por fotocatálise [48]. (b) Esquema do procedimento de construção de um eletrodo ECV/NCE/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para aplicação em sensores de glicose [49].34

Figura 10 Diodos emissores de luz fabricados utilizando NiO, os quais foram desenvolvidos por Mashford et al. [58] (a), Abbasi et al. [59] (b) e Zhao et al. (2017) [60] (c).35

Figura 11 (a) Rede cristalina do NiO mostrando o caráter antiferromagnético na direção [111] e a direção de oscilação do campo magnético $B(t)$ de alta frequência (THz). (b) Esquema da interação do pulso THz com os spins eletrônicos do NiO para dar origem a um pulso de spins coerentes (magnon). Figuras adaptadas da referência [68].36

Figura 12 Esquema de uma célula eletrolítica de três eletrodos. Os eletrodos são conectados no potenciostato / galvanostato, o qual é controlado por um computador para a aquisição de dados.42

Figura 13 Solução eletrolítica antes (a) e depois (b) de adicionar o KOH. (c) Solução após filtragem (deixou-se precipitar por três dias)...46

Figura 14 Haste contendo o substrato de silício monocristalino (100) tipo n, utilizado como ET. (a) Fotografia real e (b) representação esquemática.47

Figura 15 (a) Célula eletrolítica na configuração de três eletrodos. (b) Montagem experimental para a eletrodeposição de filmes finos.48

Figura 16 Representação esquemática de uma célula eletrolítica de três eletrodos. Os eletrodos são conectados a um potenciostato – galvanostato, o qual é controlado por um computador. A célula é imersa num banho térmico para controle de temperatura. Uma lâmpada é também acoplada para fazer experimentos assistidos por luz.49

Figura 17 (a) Fotografia do forno de tubo utilizado no tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂. (b) Variação da temperatura do forno com o tempo. Em $t = 150$ min o forno é desligado.50

Figura 18 (a) Representação esquemática do filme poroso. (b) Separação hipotética das partes compacta e vazia.50

Figura 19 (a) Perfilômetro Dektak XT da Bruker utilizado nas medidas da espessura dos filmes. (b) Fotografia durante a obtenção de um perfil. A inserção mostra uma visão mais de perto da ponta do perfilômetro sobre o filme, e é representado um perfil (linha vermelha) obtido com uma varredura na direção diametral do filme.52

- Figura 20** Representação geral dos planos cristalinos, na qual os átomos de planos consecutivos não estão exatamente um acima do outro.53
- Figura 21** Representação esquemática da geometria Bragg – Brentano, também conhecida como $\theta - 2\theta$ porque $\omega = \theta$54
- Figura 22** Representação da geometria Bragg-Brentano num difratômetro de raios X, PANalytical X’PERT do LDRX - UFSC. A inserção mostra uma ampliação da parte central do difratômetro (onde é colocada a amostra) na qual são representados os feixes incidente (\searrow), espalhado (\nearrow) e o vetor de difração (\uparrow).56
- Figura 23** Diagrama esquemático de um μ -Raman convencional. As setas menores (maiores) indicam menor (maior) intensidade da luz produzida pelo laser ou pelo espalhamento inelástico na amostra.56
- Figura 24** Fotografia do espectrômetro Raman utilizado. Este espectrômetro se encontra nas instalações do INL em Braga-Portugal.56
- Figura 25** Representação esquemática da interação dos raios X com os elétrons da superfície de uma amostra. Espectros de inspeção são mostrados para alguns materiais. (Imagem adaptada da referência [118]).58
- Figura 26** Equipamento de XPS modelo SPECS PHOIBOS 100/150 utilizado em nossas experiências. Este equipamento encontrasse instalado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) em Rio de Janeiro - Brasil. A inserção mostra uma visão do interior da câmara onde pode-se observar o porta amostras, detector e a saída da fonte de raios X.59
- Figura 27** (a) Representação esquemática da torre de um MEV típico na qual pode-se observar os principais componentes (imagem adaptada da referência [120]). (b) Filamentos para produção de elétrons por emissão termiônica (W e LaB6) e por emissão de campo (W).61
- Figura 28** Fotografia do MEV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME – UFSC). Esse microscópio está equipado com um sistema de emissão de campo.62

Figura 29 Foto do MEV modelo Nova NanoSEM 650 do INL, Braga Portugal.	63
Figura 30 Fotografia do MEV-FIF do INL, modelo Helios NanoLab 450S da FEI Company. Este equipamento foi utilizado para a obtenção dos dados de segmentação em série da nanoestrutura dos filmes de β -Ni(OH) ₂	64
Figura 31 (a) Imagem MEV - vista de topo mostrando a camada protetora de Pt depositada sobre a superfície do filme de β -Ni(OH) ₂ . A barra de escala corresponde a 5 μ m. (b) Imagem MEV após de abrir uma trincheira com o feixe de íons. (c) Geometria MEV-FIF (não em escala) utilizada durante o processo de corte e visualização. As linhas pontilhadas verticais indicam a divisão entre fatias adjacentes.	65
Figura 32 (a) Curvas de voltametria cíclica com taxas de varredura de 10, 20 e 40 mV/s, utilizando as soluções com C = 0,50 e 0,75 M numa célula eletrolítica de três eletrodos em T = 20 °C. (b) Estudo da carga total Q obtidas por eletrodeposição potencioestática em potenciais desde 0,2 – 2,0 V (vs. SCE) durante t=300s, utilizando as soluções eletrolíticas com C = 0,50 e 0,75 M em temperaturas T = 10 e 20 °C.	67
Figura 33 Transientes de densidade de corrente potencioestática obtidos utilizando as soluções com concentrações C = 0,50 M (a) e C = 0,75 M (b) em temperaturas T = 10 e 20 °C. Foi utilizada uma escala logarítmica para o tempo para facilitar a visualização dos picos de nucleação.	68
Figura 34 Imagem de MEV de um filme eletrodepositado com C = 0,75 M / T = 20°C, para um tempo de eletrodeposição perto do segundo pico de corrente (t ~ 80 s). A barra de escala corresponde a 300 nm.	69
Figura 35 Transientes de correntes dos filmes eletrodepositados a partir do eletrólito com C = 0,75 M. São também mostradas fotografias dos filmes correspondente a cada transiente.	69
Figura 36 Filmes finos de diferentes espessuras, antes do tratamento térmico (a) e seus correspondentes depois do tratamento térmico com T ₀ = 400 °C (b).	70
Figura 37 Difratogramas de incidência rasante ($\omega=2^\circ$) para o filme C75/T10 zero dias (como depositado), quatro dias e dez dias após a eletrodeposição.	72

Figura 38 (a) Padrões de difração de raios X em modo Bragg-Brentano obtidos para os filmes finos de β -Ni(OH)₂ (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20). É também apresentado o padrão de difração de pó para β -Ni(OH)₂ retirados da referência [8]. Orientação da célula unitária de β -Ni(OH)₂ correspondente a cada pico do difratograma, na qual cada plano cristalográfico (100) (b) e (110) (c) é paralelo à superfície do substrato.73

Figura 39 Espectros Raman dos filmes de β -Ni(OH)₂. A banda por volta de 3600 cm⁻¹ corresponde ao modo A_{1g} correspondente às vibrações de estiramento da hidroxila (vOH).74

Figura 40 Deconvolução do espectro Raman na região de vibração da hidroxila para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. Os pontos “●” correspondem aos dados experimentais. As curvas com símbolos “□”, “Δ” e “+” correspondem à deconvolução dos espectros e a linha contínua vermelha é a soma destas três contribuições.75

Figura 41 (a) Curvas de XPS de inspeção das amostras C75/T10 e C75/T20. (b) Curvas de XPS de alta resolução da banda O 1s das amostras C75/T10 e C75/T20 antes e depois da limpeza da superfície por sputtering.76

Figura 42 Deconvolução mediante curvas gaussianas das curvas de XPS de alta resolução da banda O 1s para as amostras C75/T10 e C75/T20, antes [(a) e (b)] e depois [(c) e (d)] da limpeza por sputtering.77

Figura 43 Espectros de alta resolução da banda Ni 2p para as amostras C75/T10 (a) e C75/T20 (b) de β -Ni(OH)₂ obtidos após a limpeza por sputtering.78

Figura 44 Imagens de MEV para as amostras de β -Ni(OH)₂. As imagens (a) - (d) [(e) - (h)] correspondem aos filmes finos obtidos utilizando a solução com C = 0,50 M [C = 0,75 M] e com T = 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente. Os filmes foram recobertos com ~15 nm de Au para melhorar o contraste das imagens. (Escala = 300 nm).79

Figura 45 (a) Determinação do diâmetro da superfície do filme fino. (b) Filmes finos de β -Ni(OH)₂ de diferentes espessuras. Os respectivos valores de carga total Q são indicados em mC.81

Figura 46 Perfis obtidos para filmes com a mesma carga total $Q=20mC$, utilizando as soluções com $C = 0,50$ e $0,75$ M em temperaturas $T = 10, 15, 20$ e $25^{\circ}C$82

Figura 47 Dependência do parâmetro ϵ_{ls} com a temperatura e a concentração da solução.82

Figura 48 Relação $H_{(Q)} = \bar{H}_{(Q)} \pm \Delta\bar{H}_{(Q)}$ representada pelas regiões cinzentas para os filmes A e B (a) e para os filmes C e D (b). Os pontos dentro de cada região são os dados experimentais correspondentes para cada caso.83

Figura 49 Reconstrução 3D da nanoestrutura porosa do filme C75 / T10. (a) Imagem MEV de uma fatia de um filme de $\beta-Ni(OH)_2$ (Barra de escala = 200 nm). (b) Identificação das partes material e vazia do filme e empilhamento das fatias. (c) Volume reconstruído, onde a região vermelha (amarela) corresponde à parte material (vazia) do filme. (d) Representação 3D da estrutura nanoporosa completa.85

Figura 50 Valores de porosidade obtidos a partir da reconstrução 3D para cada filme C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20.86

Figura 51 Valores de eficiência faradaica correspondentes aos processos de eletrodeposição das amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20.87

Figura 52 Gráfico da razão molar “r” para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. As bolas verdes (vermelhas) representam moléculas de $Ni(OH)_{2(s)}$ ($O_{2(g)}$).89

Figura 53 (a) Padrões de difração de raios X (geometria Bragg-Brentano) para os filmes finos de NiO (C50/T10_8, C50/T20_8, C75/T10_8 e C75/T20_8) e padrão de difração de pó para NiO retirados da referência [14]. (b) Difratogramas parciais mostrando principalmente os picos correspondente aos planos (111) e (200) das amostras C75/T10_4, C75/T10_6 e C75/T10_8. A inserção mostra os valores da largura a meia altura (FWHM) de cada pico obtidos após ajuste com curvas Gaussianas.91

Figura 54 Espectros Raman para os filmes finos de NiO (A4, B4, C4 e D4), os quais foram obtidos submetendo as amostras C50/T10,

C50/T20, C75/T10 e C75/T20 a tratamento térmico com $T_0 = 400^\circ\text{C}$	92
Figura 55 Espectros de inspeção de XPS dos filmes de NiO, os quais foram obtidos por tratamento térmico dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com $T_0 = 800^\circ\text{C}$	93
Figura 56 Espectros de alta resolução XPS da banda O 1s do filme C75/T10_4 (a) e C75/T20_4 (b).	94
Figura 57 Deconvolução e identificação dos picos que contribuem ao espectro de XPS da banda Ni $2p_{3/2}$ obtido para a amostra C50/T10_8. A imagem inserida (extraída da referência [159]) mostra as simetrias octaédricas (NiO6) e piramidal (NiO5) utilizada nos modelos de cluster para a identificação de cada pico [158]–[161].	96
Figura 58 Espectros de XPS de alta resolução da banda Ni $2p_{3/2}$ para as amostras C50/T10 (a) e C50/T20 (b) de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e os correspondentes filmes de NiO obtidos a partir do tratamento térmico destas amostras, em diferentes temperaturas T_0 . Todos os espectros foram obtidos depois de um processo de limpeza da superfície por sputtering. O eixo vertical representa a intensidade em unidades arbitrárias.	97
Figura 59 Espectros de XPS de alta resolução da banda Ni $2p_{3/2}$ para as amostras C75/T10 (a) e C75/T20 (b) de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e os correspondentes filmes de NiO obtidos a partir do tratamento térmico destas amostras, em diferentes temperaturas T_0 . Todos os espectros foram obtidos depois de um processo de limpeza da superfície por sputtering. O eixo vertical representa a intensidade em unidades arbitrárias.	98
Figura 60 Contribuição percentual dos picos em 853,7, 855,25 e 856,45 eV ao espectro de XPS da banda Ni $2p_{3/2}$	99
Figura 61 (a) Razão atômica O:Ni obtida por EDS para os filmes antes e depois do tratamento térmico. (b) Representação esquemática dos filmes de NiO.	100
Figura 62 Diagramas da dependência entre a espessura de SiO_2 obtida por oxidação seca (esquerda) e úmida (direita) de silício. As curvas sólidas foram calculadas com o modelo Deal-Grove e os círculos indicam resultados experimentais. Imagem adaptada da referência [167].	101

Figura 63 Imagens de MEV dos filmes de β -Ni(OH)₂ (A, B, C e D) e dos filmes de NiO obtidos a partir destes por tratamento térmico (barra de escala = 400 nm).102

Figura 64 Gráfico da evolução das espessuras normalizadas H_N dos filmes (em %) com a temperatura T_0 de tratamento térmico, em relação à espessura dos correspondentes filmes precursores.104

Índice de Abreviações

ε	Eficiência faradaica
ε_{ts}	Limite superior de ε
ρ	Densidade
A	Entalpia
AF	Antiferromagnético
AP	Acetileno preto
CE	Contra-eletrodo
DFT	Teoria do funcional da densidade
DMFT	Teoria do campo médio dinâmico
DRX	Difração de raios X
ECV	eletrodo de carbono vítreo
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EHP	Eletrodo de hidrogênio padrão
EIB	Espectroscopia isocromática de raios X contínuos (Bremsstrahlung)
EN	Espuma de níquel
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
F	Constante de Faraday
G	Energia livre de Gibbs
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
H	Espessura do filme
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
HF	Ácido fluorídrico
HSE	<i>Heyd-Scuseria-Enzerhof</i>
I	Corrente elétrica
KOH	Hidróxido de potássio
LSDA	<i>Local spin-density approximation</i>
M	Massa molecular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FIF	MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados
n	Número de eletrons necessários para a deposição de uma molécula
NaCl	Cloreto de sódio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de níquel
Ni(OH) ₂	Hidróxido de níquel

O	Oxigênio
p	Porosidade
PBE	<i>Perdew–Burke–Ernzerhof</i>
PBE+U	Método PBE com correção de Hubbard
q	Quociente de reação
Q	Carga eletroquímica
S	Entropia
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SIC	Self-interaction corrected
THz	Terahertz
UHV	Ultra-alto vácuo
UV	Ultravioleta
V _{Ni}	Vacância de níquel
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE ABREVIACÕES.....	XXI
SUMÁRIO.....	XXIII
INTRODUÇÃO.....	27
Ni(OH) ₂ e NiO: Antecedentes	27
Ni(OH) ₂ e NiO: Presente e Futuro	33
Este trabalho.....	38
Objetivos gerais	38
1. CONCEITOS BÁSICOS.....	39
1.1 Eletroquímica.....	39
1.2 Eletrodeposição	41
1.3 Crescimento de filmes de Ni(OH) ₂ e NiO	43
2. PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	46

2.1 Preparação da solução eletrolítica e do eletrodo de trabalho (ET)	46
2.2 Voltametria cíclica assistida por luz	47
2.3 Eletrodeposição potenciostática assistida por luz	48
2.4 Obtenção de filmes de NiO: Tratamento térmico dos filmes de β-Ni(OH)₂	49
2.5 Relação entre ε e p para filmes crescidos por eletrodeposição	50
2.6 Técnicas de caracterização e detalhes experimentais	51
2.6.1 Perfilometria de contato	51
2.6.2 Difração de Raios X (DRX)	52
2.6.3 Espectroscopia Raman	55
2.6.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	57
2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Morfologia e composição	60
2.6.6 MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados (MEV-FIF)	63
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
3.1 Síntese de filmes de Ni(OH)₂ e NiO	65
3.1.1 Voltametria cíclica e eletrodeposição potenciostática	65
3.1.2 Crescimento de filmes de Ni(OH) ₂ : Eletrodeposição anódica potenciostática assistida por luz	67
3.1.3 Obtenção de filmes de NiO: Tratamento térmico de filmes de β -Ni(OH) ₂	70
3.2 Caracterizações dos filmes de β-Ni(OH)₂	70
3.2.1 Difração de Raios X (DRX)	71
3.2.2 Espectroscopia Raman	73
3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	76

3.2.4	Imagens de MEV.....	79
3.2.5	Estimativa de ϵ para os filmes de Ni(OH) ₂	80
3.3	Caracterizações dos filmes de NiO.....	89
3.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	90
3.3.2	Espectroscopia Raman	91
3.3.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) ..	92
3.3.4	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) ..	100
3.3.5	Imagens de MEV.....	101
3.3.6	Espessura normalizada <i>HN</i> (Antes e depois do tratamento térmico)	103
4.	CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	105
4.1	Conclusões finais	105
4.2	Sugestões para trabalhos futuros	107
	REFERÊNCIAS.....	109

Introdução

Ni(OH)₂ e NiO: Antecedentes

O hidróxido de níquel (II) é um composto químico com a fórmula Ni(OH)₂, e possui dois polimorfos bem conhecidos, as fases α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂. Estas duas fases α e β podem também experimentar uma mudança de fase através de processos de oxidação, obtendo-se as fases oxi-hidróxidos de níquel (III), γ-NiOOH e β-NiOOH, respectivamente. Os processos eletroquímicos envolvidos na conversão entre estas fases foram estudados por Bode et al. em 1960 [1], e propuseram o esquema simplificado, mostrado na Figura 1 para explicar as mudanças de fases entre hidróxidos e oxi-hidróxidos de níquel. O estado de oxidação do Ni na fase β-NiOOH é +3, no entanto, na fase γ-NiOOH este valor se encontra entre +3 e +3,75 [2], motivo pelo qual é considerada uma fase com sobrecarga. A fase α-Ni(OH)₂ é espontaneamente convertida em β-Ni(OH)₂ em água ou em meio alcalino com o decorrer do tempo [3], processo comumente chamado de envelhecimento.

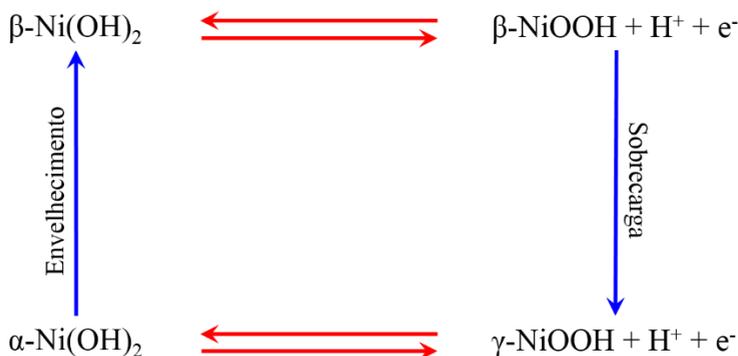


Figura 1 Representação esquemática proposta por Bode et al. [1] dos processos químicos e eletroquímicos responsáveis pela conversão entre fases de Ni(OH)₂ e NiOOH.

O esquema proposto por Bode et al. [1] basicamente representa as transições entre Ni(OH)₂ (fase branqueada) e NiOOH (fase colorida). Portanto, devido a relativa facilidade de passar de uma fase para outra mediante aplicação de potenciais elétricos, aplicações electrocrômicas envolvendo estes materiais tornam-se viáveis. O mecanismo

eletrocromico geralmente aceito é descrito por uma equação do tipo: $Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$, a qual ocorre em meio aquoso básico [4]–[6].

A fase β - $Ni(OH)_2$ possui uma estrutura cristalina hexagonal de íons Ni^{2+} e OH^- , como mostrada na Figura 2, com camadas de $Ni(OH)_2$ empilhadas ao longo do eixo c , com parâmetros de rede $a = b = 3,12 \text{ \AA}$ e $c = 4,60 \text{ \AA}$ [3], [7], [8]. A fase α - $Ni(OH)_2$ possui também uma estrutura hexagonal, mas com valores dos parâmetros de rede diferentes, $a = b = 3,08 \text{ \AA}$ e $c \approx 8,0 \text{ \AA}$ [7]. A significativa diferença do parâmetro c da fase α em relação à fase β é devido à presença de moléculas de água e íons, geralmente nitratos ou carbonatos, que se encontram intercaladas entre as camadas de $Ni(OH)_2$.

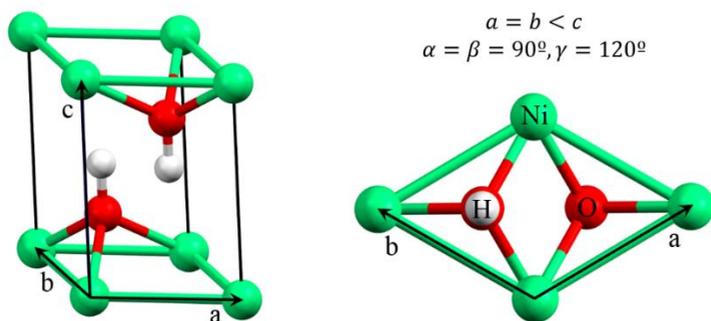


Figura 2 Célula unitária de uma rede hexagonal de $Ni(OH)_2$, contendo um átomo de Ni, dois átomos de O e dois átomos de H. A imagem da direita mostra uma vista do topo da célula unitária.

Uma análise vibracional com teoria de grupos da estrutura cristalina do β - $Ni(OH)_2$ permite identificar os modos normais no ponto Γ , os quais são: $\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$, onde os modos A correspondem às oscilações atômicas na direção c e os modos duplamente degenerados E correspondem às oscilações atômicas no plano ab . Os modos *gerade* (g) são Raman ativos e os modos *ungerade* (u) são infravermelho ativos, assim, considerando os modos rotacionais (R) e translacionais (T), quatro modos normais de vibração Raman são previstos: $A_{1g}(R)$, $A_{1g}(T)$, $E_g(R)$ e $E_g(T)$, e são esquematicamente representados na Figura 3 [3], [8], [9].

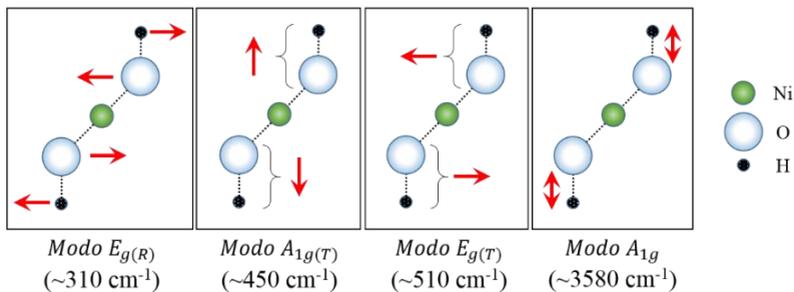


Figura 3 Representação esquemática dos modos normais de vibração Raman ativos do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [3].

Eletricamente o $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é um semicondutor. Em 2011, Hermet et al. [10] apresentaram cálculos de DFT na aproximação do gradiente generalizado, no qual eles preveem um band-gap direto no ponto Γ de 2,9 eV, como pode-se apreciar na Figura 4. No mesmo trabalho eles reportam valores experimentais de band-gap entre 3,0 – 3,5 eV obtidos por espectroscopia UV. Dependendo de características estruturais e do processo de preparação do Ni(OH)_2 , valores de band-gap mais elevados podem também ser obtidos, $\sim 4,0$ eV [11], [12].

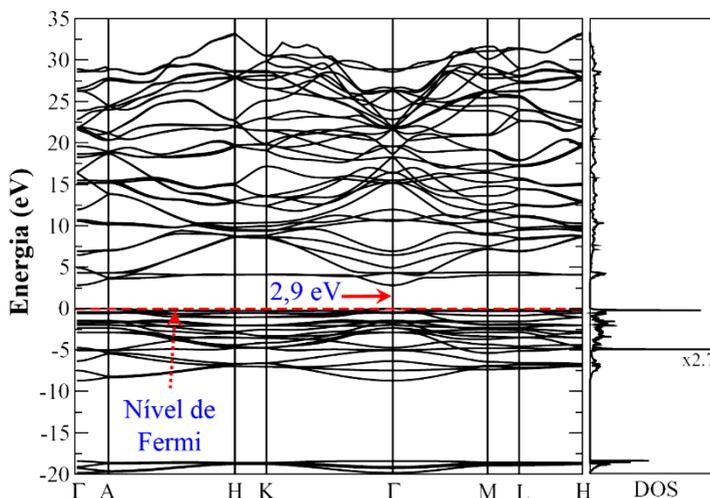


Figura 4 Estrutura de banda eletrônica e densidade de estados total do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, computado por DFT na aproximação do gradiente generalizado (Adaptada da ref. [10]).

Por sua vez, o óxido de níquel (II) é um material antiferromagnético [13] com a fórmula química NiO. É o óxido de níquel mais estudado e possui uma excelente estabilidade química. Apresenta uma estrutura cristalina cúbica, semelhante ao NaCl, como mostrado na Figura 5, com parâmetros de rede $a = b = c = 4,18 \text{ \AA}$ e uma distância mínima Ni-O de $2,09 \text{ \AA}$ [14].

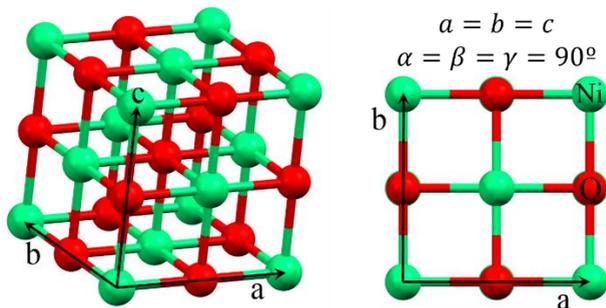


Figura 5 Célula unitária cúbica centrada nas faces (ccf) do NiO, com dois átomos por cada ponto de rede: Ni e O.

Do ponto de vista de propriedades elétricas, o NiO é um isolante já que possui um amplo band-gap de energia, por volta de 4 eV. No entanto, o NiO apresenta baixa energia de formação de vacâncias de níquel (V_{Ni}) e dependendo do processo de crescimento pode manifestar características semicondutoras do tipo p [15], [16]. Comumente o NiO é chamado de isolante de Mott-Hubbard, para indicar que o efeito da natureza isolante é devido à forte correlação eletrônica entre os elétrons Ni 3d [17]. No entanto, isso é um assunto ainda controverso, e outros autores consideram que o NiO é um isolante de transferência de carga [18].

Em 1972, L. F. Mattheiss [19], [20] relatou o primeiro estudo da estrutura eletrônica do NiO considerando teoria de bandas convencional, mediante o qual prevê que o NiO é um metal. No entanto, Sawatsky et al. em 1984 [21] publicaram valores experimentais do band-gap para o NiO de $\sim 4,3 \text{ eV}$, obtido por XPS-EIB [*X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) - Espectroscopia isocromática de raios X contínuos - Bremsstrahlung (EIB)]. Os correspondentes espectros são mostrados na Figura 6. Trabalhos subsequentes, com variados métodos de síntese do NiO, obtiveram valores de band-gap entre $3,6 - 4,2 \text{ eV}$ [16], [22]–[24].

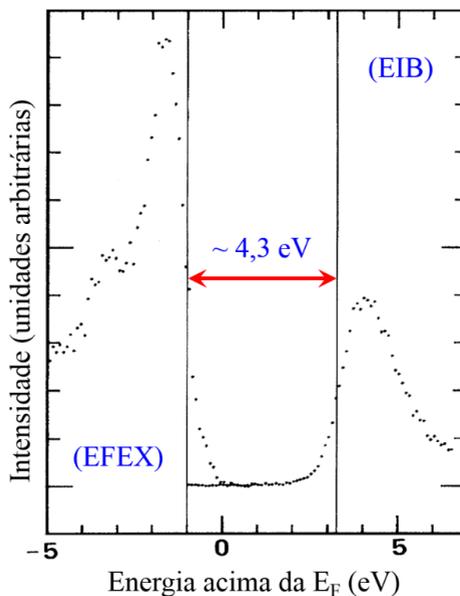


Figura 6 Espectros de XPS e EIB para o NiO, ambos coletados com uma energia dos fótons de 1486,6 eV. Estas duas técnicas se complementam para fornecer o valor do band-gap do material, que neste caso foi $\sim 4,3$ eV (Imagem adaptada da referência [25]).

Uma nova abordagem desenvolvida por K. Terakura et al. em 1984 [26], [27] considerando a aproximação local da densidade de spin (LSDA: Local spin-density approximation), permitiu encontrar que o NiO apresenta um estado fundamental antiferromagnético (AF), eletricamente isolante, porém com valores de band-gap e momento magnético local consideravelmente inferiores aos valores experimentais.

Diversos cálculos computacionais foram realizados no decorrer dos anos com o objetivo de melhorar o método LSDA. A maioria deles sem êxito se compararmos com os resultados experimentais. Entre as principais abordagens podemos citar: o método LSDA com correção de Hubbard (LSDA+U) [28], [29], aproximação do gradiente generalizado, discutido por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [30], PBE com correção de Hubbard (PBE+U) [29], SIC (self-interaction corrected) – LSDA [31]–[34], funcionais híbridos, discutido por Heyd-Scuseria-Enzerhof (HSE) entre os anos 2003 e 2006 [35]–[38] e DMFT [39]. Até agora, o

mais acertado foi o método de funcionais híbridos, como discutido por Jin-Jia Liu et al. em 2016 [13].

Na Figura 7 é mostrada uma comparação das previsões de alguns parâmetros (energia relativa dos estados magnéticos, parâmetro de rede, momento magnético e band-gap) pelos métodos PBE, PBE+U e HSE obtido da referência [13]. Os três modelos preveem um comportamento AF na direção cristalográfica [111], como mostrado na Figura 7(a). Quanto ao band-gap, pode-se observar na Figura 7(b) que o modelo PBE encontra um valor consideravelmente menor que o experimental, no entanto, o modelo HSE prevê um valor do gap similar ao experimental. Os valores do parâmetro de rede e do momento magnético calculados são mostrados na Figura 7(c,d), pode-se observar que os modelos PBE+U e HSE apresentaram um melhor desempenho em relação ao PBE.

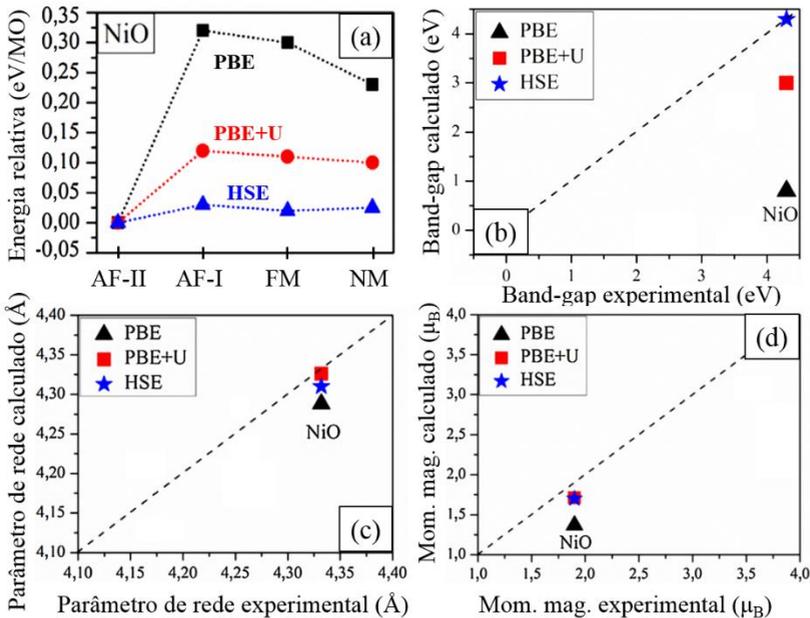


Figura 7 (a) Energia relativa dos estados magnéticos do NiO calculados utilizando os métodos PBE, PBE+U e HSE. São também comparados os valores de band-gap (b), parâmetro de rede (c) e momento magnético (d) com seus correspondentes valores experimentais (Gráficos adaptados da referência [13]).

Ni(OH)₂ e NiO: Presente e Futuro

O hidróxido de níquel Ni(OH)₂ é um material com muito potencial para aplicações tecnológicas em diversas áreas. A bem definida atividade eletroquímica redox que apresenta o torna um excelente candidato para aplicações em sensores eletroquímicos, [40]–[42], baterias [43]–[45], dispositivos electrocrômicos [6], [46], [47], células de combustível [48] e supercapacitores [49]–[52].

Nos últimos anos vem se aprimorando o desempenho de dispositivos já estudados anteriormente mediante o uso de aditivos de Ni(OH)₂. Um exemplo disso é o supercapacitor desenvolvido por L. Wang et al. em 2014 [52] o qual possui três componentes principais, uma espuma de níquel (EN) na qual são crescidos flocos de grafeno (G) e posteriormente sobre o grafeno é crescido Ni(OH)₂ por eletrodeposição, como é esquematizado na Figura 8. A presença do Ni(OH)₂ possibilitou um considerável aumento da estabilidade da ciclagem eletroquímica em comparação com trabalhos prévios [53], [54]. O dispositivo resultante apresenta uma alta capacitância específica de 2161 F/g com uma densidade de corrente de 3 A/g.

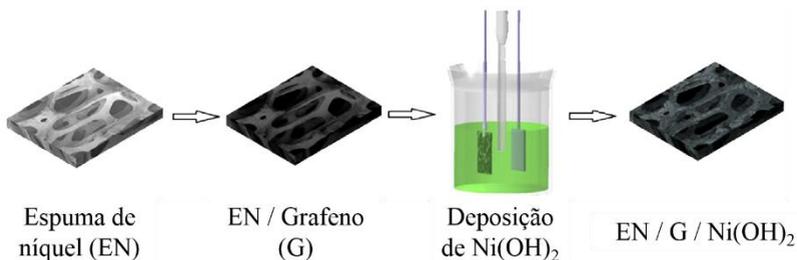


Figura 8 Representação esquemática do processo de fabricação de um eletrodo do tipo EN/G/Ni(OH)₂ para ser utilizado em supercapacitores [45].

Observou-se também que o Ni(OH)₂ apresenta excelente efeito sinérgico com certos materiais. Tal é o caso da pesquisa recente (2016) desenvolvida por G. Bi et al. [55] na qual foram estudados nanocompósitos para produção H_{2(g)} por fotocatálise. A importância desta pesquisa é devido ao fato de que é focada num tema de relevância mundial, o aproveitamento de energias limpas. Os nanocompósitos são produzidos utilizando três materiais: nitreto de carbono grafítico (g-

C_3N_4), acetileno preto (AP) e $Ni(OH)_2$, como pode-se observar na Figura 9(a). Reportou-se que o nanocompósito $g-C_3N_4/0,5\%-AP/1,0\%-Ni(OH)_2$ é 320, 100 e 3,31 vezes mais eficiente do que os compósitos $g-C_3N_4$ puro, $g-C_3N_4/0,5\%-AP$ e $g-C_3N_4/1,0\%-Ni(OH)_2$, respectivamente. Acredita-se que o desempenho superior do compósito ternário em comparação com os outros é precisamente devido ao excelente efeito sinérgico entre AP e $Ni(OH)_2$ como co-catalisadores de duplo elétron sobre a superfície de $g-C_3N_4$ permitindo a separação de pares elétron-buracos foto-gerados.

Aplicações na área da saúde envolvendo o $Ni(OH)_2$ estão sendo também reportadas. Um trabalho deste ano (2017) desenvolvido por L. Chen et al. [56] mostra o potencial do $Ni(OH)_2$ para ser utilizado em dispositivos de detecção de glicose. Eles construíram um sensor baseado numa estrutura híbrida de nanoplacas de hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$) crescidas pelo método de microondas sobre nanofibras de carbono obtidas por eletrofição (NCE). A estrutura NCE/ $Ni(OH)_2$ resultante são como barras cilíndricas com nanoflocos de $Ni(OH)_2$ aderidos na sua superfície, a qual é finalmente depositada num eletrodo de carbono vítreo (ECV). Um esquema do procedimento de construção do eletrodo ECV/NCE/ $Ni(OH)_2$ detector é mostrado na Figura 9(b). O desempenho destes eletrodos como detectores de glicose mostraram baixo limite de detecção ($0,1 \mu M$), amplo intervalo de detecção linear ($0,005 - 13,050$ mM) e excelente reprodutibilidade e estabilidade do sinal.

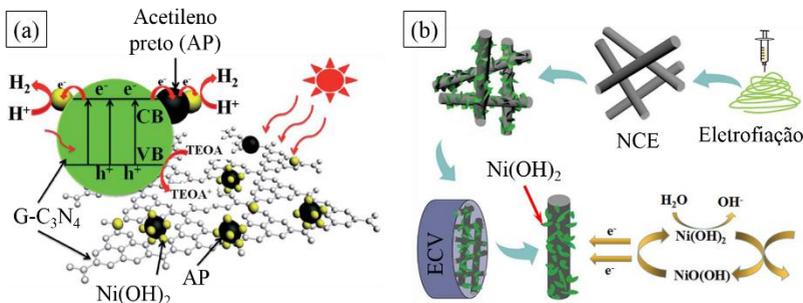


Figura 9 (a) Representação esquemática do funcionamento de um dispositivo para geração de $H_{2(g)}$ por fotocatalise [48]. (b) Esquema do procedimento de construção de um eletrodo ECV/NCE/ $Ni(OH)_2$ para aplicação em sensores de glicose [49].

Por sua vez, o NiO, devido às propriedades elétricas, magnéticas e óticas que apresenta, além de baixo custo e excelente estabilidade química, está sendo investigado para aplicação em diversas áreas da tecnologia. As suas características semicondutoras tipo p permitiram aplicações em optoeletrônica mediante a fabricação de hetero-junções. Heterojunções transparentes de p-NiO/n-ZnO foram desenvolvidas por Ohta et al. em 2003 [57] com potencial aplicação em fotodetectores de luz UV (~360nm), os quais apresentaram resposta comparável a dispositivos comerciais.

Em 2010, Mashford et al. [58] desenvolveram um diodo emissor de luz entre 580 – 680 nm, utilizando um sistema multi-camadas ZnO / [pontos quânticos de CdSe/ZnS] / NiO (Figura 10(a)). Uma outra configuração diferente foi desenvolvida em 2013 por Abbasi et al [59] na qual foi fabricada uma heterojunção do tipo n-ZnO (nano-barras)/p-NiO/p-GaN (Figura 10(b)), o qual apresentou um amplo espectro na região visível e no infravermelho (400 – 1000 nm). Recentemente (2017) Zhao et al. [60] reportaram a criação de um diodo com eletroluminescência no infravermelho próximo utilizando um sistema multicamada p-NiO / n-InN / n-GaN, como é mostrado esquematicamente na Figura 10(c).

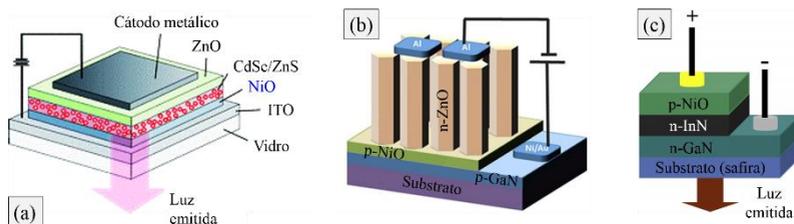


Figura 10 Diodos emissores de luz fabricados utilizando NiO, os quais foram desenvolvidos por Mashford et al. [58] (a), Abbasi et al. [59] (b) e Zhao et al. (2017) [60] (c).

Adicionalmente, o NiO vem sendo aplicado na fabricação de transistores [61], [62], dispositivos eletrocromicos [6], [47], supercapacitores [63], [64], células solares [65]–[67]. Aplicação em espectroscopia ultrarrápida (THz) foi também investigada por Kampfrath et al. [68] utilizando um monocristal de NiO. O comportamento antiferromagnético que apresenta o NiO na direção cristalográfica [111], como representado na Figura 11(a), permitiu estudar e controlar ondas de spin antiferromagnéticas na escala de

femtosegundos. A Figura 11(b) mostra uma representação do experimento na qual a excitação dos elétrons no NiO foi produzida por um pulso transiente $B(t)$ de banda ampla na região THz e o pulso resposta, a qual corresponde à banda de frequências no infravermelho próximo, se origina devido a uma magnetização $M(t)$ produzida no material por efeito Faraday.

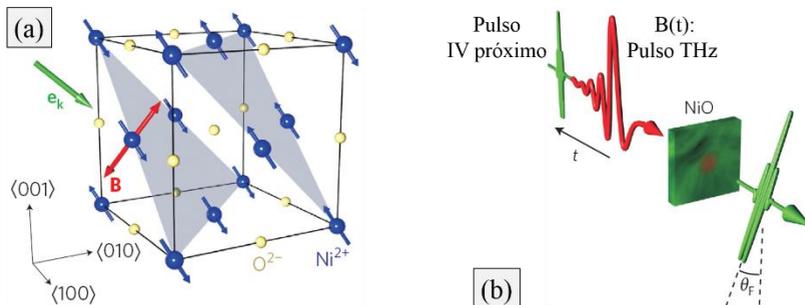


Figura 11 (a) Rede cristalina do NiO mostrando o caráter antiferromagnético na direção $[111]$ e a direção de oscilação do campo magnético $B(t)$ de alta frequência (THz). (b) Esquema da interação do pulso THz com os spins eletrônicos do NiO para dar origem a um pulso de spins coerentes (magnon). Figuras adaptadas da referência [68].

A relevância da tecnologia THz de ultra-ampla-banda se deve à capacidade de fornecer características dos campos transientes, como amplitude e fase, numa escala de tempo inferior à duração de uma única oscilação da luz, femtosegundos. Além disso, vários dos estados quânticos relevantes de sistemas de muitos corpos da matéria condensada possuem diferenças de energia na faixa dos fótons com frequência de THz, portanto, a espectroscopia THz provê uma poderosa ferramenta para resolver e controlar transições individuais entre esses estados, abrindo assim a possibilidade de novas aplicações.

Em 2014, Geim e Novoselov mostraram evidências experimentais da possibilidade de se obter um material bidimensional baseado em carbono, o grafeno [69]. Desde então, materiais 2D vem ganhando cada vez mais importância devido à estrutura única e as novas propriedades que apresentam, como alta relação superfície-massa, distâncias curtas de via de difusão para íons e elétrons, alta condutividade eletrônica e estabilidade estrutural melhorada [70]. Com o decorrer dos anos novos materiais 2D foram desenvolvidos, tais como h-BN [71], siliceno [72], fosforeno [73], [74], borofeno [75].

Recentemente vem sendo relatados estudos envolvendo sistemas bidimensionais de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiO . Yoqui Zhu et al. em 2014 [76] desenvolveram um método de síntese em grande escala de camadas ultrafinas (espessura $< 2\text{nm}$) de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. O posterior tratamento térmico destas camadas permitiu obter também camadas ultrafinas de NiO . Ambos os sistemas ultrafinos demonstraram notáveis melhorias no desempenho de dispositivos supercapacitores, com capacitância específica máxima de 4172 F/g e densidade de corrente de 1 A/g [76]. Um outro método para produção de sistemas ultrafinos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi reportado em 2016 por A. Harvey et al. [77] o qual consiste na esfoliação em fase líquida de cristais em camadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Este método fornece flocos de tamanhos entre 55 e 195 nm , de alta qualidade e de ~ 10 monocamadas de espessura. Estes nanoflocos apresentaram um excepcional desempenho catalítico em dispositivos catalisadores de evolução de oxigênio [77].

Por outra parte, cálculos teóricos por primeiros princípios estão sendo também publicados para sistemas 2D de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, com foco nas propriedades magnéticas e eletrônicas [78], [79]. Foi encontrado que o estado fundamental do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bidimensional corresponde a um semiconductor direto com acoplamento antiferromagnético entre dois átomos de Ni próximos. Além disso, foi observado que o band-gap e o acoplamento magnético (ajustável de antiferromagnético para ferromagnético, e vice-versa) são sensíveis à aplicação de um estresse biaxial [79]. Devido a estas propriedades eletrônicas ajustáveis, a monocamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ torna-se um candidato promissor para aplicações em dispositivos spintrônicos 2D.

Com o futuro desenvolvimento e aprimoramento dos métodos de síntese de sistemas 2D de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e portanto também de NiO , é evidente que materiais ultrafinos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiO continuarão sendo parte da geração de sistemas 2D nos próximos anos.

Este trabalho

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No primeiro capítulo intitulado *conceitos básicos*, são apresentados os conceitos básicos relacionados com a técnica de síntese dos materiais em estudo. No segundo capítulo, *procedimentos e técnicas experimentais*, é apresentado uma breve descrição das técnicas experimentais e parâmetros experimentais utilizados em cada caracterização. Seguindo no terceiro capítulo, *resultados e discussões*, são mostrados os resultados experimentais obtidos na síntese e caracterização dos filmes de Ni(OH)_2 e NiO , e no quarto capítulo são apresentadas as conclusões finais e algumas sugestões de continuidade do trabalho.

Objetivos gerais

- * Crescer filmes de Ni(OH)_2 sobre Si por deposição anódica e otimizar os parâmetros de deposição.
- * Estudar a relação entre os parâmetros de eletrodeposição dos filmes com a porosidade e a eficiência faradaica.
- * Estudar as variações morfológicas e estruturais dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ obtidas por diferentes condições de concentração e temperatura do eletrólito.
- * Obter filmes de NiO usando os filmes de Ni(OH)_2 como precursores, via tratamento térmico.
- * Estudar as variações morfológicas dos filmes de NiO obtidas por diferentes temperaturas de tratamento térmico.

1. Conceitos Básicos

1.1 Eletroquímica

A eletroquímica é o ramo da química que estuda a inter-relação entre fenômenos elétricos e químicos. Como exemplo, podemos mencionar as transformações químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica (eletrólise), ou reciprocamente, a produção de corrente elétrica mediante reações químicas (pilha). Desde seu início a eletroquímica foi utilizada principalmente para fins decorativos, e posteriormente ganhou um importante lugar nas aplicações industriais, por exemplo, na galvanização de metais, produção em larga escala de alumínio e cloro e na indústria de automóveis [80]. Na atualidade com o advento de dispositivos eletrônicos formados por estruturas nanométricas, novas aplicações foram desenvolvidas em microfabricação na indústria eletrônica [81]–[83], em microfluídica [84], [85] e na fabricação de uma ampla gama de dispositivos, como as telas electrocrômicas, baterias, supercapacitores e células de combustíveis [86].

A eletroquímica teve sua origem com a invenção da pilha de Alessandro Volta em 1800 (primeiro gerador estático de energia elétrica), e teve uma grande evolução no período entre 1800 e 1815. A pilha de Volta consistia principalmente em dois eletrodos metálicos, um de cobre e outro de zinco, imersos em ácido sulfúrico. O movimento de cargas elétricas negativas era produzido em direção do zinco ao cobre sempre que um fio condutor era ligado aos eletrodos, colocados nos extremos da pilha [87].

A eletrodeposição foi inventada pelo professor italiano Luigi V. Brugnatelli por volta de 1805, quando conseguiu eletrodepositar pela primeira vez um metal na superfície de um substrato metálico, para o qual utilizou uma pilha voltaica. A partir desses estudos se observou um crescente aumento de pesquisas nesta área para obtenção de variados materiais em diferentes superfícies [88].

Faraday foi outro personagem que fez importantes contribuições para o desenvolvimento da eletroquímica, realizando pesquisas e elaborando teorias. Os estudos realizados sobre a eletrólise de soluções de sais, ácidos e bases, serviram para obter as leis básicas da eletrólise (1834), relacionando a ação química produzida pela corrente e a quantidade de eletricidade. Considerando, por exemplo, a seguinte reação química de redução, $A^{n+} + ne^{-} \rightarrow A$, onde uma molécula A é

produzida a cada n elétrons, a relação entre a carga total (Q) que passa pela solução é diretamente proporcional à massa total (m) do produto formado. Essa relação é conhecida como a “lei de Faraday da eletrólise”, e pode ser expressa como:

$$m = \left(\frac{M_A}{nF}\right) Q \quad \text{Eq. 1}$$

onde M_A é a massa molecular de A e $F \approx 96485 \text{ C/mol}$ é a constante de Faraday. Em casos mais gerais, mais de uma espécie química é produzida, mas a produção de cada espécie química obedece a lei de Faraday [89].

Em 1875, Josiah Willard Gibbs introduziu uma propriedade termodinâmica combinando entalpia (A) e entropia (S) em um único valor chamado energia livre de Gibbs (G). Esta quantidade é a energia associada com uma reação química que pode ser utilizada para realizar trabalho e é definida como segue:

$$G = A - TS \quad \text{Eq. 2}$$

onde T é a temperatura do sistema em análise. Em reações químicas que envolvem alterações em propriedades termodinâmicas, uma variante desta equação é então escrita da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta A - T\Delta S = \Delta G^0 + RT \ln q \quad \text{Eq. 3}$$

onde ΔG , ΔA e ΔS são as respectivas variações de G , A e S ; ΔG^0 é a variação de G para um sistema sob condições padrão (1 atm, 298 K), R é a constante universal dos gases ideais e q é o quociente de reação e depende das concentrações e dos coeficientes molares dos reagentes e produtos. O parâmetro ΔG é importante na eletroquímica porque permite saber a direção de uma reação química sob duas condições: Temperatura $T = cte$ e pressão $P = cte$. Para $\Delta G > 0$ a reação é não espontânea (requer a entrada de energia externa para ocorrer) e se $\Delta G < 0$ então a reação é espontânea (ocorre sem entrada de energia externa) [90].

Svante Arrhenius (1884) explicou a condutância elétrica de soluções em termos de migração de íons e equilíbrio entre íons e moléculas no seu trabalho “*electrolytic theory of dissociation*”. Arrhenius introduz o conceito de ionização, como a separação de

moléculas eletrolíticas neutras em água (eletrólito) em dois tipos de partículas carregadas, positivas (cátions) e negativas (ânions), chamadas de íons. Também determinou que esses íons eram livres para se locomoverem através da solução na presença de campos elétricos (migração de íons), e que a condutividade elétrica da solução aumenta com a concentração de íons na solução. No ano de 1903 recebeu o Prêmio Nobel em Química em reconhecimento à sua extraordinária contribuição que permitiu avanços importantes em química e eletroquímica [91].

Walther Nernst (1889) estudou sistemas em equilíbrio e relacionou o potencial da célula (diferença de potencial entre os eletrodos onde são produzidos as reações de redução e oxidação, $E = E_{red} - E_{ox}$) com o quociente de reação (q). A equação de Nernst permite determinar o potencial de uma célula em condições não normais de pressão e temperatura, e foi deduzida da equação de Gibbs (Eq. 3). Então, em geral tem-se que $\Delta G = -nFE$, onde F é a constante de Faraday, e em condições padrão $\Delta G^0 = -nFE^0$. Substituindo essas equivalências na equação Eq. 3 tem-se finalmente a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln q \quad \text{Eq. 4}$$

1.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição de filmes finos é uma técnica que utiliza a corrente elétrica para depositar um certo material num eletrodo de trabalho via uma reação química, reduzindo ou oxidando íons contidos num eletrólito. A eletrodeposição tem uma grande vantagem em relação a outros métodos de produção de filmes finos, já que é uma técnica que possui baixo custo de instalação e produção e permite trabalhar em condições ambientais e padrão de pressão e temperatura [88].

Para a produção de filmes finos por eletrodeposição é comumente empregado um arranjo experimental, como mostrado na Figura 12, composto por uma célula eletrolítica de três eletrodos, e um aparelho para o controle da corrente e dos potenciais elétricos aplicados, chamado de potenciostato / galvanostato. O eletrodo no qual é depositado o filme fino é chamado de eletrodo de trabalho (ET) e pode ser metálico ou semicondutor. Como contra eletrodo (CE) inerte é utilizada uma lâmina metálica, tipicamente platina, para fechar o circuito elétrico. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo de referência (ER), e tem por função

principal monitorar a polarização imposta pelo potenciostato / galvanostato entre o ET e o CE. Um banho térmico é comumente utilizado para reduzir as flutuações da temperatura da solução ou para trabalhar a temperatura controlada [88].

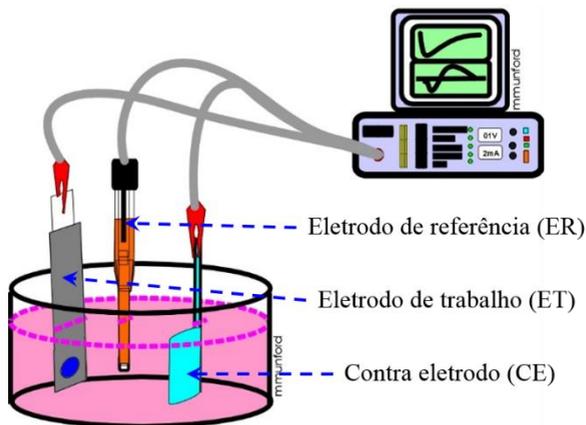


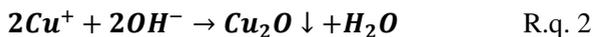
Figura 12 Esquema de uma célula eletrolítica de três eletrodos. Os eletrodos são conectados no potenciostato / galvanostato, o qual é controlado por um computador para a aquisição de dados.

A importância do ER é devido à necessidade de controlar o potencial sobre o ET, independentemente do eletrólito utilizado, para isso o ER precisa ter uma alta resistência interna para impedir quase que totalmente a passagem de carga elétrica. Alguns eletrodos de referência comumente empregados são: Eletrodo de hidrogênio padrão (EHP, o qual se assume ter um potencial absoluto de 0,000 V para qualquer temperatura) [92], eletrodo de calomelano saturado ($E = +0,241$ V, onde E é o potencial com respeito ao EHP) [93], eletrodo de cloreto de prata ($E = +0,197$ V) [94], entre outros.

Quando a deposição é promovida por reações de oxi-redução mantendo uma diferença de potencial (V) constante entre o ET e o ER, a eletrodeposição é chamada de potenciostática. A corrente elétrica (I) entre o ET e o CE é registrada em função do tempo (t) e a curva que representa o comportamento I vs. t é denominada transiente de corrente. Mas a deposição pode ser também produzida por uma diferença de potencial variável, como é o caso da eletrodeposição por varredura de potencial, na qual o potencial V entre o ET e o ER é variado linearmente com certa taxa de varredura (medida em mV/s) e a corrente I é

registrada. Este caso é particularmente utilizado para identificar picos de oxidação e/ou redução em certo sistema eletroquímico [95]. Outro exemplo de deposição com uma diferença de potencial variável é a eletrodeposição pulsada, na qual é aplicada uma onda periódica quadrada de potencial que alterna sucessivamente entre dois valores V_1 e V_2 previamente escolhidos. Na deposição pulsada são obtidos valores de densidade de corrente mais altos durante um curto período de tempo (μs), aumentando assim a taxa de deposição com grãos não porosos e mais finos [96].

Um exemplo de eletrodeposição catódica é a eletrodeposição de óxido cuproso, na qual uma solução aquosa de sulfeto de cobre serve como fonte de íons de cobre. O processo ocorre em duas etapas: O primeiro envolve a redução dos íons de cobre Cu^{2+} para Cu^+ na solução (reação R.q.1). O segundo passo é a precipitação química do óxido de cobre (Cu_2O) logo após que os íons de Cu^+ sofrerem uma reação do tipo mostrada em R.q.2 que não requer o fornecimento de elétrons pelo ET [97]. Este processo em duas etapas é denominado de precipitação eletroquímica.



A eletrodeposição de filmes semicondutores é comumente realizada sobre substratos metálicos ou semicondutores degenerados, no entanto, no caso de utilizar como ET um substrato semiconductor não degenerado, silício tipo n (p) por exemplo, a iluminação da superfície do substrato é necessária para promover a geração de buracos h^+ (elétrons e^-) na interface substrato / eletrólito [98].

1.3 Crescimento de filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiO

Existem muitos métodos para preparar hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e a escolha da técnica adequada depende muito das características desejadas para o material, como fase (α ou β), cristalinidade (amorfo, cristalino), morfologia (nano-estruturado, poroso) e forma (pó, filmes finos) [7]. A precipitação química é uma técnica bastante utilizada para a preparação de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, em grandes quantidades ou em forma de filmes finos. Fundamentalmente consiste

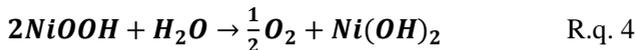
em misturar uma solução básica (NaOH, NH₃, etc.) a uma solução de sal de níquel (Ni(NO₃)₂, NiSO₄, etc.). Quando o pH é suficientemente alto, os excessos de íons OH⁻ com os íons Ni²⁺ formarão α-Ni(OH)₂ precipitado [7].

A fase α-Ni(OH)₂ pode ser também obtida como filme fino sobre um substrato condutor por eletrodeposição, que pode ser catódica ou anódica. No caso de eletrodeposição catódica, o substrato metálico é submerso numa solução de sal de níquel e submetido a um potencial negativo para produzir a decomposição das moléculas de água ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$). A presença dos íons Ni²⁺ na solução favorece a precipitação eletroquímica do Ni(OH)₂ na superfície do ET ($Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2$). As características estruturais do produto são fortemente dependentes da natureza da solução e da densidade de corrente empregada [7], [99].

A fase α-Ni(OH)₂ pode também ser obtida por eletrodeposição anódica, utilizando uma solução de sal de níquel, que contenha íons Ni²⁺. O eletrodo de trabalho é submetido a um potencial positivo, que produzirá a oxidação dos íons de Ni²⁺ para Ni³⁺, que leva a formação de óxi-hidróxido de níquel (NiOOH) instável, seguindo a reação [100], [101]:



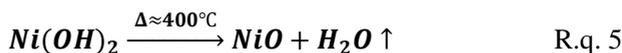
No caso em que é utilizado como ET um substrato semiconductor não degenerado, como silício tipo n, a iluminação da superfície do substrato é necessária para promover a geração de buracos h^+ na interface substrato / eletrólito, e assim permitir a formação de NiOOH segundo a reação eletroquímica R.q. 3. O processo de conversão de NiOOH para Ni(OH)₂ é via uma auto-descarga espontânea que ocorre no potencial entre a posição de equilíbrio de NiOOH e a reação de evolução do oxigênio, e pode ser descrita pela seguinte reação [102], [103]:



A fase β-Ni(OH)₂ de alta pureza pode ser produzida por envelhecimento químico da α-Ni(OH)₂. O processo consiste em submergir o material de α-Ni(OH)₂ numa solução aquosa básica de KOH, e em seguida ocorre uma transformação espontânea para a fase β. Embora esse método seja tipicamente realizado em temperaturas na

faixa entre 70 e 80 °C em meios alcalinos concentrados (~5 M de KOH) [104], [105], estudos em temperatura ambiente (22-25°C) foram também realizados [106], incluso utilizando água deionizada pura em lugar de solução alcalina [107], [108]. As principais conclusões desses trabalhos indicam que o envelhecimento ocorre mais rapidamente em meio alcalino concentrado (7M - 8M KOH, 25°C) do que em água pura (18,2 MΩ-cm, 22°C) [7].

A fase de NiO é preparada por vários métodos. Um deles é por aquecimento de pó de Ni acima de 400°C. O pó de níquel reage com o oxigênio do ambiente para finalmente produzir NiO [109], [110]. Outro método bastante utilizado é o tratamento térmico do Ni(OH)₂ em temperaturas entre 300-500°C por intervalos de tempo entre 60-120 min, em atmosferas variadas [111]–[114]. Neste caso, uma reação de decomposição ocorre, na qual são obtidos dois produtos finais, vapor de água e o esperado NiO, como descrito na seguinte reação:



2. Procedimentos e Técnicas Experimentais

Filmes finos de β -Ni(OH)₂ foram crescidos por eletrodeposição potenciostática anódica assistida por luz, previamente obtendo os correspondentes voltamogramas para determinar o potencial adequado de deposição. Filmes finos de NiO foram também obtidos por tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂. Os filmes de Ni(OH)₂ e NiO foram caracterizados por perfilometria de contato, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Adicionalmente, a estrutura nanoporosa dos filmes de Ni(OH)₂ foi também estudada por MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados (MEV- FIF). Segue o detalhamento de cada etapa.

2.1 Preparação da solução eletrolítica e do eletrodo de trabalho (ET)

A solução eletrolítica foi preparada dissolvendo sulfato de níquel hexa-hidratado (NiSO₄.6H₂O) em água deionizada e em seguida é adicionado dodecil sulfato de sódio (SDS: sodium dodecyl sulfate) como surfactante aniônico. A solução resultante tem uma aparência cristalina como pode-se ver na Figura 13(a). Como agente tampão foi utilizado 1,0 M KOH, e ao se adicionar na solução anterior é formada uma fase branca como é mostrado na Figura 13(b). Experimentalmente observou-se que com um tempo de precipitação da fase branca de no mínimo três dias, a filtragem dessa fase é mais eficiente e fornece uma solução eletrolítica final novamente cristalina (Figura 13(c)). A concentração de Ni²⁺ na solução pode ter diminuído devido à formação do precipitado.

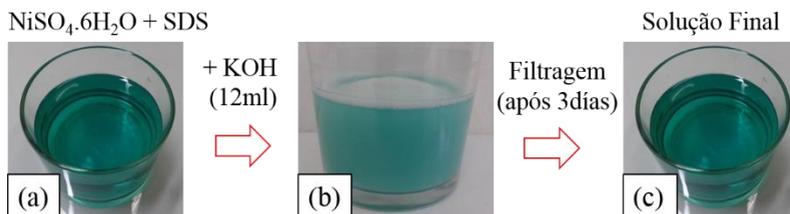


Figura 13 Solução eletrolítica antes (a) e depois (b) de adicionar o KOH. (c) Solução após filtragem (deixou-se precipitar por três dias).

Duas soluções eletrolíticas foram preparadas, o primeiro (segundo) contém 0,50 M (0,75 M) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 % em massa de SDS e 12 ml de 1,0 M KOH por cada 100 ml de solução. O volume de KOH utilizado foi o necessário para obter um pH~7 do eletrólito.

O substrato onde serão depositados os filmes consiste num pedaço quadrado de silício de aproximadamente 1,1 cm de lado, que foi clivada a partir de uma lâmina de silício monocristalino (100) tipo n. O eletrodo de trabalho é constituído pelo substrato de silício montado numa haste metálica e ambos são eletricamente conectados mediante uma liga de Ga/In. Uma fita dupla face é usada com o objetivo de isolar eletricamente a haste, conforme mostrado na Figura 14, e deixar exposta unicamente uma região circular da superfície do silício para a deposição do filme.

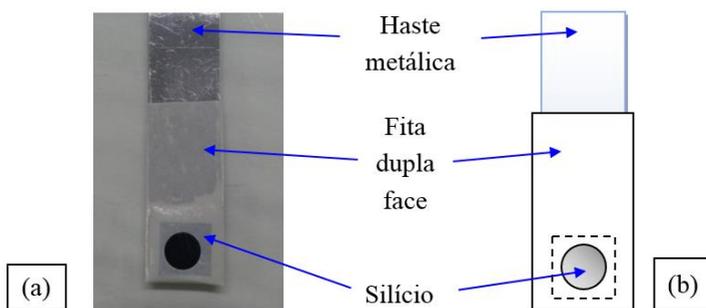


Figura 14 Haste contendo o substrato de Si monocristalino (100) tipo n, utilizado como ET. (a) Fotografia real e (b) representação esquemática.

2.2 Voltametria cíclica assistida por luz

Um estudo prévio por voltametria cíclica foi necessário para determinar o potencial adequado para a eletrodeposição dos filmes finos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Uma célula eletrolítica de três eletrodos, como mostrada na Figura 15(a), foi utilizada para a obtenção dos voltamogramas. Como eletrodo de referência (ER) utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado - SCE e como contra eletrodo (CE) uma lâmina de platina. Utilizou-se lâminas de silício monocristalino (100) tipo *n* montados numa haste metálica como ET, como foi mostrado na Figura 14 na seção anterior. Antes de colocar o ET na célula eletrolítica, é imerso em

solução 5% HF por aproximadamente 30 s para remover o óxido nativo da superfície do silício.

A montagem experimental completa é mostrada na Figura 15(b). A fonte fluorescente de luz de 20 W de potência tem como objetivo aumentar a densidade de portadores da superfície do silício no ET. O potencial é aplicado utilizando um potenciostato - galvanostato modelo EmStat3+ da PalmSens Instrument. O voltamograma é obtido fazendo uma varredura do potencial aplicado entre o ET e o ER, num intervalo de potenciais positivos para encontrar o potencial que fornece uma corrente anódica mais intensa. Aplicação de potenciais negativos foram também testadas, no entanto, produz unicamente reações indesejadas como precipitação eletroquímica de níquel metálico e liberação de gás H_2 .

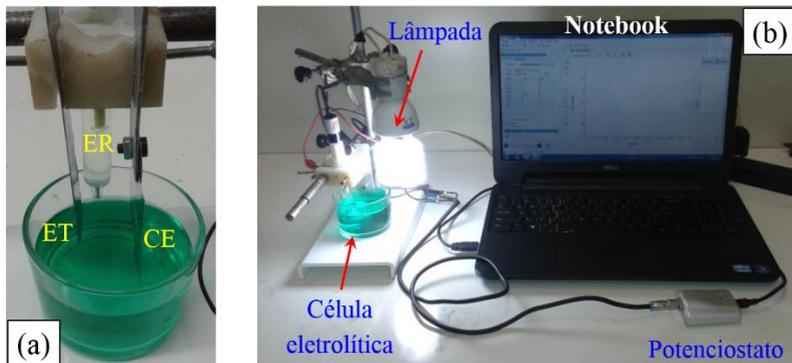


Figura 15 (a) Célula eletrolítica na configuração de três eletrodos. (b) Montagem experimental para a eletrodeposição de filmes finos.

2.3 Eletrodeposição potenciostática assistida por luz

A eletrodeposição dos filmes é conduzida utilizando a mesma configuração experimental utilizada na obtenção dos voltamogramas, com a única diferença que neste caso o potencial aplicado no ET com respeito ao ER é mantido constante. A célula eletrolítica é imersa num banho térmico para estabilizar a temperatura da solução eletrolítica durante o experimento. A eletrodeposição foi realizada com quatro temperaturas diferentes ($T = 10, 15, 20$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e duas concentrações do eletrólito ($C = 0,50$ e $0,75\text{ M}$), para estudar o efeito de C e T no

crescimento e características dos filmes obtidos. A montagem experimental utilizada é esquematicamente representada na Figura 16.

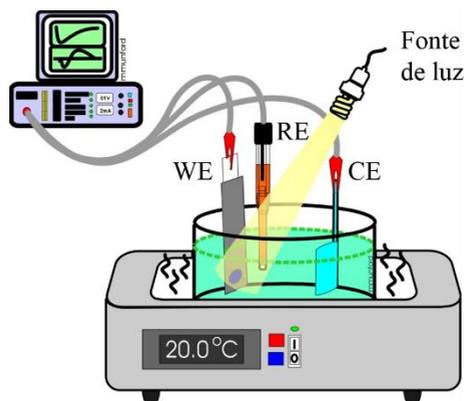


Figura 16 Representação esquemática de uma célula eletrolítica de três eletrodos. Os eletrodos são conectados a um potenciostato – galvanostato, o qual é controlado por um computador. A célula é imersa num banho térmico para controle de temperatura. Uma lâmpada é também acoplada para fazer experimentos assistidos por luz.

2.4 Obtenção de filmes de NiO: Tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂

Os filmes finos de NiO foram obtidos por tratamento térmico (recozimento) dos filmes de β -Ni(OH)₂. Para o tratamento térmico o filme foi colocado dentro de um tubo de quartzo e levado a um forno de tubo, como se observa na Figura 17(a). A temperatura do forno foi elevada de forma linear desde a temperatura ambiente ($T_{\text{amb}} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) até uma temperatura T_0 em 30 minutos e logo a temperatura foi mantida constante em T_0 durante 120 min, como é representada na rampa de temperaturas mostradas na Figura 17(b). Finalmente o forno é desligado e deixado para esfriar até a temperatura ambiente antes de proceder a tirar as amostras. Em nossos experimentos foram utilizadas temperaturas de tratamento térmico $T_0 = 400, 600$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera de ar.

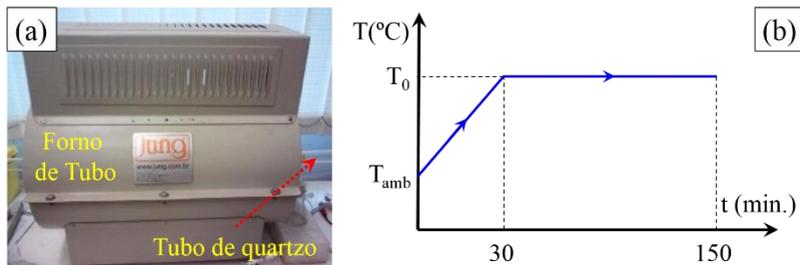


Figura 17 (a) Fotografia do forno de tubo utilizado no tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂. (b) Variação da temperatura do forno com o tempo. Em $t = 150$ min o forno é desligado.

2.5 Relação entre ε e p para filmes crescidos por eletrodeposição

Nesta secção é apresentada uma modelagem geométrica para a obtenção de uma equação que relaciona a porosidade e a eficiência faradaica de um filme fino com estrutura porosa arbitrária eletrodepositado sobre uma área S . Nesta abordagem é considerado que o volume total do filme (V_f) pode ser hipoteticamente dividido em duas partes, uma parte de material compacto (V_C) e outra parte vazia correspondente à parte porosa, com volume total V_0 , como é esquematicamente representado na Figura 18.

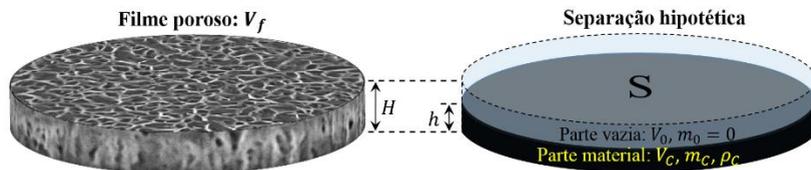


Figura 18 (a) Representação esquemática do filme poroso. (b) Separação hipotética das partes compacta e vazia.

Uma vez que a eficiência faradaica ($0 < \varepsilon \leq 1$) define a quantidade de massa eletrodepositada e a porosidade dos filmes ($0 \leq p < 1$) define a fração do volume total que não é ocupada por essa massa, então, tanto ε e p definem a espessura (H) do filme. Portanto, é então desejável relacionar os parâmetros geométricos dos filmes (H : espessura e S : área da superfície) com parâmetros estruturais (ρ : densidade do material eletrodepositado - compacto, M : massa molecular

do material eletrodepositado e p : porosidade) e eletroquímicos do processo de crescimento (Q : carga eletroquímica, ε : eficiência faradaica, n : número de elétrons transferidos por cada molécula depositada).

Nestas condições, a massa eletrodepositada (m) calculada utilizando a lei de Faraday (Eq. 1) e o volume correspondente (V) considerado como compacto, serão respectivamente:

$$m = \varepsilon \left(\frac{M}{nF} \right) Q \quad \text{Eq. 5}$$

$$V = SH(1 - p) \quad \text{Eq. 6}$$

Utilizando as equações Eq. 5, Eq. 6 e a definição de densidade, temos:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{nFS} \left(\frac{\varepsilon}{1-p} \right) \left(\frac{Q}{H} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

ou equivalentemente, esta equação pode ser expressa na forma:

$$\varepsilon_{ls} = \left(\frac{n\rho FS}{M} \right) \left(\frac{H}{Q} \right) = \frac{\varepsilon}{1-p} \quad \text{Eq. 8}$$

onde foi introduzido o parâmetro ε_{ls} , definido como a eficiência para o caso em que $p = 0$, ou equivalentemente, o limite superior da eficiência, verifica-se portanto que $\varepsilon \leq \varepsilon_{ls}$. Note-se que ε_{ls} pode ser calculado para cada filme a partir dos valores de Q e H obtidos experimentalmente. Esta relação é importante porque, uma vez que o parâmetro ε_{ls} é calculado, utilizando a equação Eq. 8 é possível calcular a carga necessária para crescer filmes com certo H definido, como veremos mais em detalhe na seção 3.2.5.

2.6 Técnicas de caracterização e detalhes experimentais

2.6.1 Perfilometria de contato

Para as medidas da espessura dos filmes utilizou-se um perfilômetro de contato Dektak XT da Bruker, como mostrado na Figura 19(a). O funcionamento deste tipo de equipamento baseia-se no contato da superfície da amostra com a ponta do perfilômetro, a qual pode fazer

uma varredura numa determinada direção. A ponta exerce uma força normal à superfície da amostra, que varia entre 10 – 120 mN. Figura 19(b) mostra o instante no qual um perfil é obtido fazendo uma varredura da ponta do perfilômetro na direção diametral da amostra. Em nosso caso utilizou-se uma ponta com raio de curvatura de 2 μm , com uma força aplicada pela ponta na amostra de 10 mN e distância percorrida pela ponta de 10 mm, para abranger o filme completo.

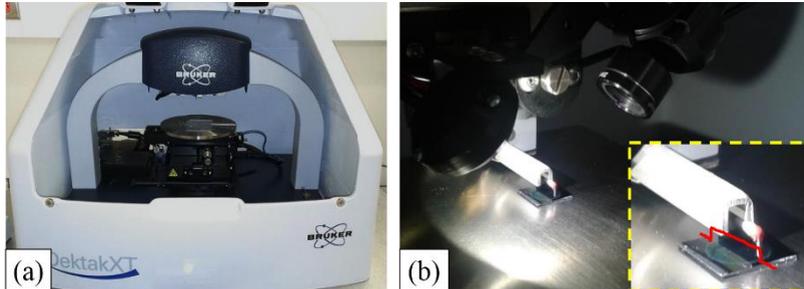


Figura 19 (a) Perfilômetro Dektak XT da Bruker utilizado nas medidas da espessura dos filmes. (b) Fotografia durante a obtenção de um perfil. A inserção mostra uma visão mais de perto da ponta do perfilômetro sobre o filme, e é representado um perfil (linha vermelha) obtido com uma varredura na direção diametral do filme.

2.6.2 Difração de Raios X (DRX)

Raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 e 100 \AA , da ordem da distância interatômica de uma rede cristalina. Devido a isso, uma rede cristalina pode ser utilizada como uma rede de difração tridimensional de raios X, e os padrões de interferência obtidos fornecem informação importante do material cristalino, como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária, parâmetro de rede, entre outras.

A Figura 20 mostra uma representação geral de dois planos interatômicos (hkl) de um cristal. Os planos cristalinos estão formados por átomos discretos, separados por regiões de menor densidade eletrônica, ordenados periodicamente. Argumentos de interferência de ondas permitem obter uma equação que relaciona o comprimento de onda (λ) do raio X incidente, a distância entre os planos interatômicos (hkl) (d_{hkl}) e o correspondente ângulo de espalhamento (θ_{hkl}). Essa equação é conhecida como a lei de Bragg [115], e é dada por:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad \text{Eq. 9}$$

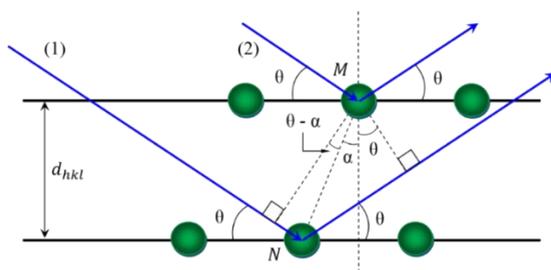


Figura 20 Representação geral dos planos cristalinos, na qual os átomos de planos consecutivos não estão exatamente um acima do outro.

Difratogramas de raios X são tipicamente obtidos utilizando a geometria Bragg – Brentano, a qual é esquematicamente representada na Figura 21. Nesta configuração o ângulo incidente ω é definido pela direção do feixe primário e pela projeção desta na superfície da amostra, e o ângulo de difração 2θ é definida pela direção do feixe primário e a posição do detector. Se verifica também que $\omega = \theta$ e o vetor de difração $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é sempre normal à superfície da amostra.

A Figura 22 mostra o difratômetro de raios X PANalytical X'PERT utilizado em nossa experiência. Os difratogramas foram obtidos com radiação de comprimento de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA } Cu K\alpha_1$. Os dados foram coletados numa faixa de $2\theta = 30 - 95^\circ$ para os filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e NiO, devido ao fato que nesse intervalo aparecem os principais picos correspondentes a difratogramas de pó obtidos da literatura [8], [14]. Foram realizadas cinco varreduras para cada amostra, com uma taxa de varredura de $0.6^\circ/\text{min}$, que resulta em aproximadamente 9 horas de medida para cada amostra.

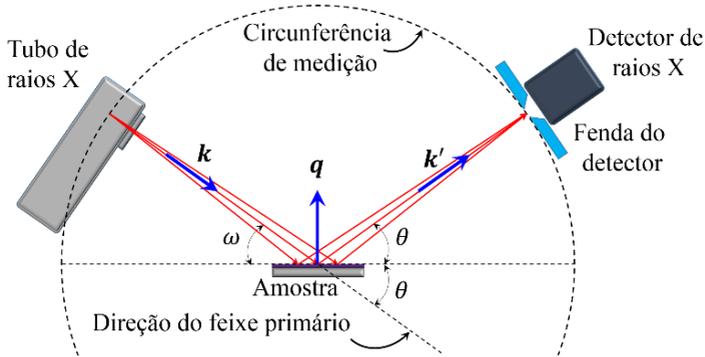


Figura 21 Representação esquemática da geometria Bragg – Brentano, também conhecida como $\theta - 2\theta$ porque $\omega = \theta$.

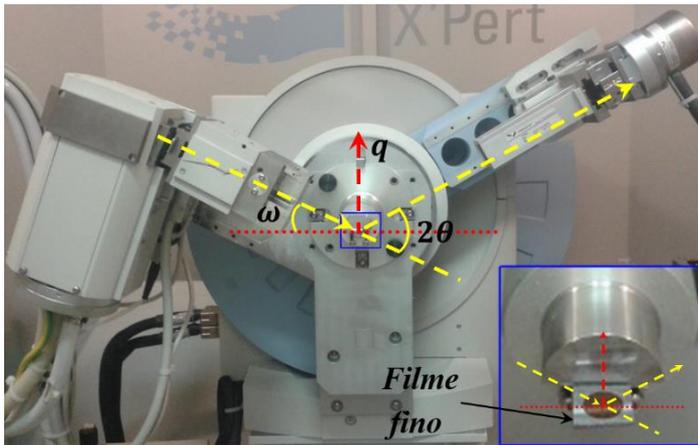


Figura 22 Representação da geometria Bragg-Brentano num difratômetro de raios X, PANalytical X'PERT do LDRX - UFSC. A inserção mostra uma ampliação da parte central do difratômetro (onde é colocada a amostra) na qual são representados os feixes incidente (\searrow), espalhado (\nearrow) e o vetor de difração (\uparrow).

2.6.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais utilizadas de identificação e caracterização estrutural de materiais. Baseia-se na detecção da luz espalhada por uma amostra sobre a qual incide um feixe de luz monocromática. O resultado é um espectro com picos de diferentes intensidades, cada um dos quais estão associados a fótons inelasticamente espalhados com uma determinada frequência. O espalhamento Raman em cristais pode ser visto como espalhamento inelástico de um fóton, produzindo a criação ou aniquilação de um (primeira ordem) ou mais fônons (ordem superior) com conservação de momentum linear. A posição dos picos no espectro Raman está associada à massa atômica, força de ligação e distância interatômica, enquanto a intensidade dos picos está associada com mudanças na polarizabilidade do modo Raman ativo devido a transferência de cargas entre átomos/ moléculas.

As vantagens que apresenta esta técnica são principalmente: sensibilidade a diversas estruturas moleculares, facilidade de uso, ampla disponibilidade, rápida aquisição da medida, pouca ou nenhuma preparação de amostras, não destrutiva. A Figura 23 mostra uma representação esquemática de um espectrômetro Raman, conhecido também como μ -Raman. Neste tipo de espectrômetro o feixe de um laser com comprimento de onda λ_0 é direcionado mediante um sistema de espelhos (E), semi-espelhos (S-E) e lentes convergentes (L1 e L2). Alguns tipos de equipamentos costumam utilizar um sistema de guia de onda baseado em fibras óticas. A lente L1 tem uma dupla função, já que focaliza o feixe numa região pequena da amostra (área $< 10 \mu\text{m}^2$) e por sua vez coleta a radiação espalhada. A radiação espalhada é direcionada para o espectrômetro para ser analisada, mas previamente passa por um filtro (F) que deixa passar unicamente o sinal correspondente ao espalhamento inelástico e bloqueia à radiação com $\lambda = \lambda_0$. O sinal processado no espectrômetro e medido no detector (D) e a aquisição dos dados é feita no computador (PC) que controla o espectrômetro.

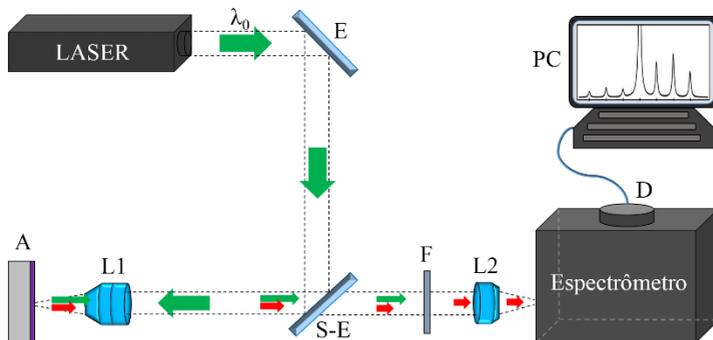


Figura 23 Diagrama esquemático de um μ -Raman convencional. As setas menores (maiores) indicam menor (maior) intensidade da luz produzida pelo laser ou pelo espalhamento inelástico na amostra.

Para a obtenção dos espectros Raman das nossas amostras foi utilizado um espectrômetro Raman modelo Alpha 300R da Witec, o qual é mostrado na Figura 24. Trabalhou-se à temperatura ambiente na configuração retroespalhamento utilizando uma lente objetiva de 50x. A linha de 532 nm de um laser Nd:YAG foi utilizada para a excitação. O feixe de laser incidente foi focado na superfície das amostras com um tamanho de ponto $< 5 \mu\text{m}$ e uma potência em torno de 1 mW para evitar modificações estruturais por aquecimento local.

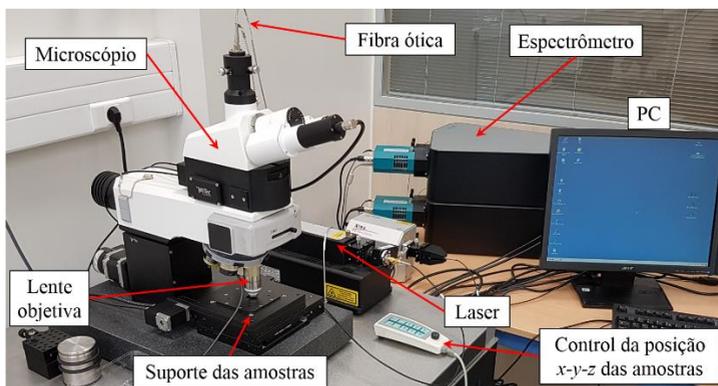


Figura 24 Fotografia do espectrômetro Raman utilizado. Este espectrômetro se encontra nas instalações do INL em Braga-Portugal.

2.6.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

XPS é uma técnica de análise de superfície baseada no efeito fotoelétrico, desenvolvido por Kai Siegbahn em 1956 [116]. Permite identificar quantitativamente todos os elementos químicos na superfície da amostra (profundidade < 10 nm, equivalente a ~20 camadas atômicas) assim como suas concentrações relativas e estados de oxidação. Esta técnica é realizada em ultra alto vácuo, tipicamente em pressões na ordem de 10^{-9} Torr, devido à contaminação superficial que ocorre pela presença de gases residuais, como por exemplo CO. A uma pressão de 10^{-6} Torr, uma monocamada completa de elementos do gás residual seria formada em apenas 3 segundos, enquanto que a 10^{-8} Torr levaria cerca de 1 hora [117].

Dois tipos de fontes primárias de raios X são usualmente utilizadas, Al-K α e Mg-K α , que correspondem à linha K α de emissão de raios X característicos gerados numa lâmina de alumínio (Al) ou magnésio (Mg) por um feixe de elétrons acelerados. O feixe de raios X é direcionado à superfície do sólido em estudo produzindo a excitação de elétrons de estados ocupados para níveis acima do nível de vácuo dentro do sólido. Posteriormente os elétrons difundem através da rede cristalina até chegar na superfície para finalmente escapar com energia cinética diferente de zero. Esses elétrons ejetados passam por uma ótica eletrônica (lente eletrônica cilíndrica) e logo ingressam ao analisador de energia hemisférico para finalmente serem contados num detector. O analisador de energia é formado na verdade por duas superfícies semiesféricas metálicas, as quais estão submetidas a um potencial elétrico.

A conservação da energia no processo descrito anteriormente pode ser representada pela equação

$$h\nu = E_K + E_L + \phi \quad \text{Eq. 10}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_K é a energia cinética medido pelo analisador, E_L a energia de ligação do nível excitado e ϕ é a energia necessária para colocar um elétron da energia de Fermi para o nível de vácuo. A Figura 25 mostra uma representação esquemática da técnica. Podem também ser observados os espectros para um intervalo amplo de energia (inspeção) para quatro elementos puros (Rh, Ag, Ir, Pt), nos quais podem ser vistos os picos cujas posições correspondem às energias de ligação dos elétrons ejetados do material. As intensidades

desses picos são proporcionais às densidades de estados correspondentes a cada energia de ligação [118].

Em nosso estudo, as medidas de XPS foram realizadas com dois equipamentos. Um destes foi o ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (UFF, RJ) e o outro foi o SPECS PHOIBOS 100/150 (CBPF, RJ). Os dois contam com uma fonte de raios X monocromático de Al K α com energia de 1486,6 eV. O espectrômetro ESCALAB 250Xi permite trabalhar com um tamanho de spot bem menor (~650 μ m de diâmetro), porém a relação sinal – ruído é maior. No caso do SPECS PHOIBOS, o tamanho do spot é maior (entre 0,5 e 5,0 mm de diâmetro), que pode não ser conveniente para amostras muito pequenas. Em ambos os casos, a pressão dentro da câmara de análise foi mantida em aproximadamente 1×10^{-9} mbar.

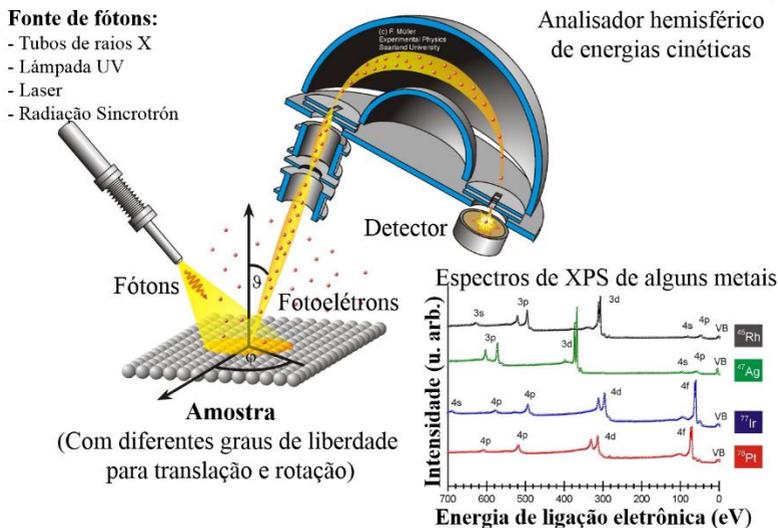


Figura 25 Representação esquemática da interação dos raios X com os elétrons da superfície de uma amostra. Espectros de inspeção são mostrados para alguns materiais. (Imagem adaptada da referência [118]).

A Figura 26 mostra uma fotografia do espectrômetro SPECS PHOIBOS, na qual pode-se distinguir algumas partes importantes, como o analisador hemisférico (1), saída das lentes eletrônicas e entrada ao analisador (2), detector eletrônico multicanal (3), fonte de raios X (4), a

pré-câmara (5) e a câmara de ultra alto vácuo (UHV) (6), manipulador manual de translação e rotação do porta amostras dentro da câmara de UHV (7) e um manipulador magnético para transladar as amostras da pré-câmara para a câmara de UHV, e vice-versa (8). A inserção mostra uma visão do interior da câmara de UHV, onde pode se apreciar o porta amostras, a saída do canhão de raios X, entrada às lentes eletrônicas, entre outras componentes.

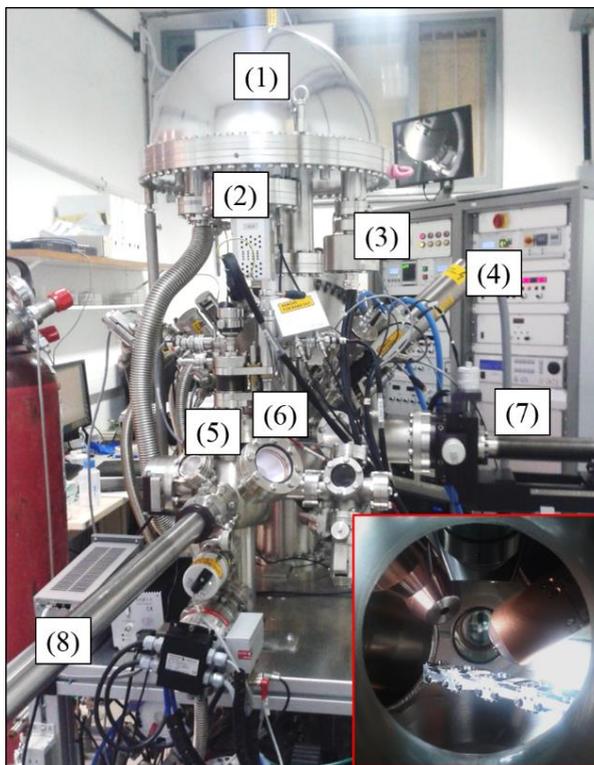


Figura 26 Equipamento de XPS modelo SPECS PHOIBOS 100/150 utilizado em nossas experiências. Este equipamento encontra-se instalado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) em Rio de Janeiro - Brasil. A inserção mostra uma visão do interior da câmara onde pode-se observar o porta amostras, detector e a saída da fonte de raios X.

2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Morfologia e composição

Os microscópios eletrônicos surgiram como uma necessidade, devido à limitada resolução dos microscópios óticos pelo comprimento de onda da luz visível. Graças à proposta do comportamento dual das partículas de Louis de Broglie em 1925 [119], foi possível associar um comprimento de onda λ a um elétron acelerado, abrindo assim a possibilidade de pensar num microscópio baseado em feixe de elétrons.

Dependendo da sua energia, um elétron pode apresentar um comprimento de onda associado com valores comparáveis às dimensões atômicas, aproximadamente 3Å, com o qual é possível obter resolução de três ordens de grandeza maior do que com um microscópio ótico. Os microscópios atuais são capazes de produzir imagens com magnificação de até 1000000 vezes e com uma resolução espacial de 0,8 nm em 30kV (Manual de usuário do Nova NanoSEM 650).

A estrutura de um MEV tradicional é basicamente composta por uma torre vertical, como mostrada na Figura 27(a), na qual pode-se distinguir três partes principais:

- 1) Canhão de elétrons, cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Os elétrons são produzidos termoionicamente por filamentos de W e LaB₆, ou por efeito de emissão de campo aplicando altas tensões num cristal de W. A Figura 27(b) mostra esses três tipos de filamentos.
- 2) Sistema de lentes, formada por duas lentes magnéticas condensadoras (para colimar o feixe de elétrons primários o máximo possível) e uma objetiva (para reduzir aberrações esféricas).
- 3) Unidade de varredura, constituída basicamente por quatro bobinas de varredura e o detector, controlados simultaneamente pelo circuito de varredura para processar os dados e formar a imagem.

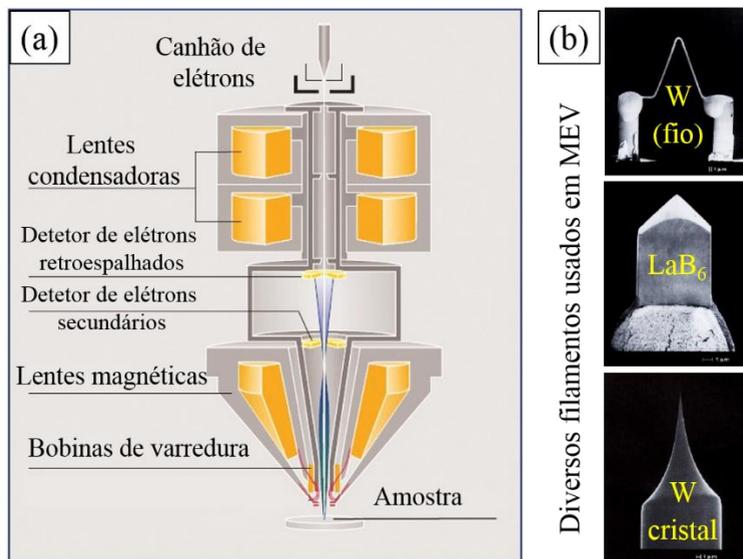


Figura 27 (a) Representação esquemática da torre de um MEV típico na qual pode-se observar os principais componentes (imagem adaptada da referência [120]). (b) Filamentos para produção de elétrons por emissão termiônica (W e LaB₆) e por emissão de campo (W).

Esta técnica apresenta variantes devido às diferentes partículas emitidas pela superfície ao interagir com o feixe de elétrons primário, tais como elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, luz visível, raios X contínuos (Bremsstrahlung) e característicos. Os elétrons secundários são geralmente mais utilizados para análise da morfologia superficial e os raios X característicos para a identificação de elementos na amostra.

Amostras com baixa condutividade elétrica, como é o caso dos filmes de β -Ni(OH)₂ e NiO, devido a efeitos de carregamento elétrico podem apresentar certas dificuldades para obter imagens com boa resolução. Para resolver esse problema, os filmes foram previamente revestidos por pulverização catódica com uma camada fina de ouro (~15 nm) antes da análise. Esse valor da espessura foi escolhida de forma que a camada de ouro seja suficientemente espessa para que a intensidade de elétrons secundários emitidos forneça um bom contraste mas sem produzir distorções da morfologia superficial. Um MEV equipado com uma fonte de emissão de campo modelo JEOL-JSM-6701F, operada em 5,0 kV foi utilizado para a aquisição das imagens e para obter os

espectros de raios X por dispersão de energia (EDS) para análise química dos filmes. Este microscópio se encontra nas instalações do laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Uma fotografia deste equipamento é mostrada na Figura 28.



Figura 28 Fotografia do MEV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME – UFSC). Esse microscópio está equipado com um sistema de emissão de campo.

Alguns microscópios eletrônicos de varredura possuem um sistema para reduzir efeitos de carregamento das amostras sem precisar do recobrimento da amostra com uma camada metálica, como é o caso do MEV modelo Nova NanoSEM 650, da FEI, o qual é mostrado na Figura 29. Este microscópio foi utilizado para obter imagens de um grupo de amostras de β -Ni(OH)₂ e NiO nas instalações do INL, Braga – Portugal. Este equipamento vem com um sistema avançado de varredura (FEI SmartSCAN) de cada linha que forma a imagem final, que consiste numa varredura entrelaçada (varredura de linhas não adjacentes, para dar maior tempo para cada linha descarregar) conjuntamente com uma correção do deslocamento das linhas (caso o descarregamento de cada linha não tenha sido 100% eficiente).



Figura 29 Foto do MEV modelo Nova NanoSEM 650 do INL, Braga Portugal.

2.6.6 MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados (MEV-FIF)

Para o estudo da nanoestrutura interna dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ utilizou-se um microscópio de feixe duplo, que é basicamente um MEV acoplado com uma fonte de íons focalizados (MEV-FIF). A Figura 30 mostra uma fotografia do equipamento utilizado, modelo Helios NanoLab 450S da FEI Company. Este equipamento se encontra nas instalações do INL, Braga - Portugal. Os dados adquiridos com este

equipamento permite realizar uma reconstrução 3D da nanoestrutura dos filmes a partir da análise de imagens obtidas por um processo de segmentação em série.



Figura 30 Fotografia do MEV-FIF do INL, modelo Helios NanoLab 450S da FEI Company. Este equipamento foi utilizado para a obtenção dos dados de segmentação em série da nanoestrutura dos filmes de β -Ni(OH)₂.

O procedimento para a obtenção da sequência de imagens é mostrado na Figura 31. Inicialmente, mediante um feixe de íons de Pt é depositada uma camada retangular de Pt de $\sim 3\mu\text{m}$ de espessura sobre o filme, como apresentada na Figura 31(a). O objetivo da camada de Pt é proteger a região do filme que será analisada e permitir fazer um melhor corte das fatias com o feixe de íons de Ga, evitando assim destruir a nanoestrutura porosa do filme. Na sequência, um feixe de íons de Ga é utilizado para abrir uma trincheira na estrutura iniciando a borda da camada de Pt, como mostrado na Figura 31(b), para permitir ao MEV enxergar a seção transversal do filme e obter as imagens de microscopia eletrônica. Uma representação esquemática deste sistema resultante é mostrada na Figura 31(c). Pode-se apreciar que o feixe de íons é em

todo momento perpendicular à superfície do filme para assim conseguir fazer os cortes de cada fatia. As imagens MEV são obtidas com uma inclinação, por esse motivo as imagens deveriam ser corrigidas dividindo por um fator $\text{sen}(52^\circ)$ na direção do eixo z. No entanto, esta correção não é necessária se o objetivo destas imagens são unicamente o cálculo da porosidade da nanoestrutura do material em estudo.

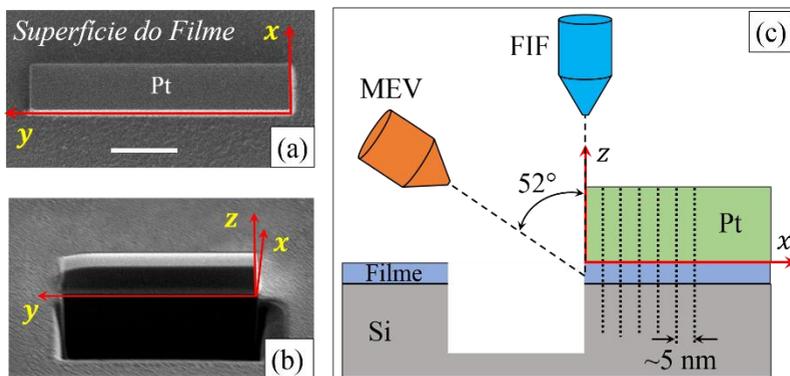


Figura 31 (a) Imagem MEV - vista de topo mostrando a camada protetora de Pt depositada sobre a superfície do filme de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. A barra de escala corresponde a $5\mu\text{m}$. (b) Imagem MEV após de abrir uma trincheira com o feixe de íons. (c) Geometria MEV-FIF (não em escala) utilizada durante o processo de corte e visualização. As linhas pontilhadas verticais indicam a divisão entre fatias adjacentes.

3. Resultados e Discussões

3.1 Síntese de filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiO

3.1.1 Voltametria cíclica e eletrodeposição potencioestática

Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos como descrita na seção 2.3. A fonte de luz foi uma lâmpada fluorescente comercial de 20 W. A escolha da lâmpada foi principalmente porque só se precisava de uma fonte de luz suficientemente energética para gerar pares elétron-buraco na superfície do silício (ET), isto é, luz visível. A intensidade da luz incidente no ET foi controlada com a distância entre

lâmpada e ET, a qual foi mantida sempre constante a uma distância aproximada de 5 cm.

Voltamogramas com potenciais entre -3,0 e 0,0 V (vs. SCE) foram obtidos (não mostrados aqui), nos quais observaram-se altos valores de corrente correspondentes a precipitação eletroquímica de níquel e geração de $H_{2(g)}$, reações que não são de interesse para o crescimento de $Ni(OH)_2$. A Figura 32(a) mostra os voltamogramas obtidos num intervalo do potencial aplicado desde 0,0 até 3,0 V (vs. SCE) para taxas de varredura de 10, 20 e 40 mV/s e para as duas soluções eletrolíticas preparadas. Pode-se observar que o pico de oxidação dos íons de níquel ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e^-$) para a menor taxa de varredura (10 mV/s) se encontra próximo a 2,0 V vs. (SCE). Quando a taxa de varredura é aumentada, o pico de oxidação desloca-se para potenciais maiores o qual é um comportamento típico de processos irreversíveis. As correntes medidas no caso da solução com $C = 0,75$ M são maiores com respeito à solução com $C = 0,50$ M, isso é um comportamento esperado já que a corrente depende diretamente da concentração de íons [121].

A posição do pico de oxidação faz supor que no caso de eletrodeposição potenciostática, o potencial que fornecerá maior corrente I , ou carga Q , para uma deposição mais rápida, seria em torno de 2,0 V (vs. SCE). Para verificar esse fato, realizou-se várias eletrodeposições potenciostáticas, para potenciais desde 0,2 até 2,0V (vs. SCE), utilizando as soluções com $C = 0,50$ e $0,75$ M em temperaturas $T = 10$ e 20 °C. O tempo de deposição para todos os casos foi o mesmo, $t = 300$ s. A Figura 32(b) mostra a carga total Q , calculada integrando os respectivos transientes (a serem apresentados na próxima seção) para cada potencial de deposição, na qual pode-se ver que para valores entre 1,8 – 2,0 V (vs. SCE) a carga Q , é efetivamente máxima.

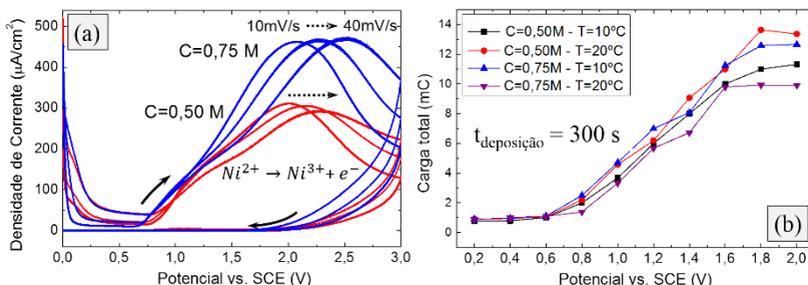


Figura 32 (a) Curvas de voltametria cíclica com taxas de varredura de 10, 20 e 40 mV/s, utilizando as soluções com $C = 0,50$ e $0,75$ M numa célula eletrolítica de três eletrodos em $T = 20$ °C. (b) Estudo da carga total Q obtidas por eletrodeposição potenciostática em potenciais desde 0,2 – 2,0 V (vs. SCE) durante $t = 300$ s, utilizando as soluções eletrolíticas com $C = 0,50$ e $0,75$ M em temperaturas $T = 10$ e 20 °C.

3.1.2 Crescimento de filmes de $Ni(OH)_2$: Eletrodeposição anódica potenciostática assistida por luz

A partir dos resultados de voltametria cíclica e o estudo da evolução da carga total Q com o potencial aplicado, escolheu-se o potencial de 2,0 V (vs. SCE) para o crescimento dos filmes de $Ni(OH)_2$. Transientes típicas do processo de eletrodeposição para concentração $C = 0,50$ M ($C = 0,75$ M) são mostrados na Figura 33(a) (Figura 33(b)) para as temperaturas $T=10$ e 20 °C. As densidades de corrente positivas indicam que o processo é anódico. Para as duas concentrações é observado que nos estágios iniciais a corrente é constante e depende da temperatura. O primeiro pico da densidade de corrente depende pouco da concentração de íons Ni^{2+} e ocorre mais cedo para 20 °C do que para 10 °C, em aproximadamente 9 e 28 s, respectivamente. Um segundo pico muito amplo é também observado em ~ 135 e ~ 440 s para as condições $C = 0,50$ M / $T = 20$ °C e $C = 0,50$ M / $T = 10$ °C, respectivamente e em ~ 80 e ~ 330 s para as condições $C = 0,75$ M / $T = 20$ °C e $C = 0,75$ M / $T = 10$ °C, respectivamente. Depois disso, para todos os casos a densidade de corrente diminui e tende a um estado estacionário para $t > 1000$ minutos.

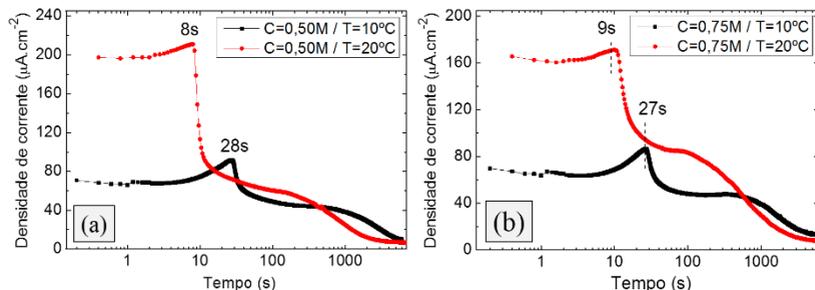


Figura 33 Transientes de densidade de corrente potenciostática obtidos utilizando as soluções com concentrações $C = 0,50$ M (a) e $C = 0,75$ M (b) em temperaturas $T = 10$ e 20 °C. Foi utilizada uma escala logarítmica para o tempo para facilitar a visualização dos picos de nucleação.

Picos de correntes múltiplos em transientes foram observados em diferentes sistemas eletroquímicos [122], [123]. Um dos mecanismos possíveis, como proposto por Abyaneh et al. [124], é que o primeiro pico no transiente pode estar associado a uma nucleação bidimensional e o segundo a uma nucleação tridimensional e crescimento cristalino seguido pela sobreposição de centros de crescimento. Essa ideia é reforçada por imagens de MEV de amostras preparadas em momentos próximos ao segundo pico de corrente, nas quais observou-se que ocorre a coalescência dos grãos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como mostrado na Figura 34. Uma contribuição na corrente eletroquímica devido aos processos de oxidação e passivação do Si no estágio inicial da eletrodeposição também não é descartada.

São também mostrados quatro transientes para o caso $C = 0,75$ M e $T = 20$ °C com tempos de deposição diferentes e com o eixo do tempo em escala decimal na Figura 35. Fotografias de filmes de diferentes espessuras são mostradas com a correspondente transiente e valor de carga total. O filme de menor (maior) carga total possui uma espessura de 82 nm (241 nm) e a coloração azul (laranja) que apresenta é devido à interferência óptica de primeira ordem da radiação de comprimento de onda ~ 420 nm (~ 680 nm).

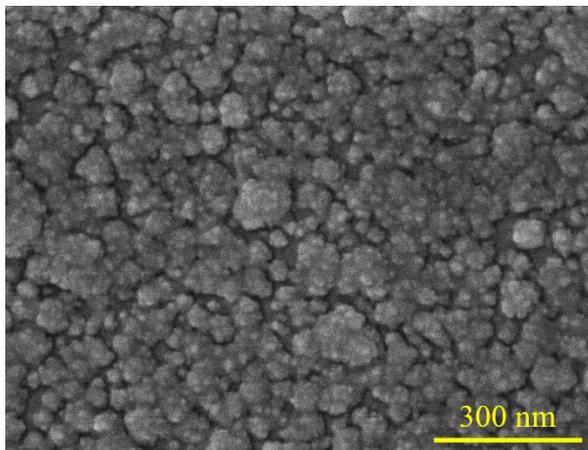


Figura 34 Imagem de MEV de um filme eletrodepositado com $C = 0,75$ M / $T = 20^{\circ}\text{C}$, para um tempo de eletrodeposição perto do segundo pico de corrente ($t \sim 80$ s).

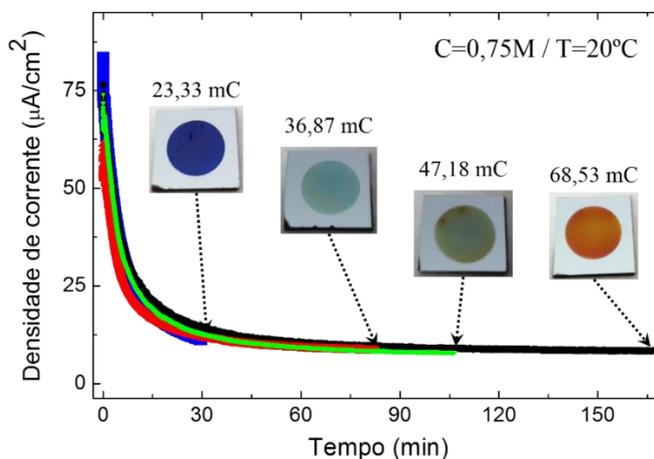


Figura 35 Transientes de correntes dos filmes eletrodepositados a partir do eletrólito com $C = 0,75$ M. São também mostradas fotografias dos filmes correspondente a cada transiente.

3.1.3 Obtenção de filmes de NiO: Tratamento térmico de filmes de β -Ni(OH)₂

Filmes de NiO foram obtidos a partir do tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂. O tratamento térmico produz a liberação de moléculas de água da estrutura interna do β -Ni(OH)₂ seguindo a reação química (R.q. 5). Em nossa experiência foram utilizadas três temperaturas de tratamento térmico, $T_0 = 400, 600$ e 800 °C. Fotografias de quatro filmes com espessuras diferentes antes (Figura 36(a)) e depois (Figura 36(b)) do tratamento térmico com $T_0 = 400$ °C são mostradas. A mudança de cor observada nos filmes é uma primeira evidência da mudança de fase produzida pelo tratamento térmico. Nas subseqüentes seções será também analisada a dependência da espessura e morfologia superficial com a temperatura do tratamento térmico.

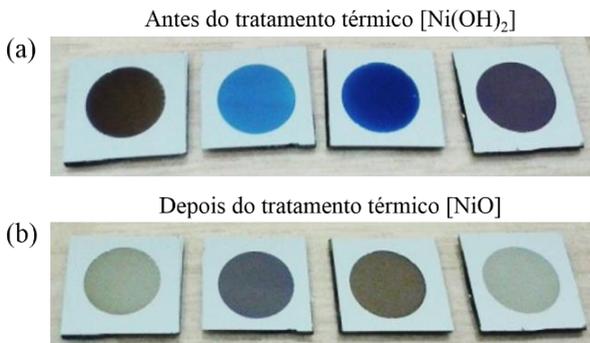


Figura 36 Filmes finos de diferentes espessuras, antes do tratamento térmico (a) e seus correspondentes depois do tratamento térmico com $T_0 = 400$ °C (b).

3.2 Caracterizações dos filmes de β -Ni(OH)₂

Todos os filmes aqui caracterizados correspondem à fase β -Ni(OH)₂, isto é, depois da conversão da fase α - para a fase β -Ni(OH)₂ por envelhecimento ambiental de no mínimo 10 dias após à eletrodeposição. Doravante, a fim de facilitar a nomenclatura das amostras, a convenção da tabela 1 será utilizada, por exemplo, a amostra C50/T10 corresponde a um filme de β -Ni(OH)₂ obtido utilizando a

solução eletrolítica com concentração $C = 0,50 \text{ M}$ de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e temperatura $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Da mesma forma para os outros três casos.

Tabela 1. Nomenclatura dos filmes $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ em termos de C e T .

$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$C = 0.50 \text{ M}$	C50/T10	C50/T15	C50/T20	C50/T25
$C = 0.75 \text{ M}$	C75/T10	C75/T15	C75/T20	C75/T25

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os filmes imediatamente depois de serem eletrodepositados apresentam uma cor escura. Com o decorrer dos dias os filmes experimentam uma mudança na coloração, cor de escura para clara, que depois de aproximadamente dez dias estabiliza. A cor final depende da espessura do filme por efeitos de interferência ótica. Esse processo foi monitorado por difração de raios X em incidência rasante com ângulo de incidência $\omega = 2^\circ$, e os resultados são mostrados na Figura 37. Como pode-se observar, os difratogramas dos filmes imediatamente depois de serem depositados apresentam picos em 21 , 34 , 37 e 61° , os quais são atribuídos aos planos (002), (110), (111) e (301) da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, respectivamente [125]. É também observado um largo pico em $2\theta \sim 85^\circ$, que provavelmente corresponde a grãos amorfos de Ni(OH)_2 .

Os difratogramas de ângulo rasante quatro dias depois da eletrodeposição apresentam características intermediárias entre a fase α - e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, o que evidência uma progressiva mudança e estabilização dos filmes para uma fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ via envelhecimento em ambiente (temperatura $\sim 25^\circ\text{C}$ e umidade $\sim 70\%$). Uma diminuição da intensidade do pico largo é também observado, o qual indica um rearranjo da fase amorfa quando as moléculas intercalantes deixam a estrutura da fase α . Além disso, o pico (111) atribuído à fase α é agora menos intenso e ligeiramente deslocado, enquanto o pico (002) não está mais presente no difratograma. Os picos (110) e (301) experimentaram também deslocamentos para $33,6$ e $59,7^\circ$ e são agora atribuídos aos planos (100) e (110) da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

O difratograma de ângulo rasante dez dias depois da deposição evidencia que o filme finalmente estabilizou numa fase cristalina e pode-se observar somente picos em $33,5$ e $59,6^\circ$, os quais são atribuídos aos planos (100) e (110) da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [8]. O pico intenso em $\sim 56^\circ$ que aparece em todos os difratogramas corresponde ao substrato de

silício. Portanto, todos os resultados experimentais apresentados serão para a fase estável do filme, β -Ni(OH)₂.

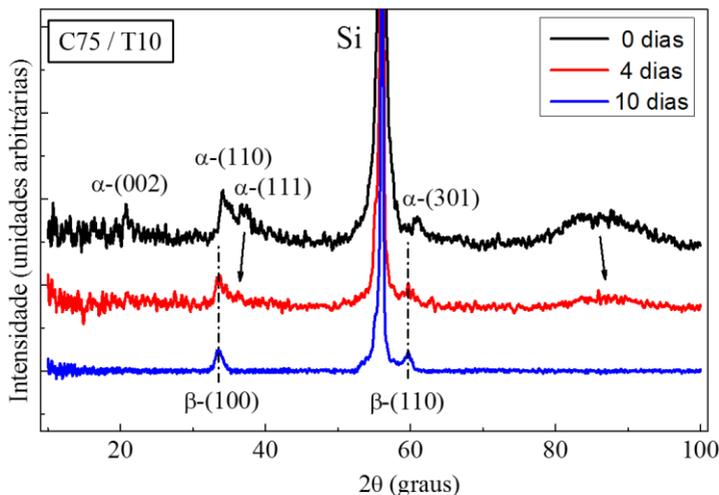


Figura 37 Difratogramas de incidência rasante ($\omega = 2^\circ$) para o filme C75/T10 zero dias (como depositado), quatro dias e dez dias após a eletrodeposição.

Difratogramas de raios X dos filmes na configuração Bragg-Brentano foram também obtidos e são mostrados na Figura 38(a). São observados unicamente picos correspondente à fase β -Ni(OH)₂ e ao substrato de silício. A comparação dos picos (100) e (110) medidos em relação à referência [8] indica que as estruturas dos filmes de β -Ni(OH)₂ apresentam estresse compressivo de $\sim 0,8\%$ nas duas direções de crescimento [100] e [110]. Adicionalmente, pode-se também obter as porcentagens de grãos do filme que crescem nas direções [100] e [110]. Estes valores são obtidos através da normalização das intensidades dos picos medidos em relação com as intensidades da referência [8] e utilizando o procedimento descrito na referência [126]. É calculado para as quatro amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20 que $\sim 49\%$ do filme cresce na direção [100] e $\sim 51\%$ na direção [110].

Devido a que nenhum dos dois picos observados esteja associado a uma família de planos com o terceiro índice de Miller não nulo, não foi possível obter o parâmetro de rede c da estrutura cristalina. Esse fato

permite representar a orientação da célula unitária da fase depositada com o eixo “c” paralelo em todo momento à superfície do substrato, como mostrado nas Figura 38(b, c).

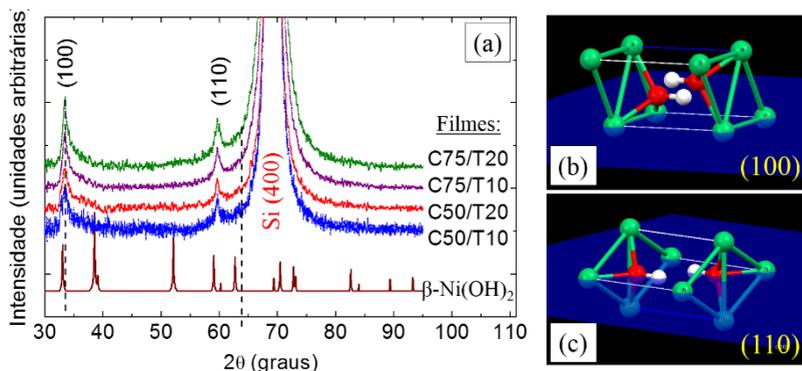


Figura 38 (a) Padrões de difração de raios X em modo Bragg-Brentano obtidos para os filmes finos de β -Ni(OH)₂ (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20). É também apresentado o padrão de difração de pó para β -Ni(OH)₂ retirados da referência [8]. Orientação da célula unitária de β -Ni(OH)₂ correspondente a cada pico do difratograma, na qual cada plano cristalográfico (100) (b) e (110) (c) é paralelo à superfície do substrato.

3.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 39 mostra os espectros Raman para os filmes finos de β -Ni(OH)₂ (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20). Embora os três picos correspondentes aos modos normais das ligações Ni-O (ν_{NiO}) deveriam aparecer entre 300 – 500 cm⁻¹ [9], em nossos experimentos não foi possível observar estes modos vibracionais. O motivo é a presença do substrato de silício que apresenta um sinal bem mais intenso neste mesmo intervalo. Na Figura 39 é mostrada parte do espectro do silício entre 850 e 1200 cm⁻¹. Entre 1200 e 1500 cm⁻¹ é observado um sinal que não é característico da amostra, possivelmente devido a vibrações de estiramento de ânions (nitratos e/ou carbonatos) adsorvidos na superfície do filme [127], [128].

Pode-se também observar na região de vibrações de estiramento da hidroxila (ν_{OH}), aproximadamente em 3600 cm⁻¹, a presença de dois picos. O primeiro em 3593 cm⁻¹ corresponde às vibrações de

estiramento dos íons OH^- na parte volumétrica da amostra (ν_{Volume}), e o segundo em 3649 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento dos íons OH^- na superfície e que é associado a defeitos estruturais, como desordem e/ou vacâncias [3], [129]. A presença desses dois picos confirma que o material que constitui os filmes eletrodepositados corresponde efetivamente à fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [129].

Uma análise mais detalhada do sinal correspondente às vibrações de estiramento da hidroxila permite obter a deconvolução, considerando funções Gaussianas e Lorentzianas, em três picos, como mostrado na Figura 40 para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. Um pico em 3647 cm^{-1} (curva com símbolos “+”) o qual corresponde ao estiramento dos grupos OH^- da superfície do cristalito ($\nu_{\text{Superfície}}$), ou seja, primeira camada de íons OH^- [10], [130]. Este pico não foi previsto pelo modelo proposto por Mitra [131] para uma fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ bem cristalizada, por esse motivo é também associado com defeitos estruturais, os quais afetam ligeiramente a frequência de vibração da hidroxila.

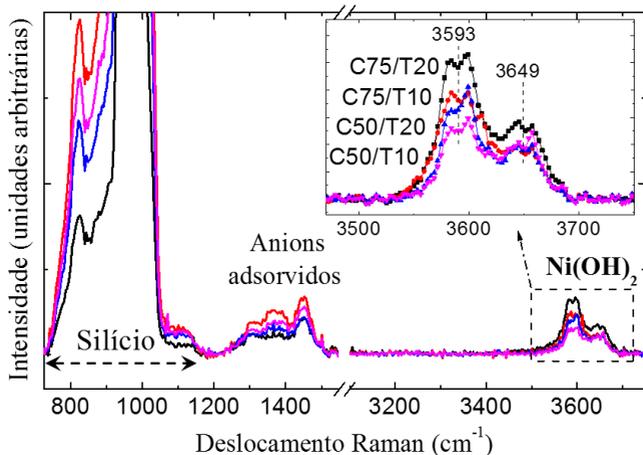


Figura 39 Espectros Raman dos filmes de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. A banda por volta de 3600 cm^{-1} corresponde ao modo A_{1g} correspondente às vibrações de estiramento da hidroxila (ν_{OH}).

O Segundo pico por volta de 3600 cm^{-1} (curvas com símbolos “ Δ ”) corresponde aos modos vibracionais intermediários entre ν_{Volume} e $\nu_{\text{Superfície}}$, o qual é relacionado aos íons OH^- na segunda camada perto à superfície do cristalito [130]. Esses modos vibracionais em 3647 e

3600 cm^{-1} são mais significativos em morfologias que apresentam poros ou rachaduras, ou em geral, maior área efetiva, como será mostrada mais na frente nas imagens de MEV (Figura 44). O terceiro pico em 3582 cm^{-1} (curvas com símbolos “□”) corresponde inequivocamente ao estiramento dos íons OH^- no volume da amostra (ν_{Volume}), isto é, aos modos vibracionais A_{1g} [3], [10], [129]–[131].

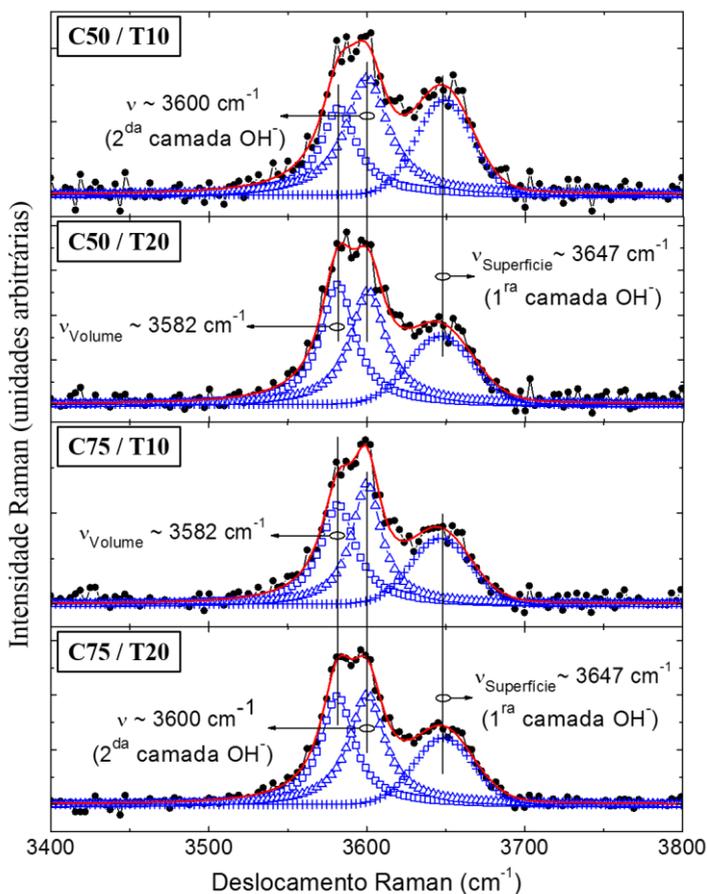


Figura 40 Deconvolução do espectro Raman na região de vibração da hidroxila para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. Os pontos “●” correspondem aos dados experimentais. As curvas com símbolos “□”, “Δ” e “+” correspondem à deconvolução dos espectros e a linha contínua vermelha é a soma destas três contribuições.

3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

As amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20 foram também analisadas por XPS utilizando um espectrômetro modelo ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific, com uma energia de passagem de 100 eV (25 eV) e passo de energia de 1,0 eV (0,05 eV) para os espectros de inspeção (espectros de alta resolução). As amostras foram mantidas presas no porta amostras mediante fita dupla face de cobre. Na calibração dos espectros considerou-se como referência a posição do pico C 1s em 284,6 eV [132]. A Figura 41(a) mostra os espectros de inspeção para as amostras C75/T10 e C75/T20, nas quais pode-se observar que os únicos elementos detectados foram Ni, O (elementos na amostra) e C (contaminação na superfície).

Para uma caracterização mais completa, os espectros de alta resolução de O 1s e Ni 2p foram também obtidos. A Figura 41(b) mostra os espectros da banda O 1s para as amostras C75/T10 e C75/T20, os quais foram obtidos antes e depois de um processo de decapagem da superfície (*sputtering*, 215 segundos com energia de 500 eV), realizado com o objetivo de remover possíveis contaminantes adsorvidos na superfície. Pode-se observar que o *sputtering* gerou a aparição de um sinal em ~529,5 eV, o qual é atribuído ao oxigênio contido numa fase de NiO, o que é esperado após esse tipo de processo em β -Ni(OH)₂ [133].

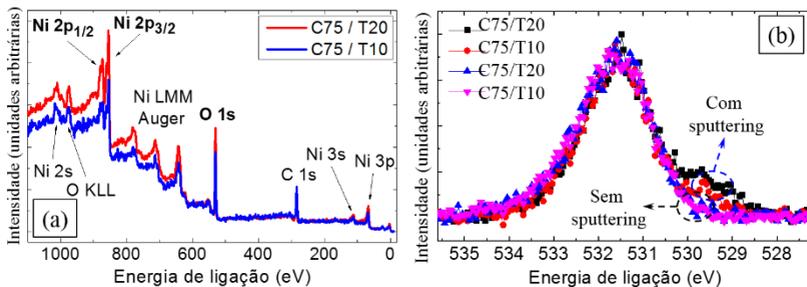


Figura 41 (a) Curvas de XPS de inspeção das amostras C75/T10 e C75/T20. (b) Curvas de XPS de alta resolução da banda O 1s das amostras C75/T10 e C75/T20 antes e depois da limpeza da superfície por *sputtering*.

A deconvolução dos espectros O 1s das amostras antes do *sputtering* apresentam dois picos principais e são mostrados na Figura 42(a, b). O primeiro pico em 532,7 eV (FWHM $\sim 2,2 - 2,4$ eV), é atribuído a vários possíveis adsorvatos, assim como CO, O₂, H₂O, OH⁻ [134]–[138]. O segundo pico em 531,5 eV (FWHM $\sim 1,7$ eV) compreende ~ 75 % da área total do pico O1s, e corresponde ao oxigênio presente na fase β -Ni(OH)₂ [139]. Por outra parte, a deconvolução dos espectros O 1s das amostras depois do *sputtering* apresentam três picos e são mostrados na Figura 42(c, d). O primeiro e segundo pico em 532,7 eV (FWHM $\sim 1,7 - 1,8$ eV) e em 531,5 eV (FWHM $\sim 1,6$ eV), respectivamente, são os mesmos achados na deconvolução dos espectros das amostras sem *sputtering*. As suas intensidades representam entre $\sim 14 - 16$ % da intensidade total para o primeiro pico e $\sim 70 - 75$ % para o segundo pico. O terceiro pico em 529,6 eV (FWHM $\sim 1,1 - 1,5$ eV) corresponde à fase NiO gerado após o processo de *sputtering* [135]. Esse pico compreende entre 8-16% da área total do pico O1s, e essa porcentagem é muito sensível à quantidade de argônio bombardeado e à superfície específica da amostra. Nota-se que a intensidade dos picos associados aos adsorvatos diminui com o processo de *sputtering*, indicando que as moléculas adsorvidas foram parcialmente removidas.

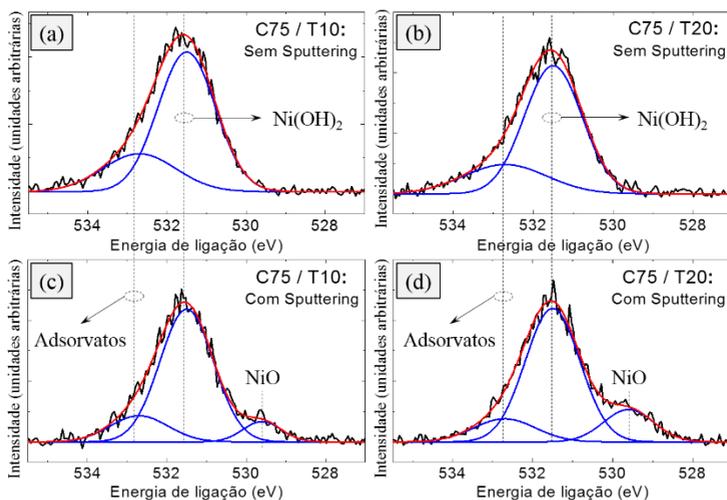


Figura 42 Deconvolução mediante curvas gaussianas das curvas de XPS de alta resolução da banda O 1s para as amostras C75/T10 e C75/T20, antes [(a) e (b)] e depois [(c) e (d)] da limpeza por *sputtering*.

A Figura 43(a,b) mostra os espectros de alta resolução para a banda Ni 2p, na qual pode-se observar dois picos em 856,2 e 873,7 eV, correspondentes ao duplete Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, respectivamente, com uma separação de energia de ligação de ~17,5 eV, a qual é típica de β-Ni(OH)₂ [50]. Os ombros em 861,6 e 879,9 eV são associados aos satélites de Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, respectivamente. A deconvolução do espectro Ni 2p_{3/2} mostra dois picos em 853,7 e 856,2 eV, correspondentes a Ni contido em NiO e Ni(OH)₂, respectivamente [49], [50], [140]. É importante notar que o pico correspondente ao NiO é mais intenso para T=20°C (amostra C75/T20) com respeito a T=10°C (amostra C75/T10), em concordância com os picos do NiO nos espectros da banda O 1s da Figura 42(c, d).

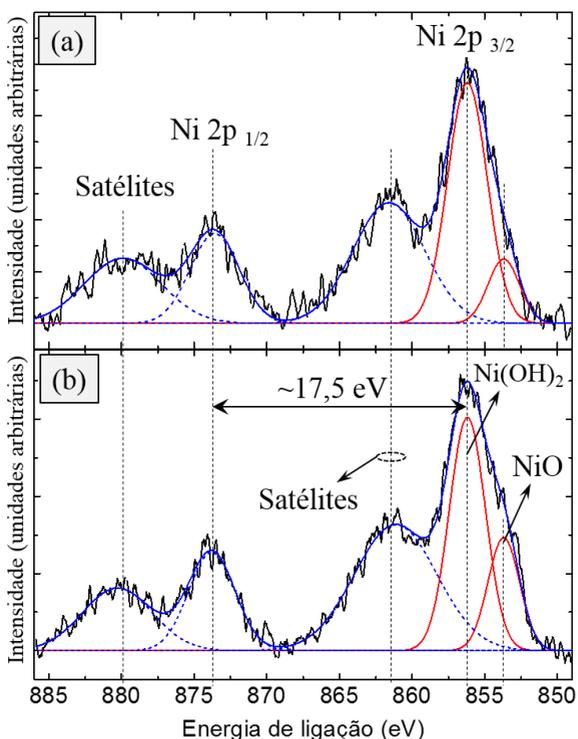


Figura 43 Espectros de alta resolução da banda Ni 2p para as amostras C75/T10 (a) e C75/T20 (b) de β-Ni(OH)₂ obtidos após a limpeza por *sputtering*.

3.2.4 Imagens de MEV

A morfologia superficial dos filmes de β -Ni(OH)₂ foi analisada por MEV, utilizando um microscópio eletrônico modelo JEOL-JSM-6701F, equipado com um sistema de emissão de campo. A Figura 44 mostra as correspondentes imagens para os filmes finos obtidos com as soluções com concentração de eletrólitos $C = 0,50$ M [(a) – (d)] e $C = 0,75$ M [(e) – (h)] em temperaturas $T = 10, 15, 20$ e 25°C , respectivamente. O primeiro ponto que chama a atenção é a diferença abrupta na morfologia dos filmes em $T = 10^\circ\text{C}$, que apresentam algumas rachaduras e são claramente menos porosos com respeito aos de maior temperatura, para ambos os eletrólitos ($C = 0,50$ e $0,75$ M). Os filmes para temperaturas $T=15, 20$ e 25°C apresentam uma estrutura tipo uma rede suave altamente nanoporosa.

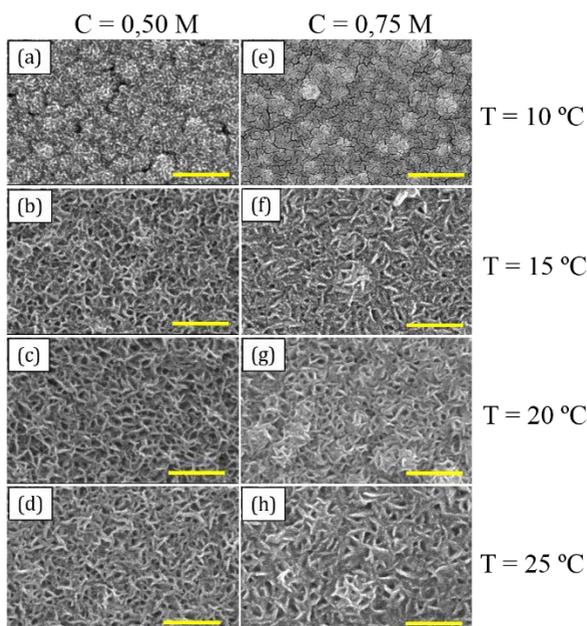


Figura 44 Imagens de MEV para as amostras de β -Ni(OH)₂. As imagens (a) - (d) [(e) - (h)] correspondem aos filmes finos obtidos utilizando a solução com $C = 0,50$ M [$C = 0,75$ M] e com $T = 10, 15, 20$ e 25°C , respectivamente. Os filmes foram recobertos com ~ 15 nm de Au para melhorar o contraste das imagens. (Barra de escala = 300 nm).

Aparentemente os filmes obtidos com a solução com $C = 0,50 \text{ M}$ são mais porosos em relação aos obtidos com a solução $C = 0,75 \text{ M}$, para as quatro temperaturas de trabalho, mas esta porosidade será verificada de forma quantitativa na seção 3.2.5.3.

3.2.5 Estimativa de ε para os filmes de Ni(OH)_2

3.2.5.1 Relação entre p e ε para os filmes de Ni(OH)_2

A equação Eq. 8 mostra a dependência entre p , ε com a espessura do filme H , carga total Q e parâmetros adicionais. O cálculo do parâmetro $\varepsilon_{l,s}$ permite uma calibração da razão H vs. Q , para um dado valor de S , para posteriormente crescer filmes com espessuras desejadas, além de fornecer um resultado quantitativo da dependência de p com ε para cada condição de eletrodeposição. Nesta seção determinou-se o parâmetro $\varepsilon_{l,s}$ para os oito casos a seguir: Filmes eletrodepositados utilizando as duas soluções eletrolíticas ($C = 0,50 \text{ M}$ e $0,75 \text{ M}$), cada uma delas em temperaturas de $T = 10, 15, 20$ e 25°C .

Substituindo na equação Eq. 8 as constantes conhecidas e os correspondentes valores dos parâmetros para o presente caso: $n = 1$, $F = 96485,336 \text{ C/mol}$ [141], $\rho = \rho_{\text{volume}} = 3,946 \text{ g/cm}^3$ [8], $M = M_{\text{Ni(OH)}_2} = 92,708 \text{ g/mol}$, $S = 0,53 \text{ cm}^2$, temos então:

$$\varepsilon_{l,s} = 0,22 \left(\frac{H}{Q} \right) = \frac{\varepsilon}{1-p} \quad \text{Eq. 11}$$

A área do filme fino foi calculada levando em conta a Figura 45(a), na qual determinou-se que o diâmetro da superfície circular do filme é $D = 0,82 \text{ cm}$. Na Figura 45(b) são mostrados quatro filmes, os quais são visualmente muito uniformes além de apresentar excelente aderência ao substrato. Estes filmes foram obtidos com diferentes valores de carga total $Q = 10, 20, 30$ e 40 mC e espessuras $H = 23, 46, 69$ e 92 nm , respectivamente. Os filmes de 10 e 20 mC são muito finos para produzir interferência de luz visível, e apresentam uma cor cinzenta, ligeiramente mais escura para o filme de 20 mC . O filme com 30 mC (40 mC) possui uma espessura apropriada para produzir interferência construtiva de luz com comprimento de onda $\sim 400 \text{ nm}$ ($\sim 450 \text{ nm}$), e é por isso que apresenta cor roxo (azul).

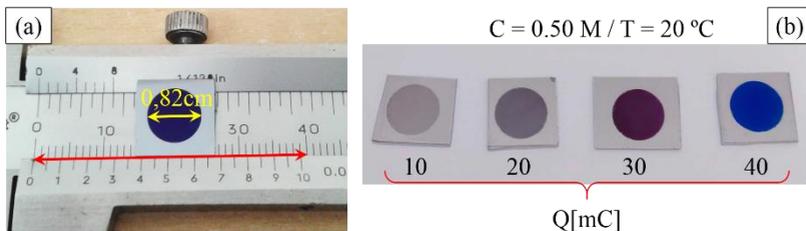


Figura 45 (a) Determinação do diâmetro da superfície do filme fino. (b) Filmes finos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ de diferentes espessuras. Os respectivos valores de carga total Q são indicados em mC.

3.2.5.2 Espessura (H), limite superior da eficiência faradaica (ϵ_{IS}) e razão H/Q

As espessuras H dos filmes de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ foram medidas por perfilometria de contato. A Figura 46 mostra os perfis obtidos para filmes eletrodepositados com a mesma carga total $Q = 20$ mC, para diferentes concentração de eletrólitos e temperatura da solução eletrolítica. Nesta figura é possível notar que para a mesma concentração de eletrólitos ($C = 0,50$ ou $0,75$ M) a espessura aumenta com a temperatura da solução, evidenciando desta forma a dependência de p e ϵ com T . Da mesma maneira, comparando os perfis para uma determinada temperatura ($T=10, 15, 20$ ou 25 °C), pode-se observar que a espessura maior corresponde ao filme eletrodepositado com a maior concentração de Ni^{2+} , então, é evidente que p e ϵ dependem também de C .

Com o objetivo de calcular ϵ_{IS} para cada condição de C e T , filmes com espessuras entre 50 e 400 nm foram eletrodepositados. Os valores ϵ_{IS} foram obtidos substituindo a espessura H e a correspondente carga total Q dos filmes na equação Eq. 11. Para os cálculos considerou-se entre 14 e 24 amostras para cada condição de C e T , o que permitiu determinar também o desvio padrão de ϵ_{IS} , isto é, $\epsilon_{IS} = \bar{\epsilon}_{IS} \pm \Delta\bar{\epsilon}_{IS}$. Os resultados encontrados são plotados na Figura 47. A conclusão imediata é que o parâmetro ϵ_{IS} , e portanto a razão H/Q , é maior quanto maior é a concentração e a temperatura da solução eletrolítica. Pode-se também observar que em todas as condições testadas, ϵ_{IS} é sempre inferior a 90%, portanto, sempre teremos processos faradaicos indesejados ocorrendo conjuntamente com as reações eletroquímicas responsáveis pela deposição de Ni(OH)_2 .

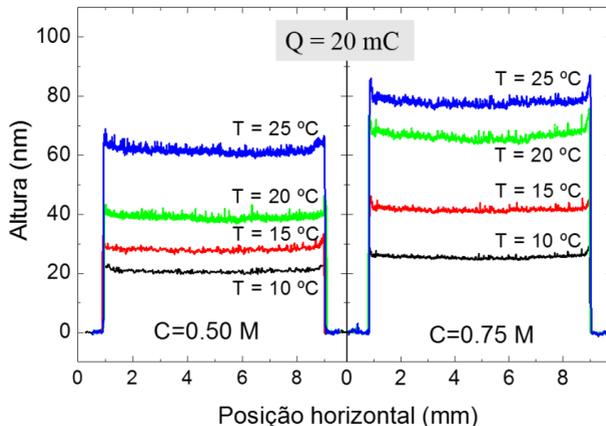


Figura 46 Perfis obtidos para filmes com a mesma carga total $Q = 20 \text{ mC}$, utilizando as soluções com $C = 0,50$ e $0,75 \text{ M}$ em temperaturas $T = 10, 15, 20$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

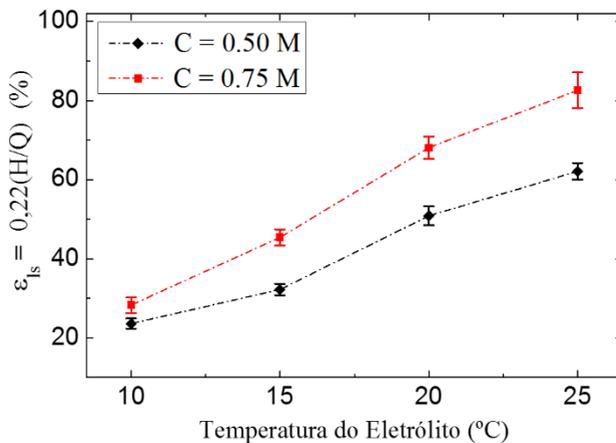


Figura 47 Dependência do parâmetro ϵ_{ls} com a temperatura e a concentração da solução.

Considerando novamente a equação Eq. 11 e devido ao fato que $\epsilon_{ls} = \bar{\epsilon}_{ls} \pm \Delta\bar{\epsilon}_{ls}$, é possível expressar a espessura como uma dependência da carga total Q na forma $H_{(Q)} = \bar{H}_{(Q)} \pm \Delta\bar{H}_{(Q)}$, onde:

$$\bar{H} = (\bar{\varepsilon}_{ls}/0,22)Q \quad \text{Eq. 12}$$

$$\Delta\bar{H} = (\Delta\bar{\varepsilon}_{ls}/0,22)Q \quad \text{Eq. 13}$$

O desvio padrão da carga foi considerado nula, $\Delta Q = 0$, isto devido a que precisão do potenciostato – galvanostato é muito maior do que o perfilômetro. Pode-se também notar da equação Eq. 13 que o desvio padrão da espessura aumenta rapidamente com a carga total, isto é, filmes mais espessos possuem maior incerteza na espessura medida. Uma representação gráfica de $H_{(Q)} = \bar{H}_{(Q)} \pm \Delta\bar{H}_{(Q)}$ é mostrada na Figura 48 para cada condição de C e T , a qual consiste de uma região cinzenta limitada por duas retas. Os símbolos “■” e “●” dentro destas regiões correspondem aos valores experimentais de $H_{(Q)}$. Pode-se apreciar claramente que para filmes com $Q < 50\text{mC}$ os pontos no gráfico estão menos dispersos, o que indica que a espessura para os filmes mais finos possui uma melhor reprodutibilidade.

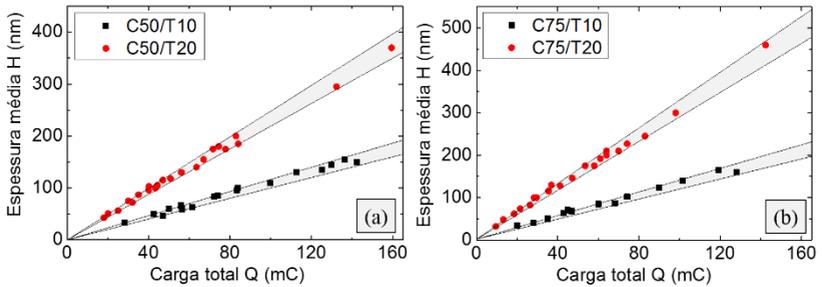


Figura 48 Relação $H_{(Q)} = \bar{H}_{(Q)} \pm \Delta\bar{H}_{(Q)}$ representada pelas regiões cinzentas para os filmes A e B (a) e para os filmes C e D (b). Os pontos dentro de cada região são os dados experimentais correspondentes para cada caso.

A equação Eq. 11 pode ser também expressada na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ls}(1 - p) \quad \text{Eq. 14}$$

notamos que, devido ao fato que os valores de $\varepsilon_{ls} = \bar{\varepsilon}_{ls} \pm \Delta\bar{\varepsilon}_{ls}$ são plenamente conhecidos para cada condição de C e T , então, determinando os correspondentes valores da porosidade dos filmes será possível determinar também a eficiência ε para cada condição de C e T .

3.2.5.3 Cálculo de p dos filmes por MEV-FIF

Com o objetivo de obter informação quantitativa da porosidade dos filmes de β -Ni(OH)₂, um processo de seccionamento em série dos filmes foi realizado por MEV-FIF. As imagens obtidas neste processo foram processadas por um software de segmentação de volume, Seg3D, para posteriormente fazer uma reconstrução 3D da nanoestrutura dos filmes.

Na Figura 49 é mostrado esquematicamente o processo de reconstrução 3D de um filme crescido com $C = 0,75$ M e $T = 10$ °C. A Figura 49(a) mostra uma imagem MEV da secção transversal, correspondente a uma fatia do filme. Nesta imagem pode-se diferenciar três regiões, o substrato de silício (Si), o filme nanoporoso de β -Ni(OH)₂ e a camada de platina (Pt), a qual foi depositado por um feixe de íons na superfície superior da amostra. Para cada amostra foram obtidas as imagens MEV de 70 fatias, as quais são digitalmente alinhadas para finalmente extrair só a parte da estrutura nanoporosa.

A Figura 49(b) mostra as partes extraídas da imagem MEV de cada fatia, nas quais são identificadas as partes material (vermelho) e vazia (amarelo) mediante a criação de máscaras, para finalmente serem empilhadas na mesma sequência que foram obtidas. Para definir as máscaras foram aplicados principalmente dois filtros: *Gaussian Blur* (distância = 2 pixels) e *Intensity Correction* (ordem polinomial = 4, sensibilidade da borda = 0,5). Finalmente a parte clara e escura da imagem foi dividida com ajuda da ferramenta *Threshold* para identificar a parte material e vazia, identificando os mínimos da distribuição em escala de cinza como limite de cada região. O resultado de empilhar as 70 fatias (cada uma de elas com espessura ~5 nm) gera um paralelepípedo com base de $1,00 \times 0,35 \mu\text{m}^2$ e altura igual à espessura do filme, como mostrado na Figura 49(c).

O software utilizado, além de calcular o volume de cada região, permite também mostrar cada região em 3D por separado. Desta forma, na Figura 49(d) é mostrada unicamente a parte do volume correspondente aos poros. Nota-se que os poros possuem formas irregulares e distribuídas em toda a extensão do filme. Finalmente, o valor da porosidade de cada filme de β -Ni(OH)₂ é calculada a partir da razão entre os volumes da parte material e vazia.

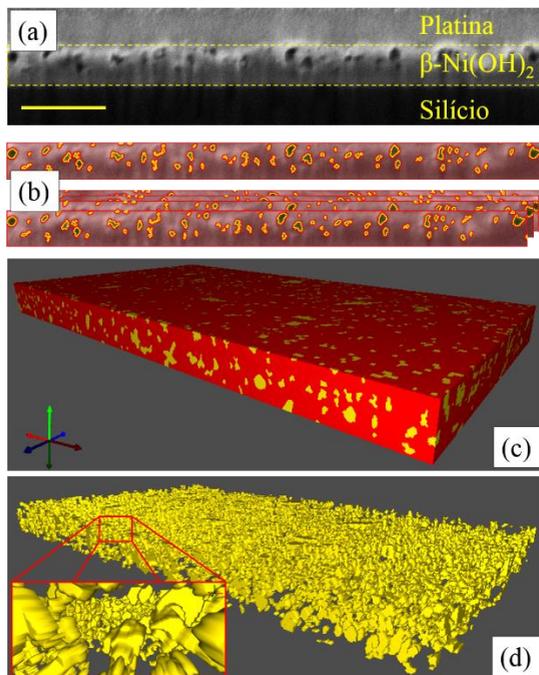


Figura 49 Reconstrução 3D da nanoestrutura porosa do filme C75 / T10. (a) Imagem MEV de uma fatia de um filme de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (Barra de escala = 200 nm). (b) Identificação das partes material e vazia do filme e empilhamento das fatias. (c) Volume reconstruído, onde a região vermelha (amarela) corresponde à parte material (vazia) do filme. (d) Representação 3D da estrutura nanoporosa completa.

O processo completo de reconstrução 3D da nanoestrutura porosa de cada amostra, implica obter um número relativamente grande de imagens MEV das fatias do filme, além do tratamento computacional para cada imagem. Os dois processos são muito demorados, por esse motivo, este tratamento foi desenvolvido só para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. Os valores de porosidade p calculados são plotados na Figura 50. Pode-se apreciar que os valores de p obtidos estão compreendidos entre 9 e 18 % para as quatro amostras. É também evidente que os maiores valores de p são obtidos para maiores valores de C e T .

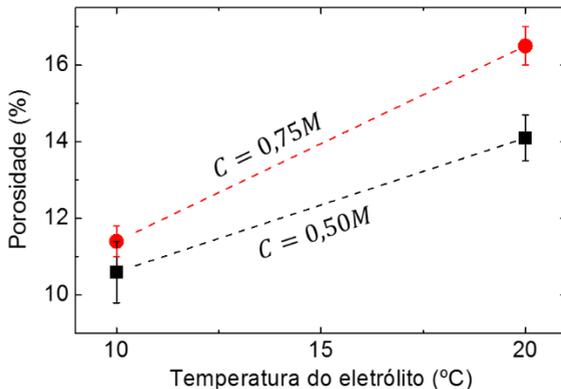


Figura 50 Valores de porosidade obtidos a partir da reconstrução 3D para cada filme C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20.

3.2.5.4 Cálculo de ϵ para cada condição de eletrodeposição

Os valores experimentais de ϵ_{ls} e p (Figura 47 e Figura 50) conjuntamente com a equação Eq. 14, foram utilizados para calcular os correspondentes valores da eficiência faradaica (ϵ) para cada amostra (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20). Os valores obtidos são mostrados na Figura 51. Pode-se observar que ϵ também aumenta com C e T . Isto é provavelmente devido a que com o incremento de C e T há uma maior concentração e mobilidade dos íons Ni^{2+} nas proximidades do eletrodo de trabalho, que causa um incremento da taxa de deposição de $\beta-Ni(OH)_2$ em comparação com os outros indesejáveis processos faradaicos.

É importante mencionar que para um sistema arbitrário, p e ϵ podem depender de forma diferente com C e T , devido a que esses parâmetros são sensíveis a vários outros fatores, como a natureza e composição do substrato, presença de outras substâncias na solução (surfactantes por exemplo), potencial e/ou corrente aplicada durante a eletrodeposição [142]–[148].

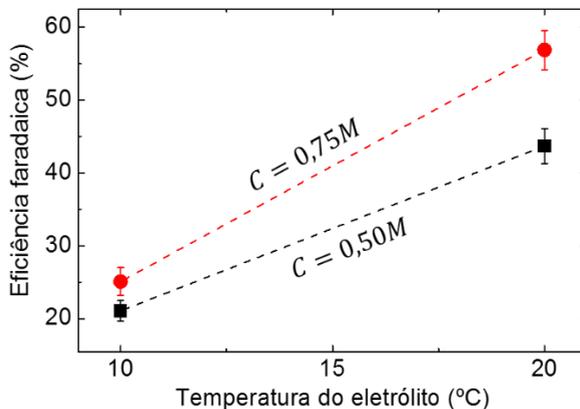
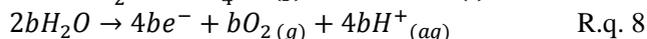
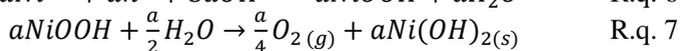


Figura 51 Valores de eficiência faradaica correspondentes aos processos de eletrodeposição das amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20.

3.2.5.5 Expressando ε em termos dos coeficientes estequiométricos das reações químicas red-ox relacionadas ao crescimento do filme

Conhecendo a eficiência faradaica ε , é possível ter uma descrição quantitativa da dinâmica de produção das moléculas de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ e $\text{O}_{2(g)}$ considerando as reações químicas que ocorrem no ET. A contribuição da passivação e oxidação da superfície de Si para a carga total não é considerada porque só ocorre no estágio inicial da deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [149]. As reações químicas que ocorrem no eletrodo de trabalho são as seguintes:



A reação química R.q. 6 mostra o processo de produção das moléculas de NiOOH , mediante a interação dos íons Ni^{2+} , OH^- e os buracos h^+ . Este processo é promovido pela aplicação de um potencial positivo, a qual produz a separação do par elétron-buraco criado durante a iluminação da superfície do ET. A R.q. 7 corresponde a um processo de auto-descarga espontânea do NiOOH que ocorre no potencial entre a posição de equilíbrio de NiOOH e a reação de evolução de oxigênio

[102], [103] levando assim à formação de Ni(OH)_2 . A reação R.q. 8 é o processo de decomposição das moléculas de água que libera moléculas de oxigênio [150], [151] e é a responsável pela geração de bolhas de $\text{O}_{2(g)}$ na superfície do ET e da diminuição da eficiência faradaica durante o crescimento dos filmes de Ni(OH)_2 .

Os coeficientes estequiométricos " a " e " b " representam o número de moles de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ eletrodepositados e o número de moles de $\text{O}_{2(g)}$ liberado pela oxidação das moléculas de água, respectivamente. De acordo com estas reações, a eficiência faradaica pode ser calculada dividindo o número de buracos " a " pelo número total de elétrons " $a + 4b$ " envolvidos na deposição de " a " moles de Ni(OH)_2 , resultando na equação:

$$\varepsilon = \frac{a}{a+4b} \quad \text{Eq. 15}$$

Além disso, a partir das reações R.q. 6, R.q. 7 e R.q. 8 sabemos que para cada " a " moles de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ eletrodepositados são liberados " $a/4 + b$ " moles de $\text{O}_{2(g)}$, então, da equação Eq. 15 é possível obter a razão (r) entre o número de moléculas de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ e $\text{O}_{2(g)}$ gerados durante o processo de eletrodeposição e é dada por:

$$r = \frac{\text{taxa de crescimento Ni(OH)}_2}{\text{taxa de liberação O}_2} = \frac{a}{a/4+b} = 4\varepsilon \quad \text{Eq. 16}$$

Portanto, a razão molar r é facilmente calculada a partir dos valores de ε . Na Figura 52 estão representados os valores r obtidos para cada amostra C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20, e as inserções são representações esquemáticas da taxa de crescimento de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ em relação à taxa de liberação de $\text{O}_{2(g)}$.

Para a amostra C75/T10 observa-se que $r = 1,00$, isto é, para cada 4,00 moléculas eletrodepositadas de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ são liberadas 4,00 moléculas de $\text{O}_{2(g)}$, das quais 1,00 molécula de $\text{O}_{2(g)}$ é gerada na formação de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ e 3,00 na oxidação das moléculas de água. No caso da amostra C75/T20 observa-se que $r = 2,25$, isto é, para cada 9,00 moléculas eletrodepositadas de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ são liberadas 4,00 moléculas de $\text{O}_{2(g)}$, das quais "2,25 moléculas" de $\text{O}_{2(g)}$ são geradas na formação de Ni(OH)_2 e "1,75 moléculas" na oxidação das moléculas de água. Portanto, o efeito de aumentar a temperatura da solução eletrolítica reduz de 0,75 ($= 3,00/4,00$) para 0,19 ($= 1,75/9,00$) o número de moléculas de $\text{O}_{2(g)}$, por cada molécula eletrodepositada de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$,

liberadas por efeito de oxidação das moléculas de água, sendo esta uma clara evidência de como a eficiência faradaica aumentou com a temperatura. Pode-se fazer uma análise semelhante para as amostras C50/T10 e C50/T20.

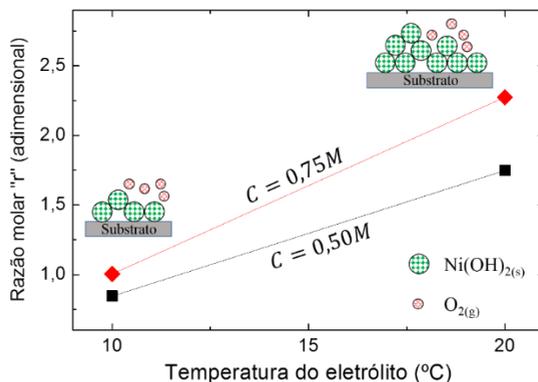


Figura 52 Gráfico da razão molar “*r*” para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. As bolinhas verdes (vermelhas) representam moléculas de Ni(OH)_{2(s)} (O_{2(g)}).

3.3 Caracterizações dos filmes de NiO

Neste estudo foram utilizados 4 filmes de β -Ni(OH)₂ (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20), os quais foram cortados em quatro partes. Uma parte não foi submetida a tratamento térmico, e as outras três partes foram submetidas a tratamento térmico com temperaturas $T_0 = 400, 600$ e 800 °C. A fim de facilitar a nomenclatura das amostras de NiO, a convenção da tabela 2 será utilizada, por exemplo, a amostra C50/T10_4 corresponde a um filme de NiO obtido submetendo o filme C50/T10 a tratamento térmico com $T_0 = 400$ °C.

Tabela 2. Nomenclatura dos filmes de NiO em termos dos filmes precursores de β -Ni(OH)₂ e a temperatura T_0 de tratamento térmico.

NiO	C50/T10	C50/T20	C75/T10	C75/T20
$T_0 = 400$ °C	C50/T10_4	C50/T20_4	C75/T10_4	C75/T20_4
$T_0 = 600$ °C	C50/T10_6	C50/T20_6	C75/T10_6	C75/T20_6
$T_0 = 800$ °C	C50/T10_8	C50/T20_8	C75/T10_8	C75/T20_8

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 53(a) mostra os difratogramas na geometria Bragg-Brentano dos filmes finos após o tratamento térmico com $T_0 = 800\text{ }^\circ\text{C}$, nos quais pode se observar unicamente três picos, correspondentes à rede cristalina cúbica simples da fase NiO. Esses picos estão associados aos planos cristalográficos (111), (200) e (220). Se comparamos esses difratogramas com os seus correspondentes prévios ao tratamento térmico (Figura 37) podemos perceber que os picos da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ desapareceram completamente, o que indica que o tratamento térmico produz uma completa transformação de fase de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ para NiO. Já que as posições dos picos praticamente coincidem com os picos do padrão de pó para o NiO da referência [14], podemos concluir que em relação a esta referência, a estrutura cristalina dos filmes de NiO é relaxada, sem estresse, e que o parâmetro de rede é $4,178\text{ \AA}$.

Na Figura 53(b) é mostrado parte dos difratogramas das amostras C75/T10_4, C75/T10_6 e C75/T10_8, correspondente aos picos mais intensos, planos cristalográficos (111) e (200), com o objetivo de comparar o efeito das diferentes temperaturas de tratamento térmico. Um ajuste com curvas Gaussianas foi realizado, e os correspondentes valores da largura a meia altura (FWHM: *Full Width at Half Maximum*) são plotados na inserção. Nota-se que a largura a meia altura diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, isto é, temperatura de tratamento térmico mais elevadas contribui à melhora da cristalinidade dos filmes de NiO.

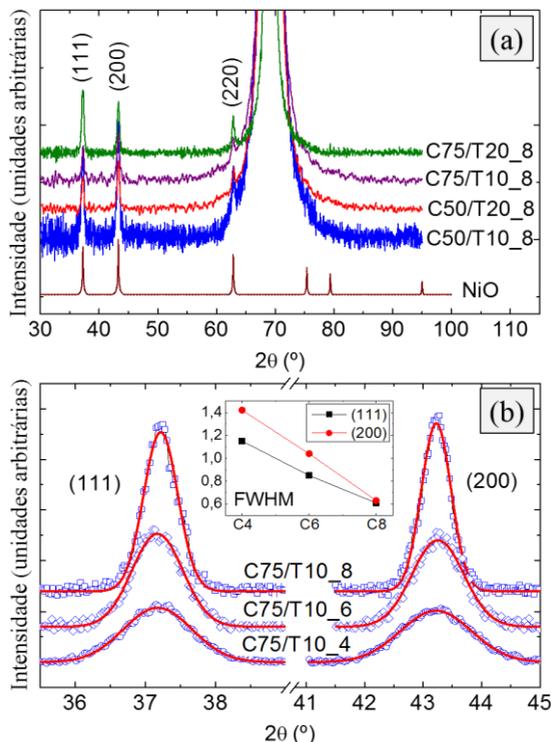


Figura 53 (a) Padrões de difração de raios X (geometria Bragg-Brentano) para os filmes finos de NiO (C50/T10_8, C50/T20_8, C75/T10_8 e C75/T20_8) e padrão de difração de pó para NiO retirados da referência [14]. (b) Difrátogramas parciais mostrando principalmente os picos correspondente aos planos (111) e (200) das amostras C75/T10_4, C75/T10_6 e C75/T10_8. A inserção mostra os valores da largura a meia altura (FWHM) de cada pico obtidos após ajuste com curvas Gaussianas.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos filmes de NiO (C50/T10_4, C50/T20_4, C75/T10_4 e C75/T20_4) são mostrados na Figura 54. São dois picos Raman esperados para filmes finos de NiO, entre $505 - 549 \text{ cm}^{-1}$ (modo longitudinal ótico de um fônon, 1LO) e em 1085 cm^{-1} (modo longitudinal ótico de dois fônons, 2LO) [152], [153]. Nestes espectros

não foi possível observar o pico 1LO devido a que o sinal Raman do substrato de silício é bem mais intenso nesta região. No entanto, o pico 2LO pode estar parcialmente sobreposto com o sinal do silício no largo pico que aparece em torno de 1100 cm^{-1} . Pode-se também observar que a intensidade do sinal entre 1200 e 1500 cm^{-1} , diminui consideravelmente se comparado com os espectros Raman das amostras precursoras de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (Figura 39). Esse sinal foi associado a diversos ânions adsorvidos na superfície da amostra [127], [128], e por efeito do tratamento térmico podem ter sido removidos parcialmente.

É possível notar que em relação aos espectros Raman das amostras precursoras (Figura 39), os picos correspondentes às frequências ν_{OH} em torno a 3600 cm^{-1} desaparecem completamente, reforçando a ideia de uma completa transformação de fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ para NiO, como previsto pelos difratogramas de raios X na Figura 53.

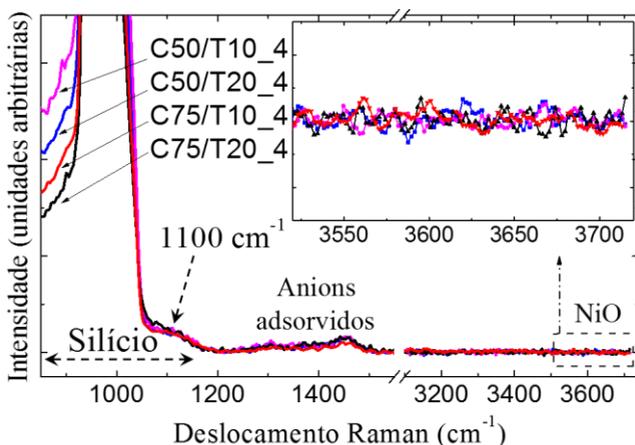


Figura 54 Espectros Raman para os filmes finos de NiO, os quais foram obtidos submetendo as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20 a tratamento térmico com $T_0 = 400^\circ\text{C}$.

3.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Foram obtidos espectros de XPS para os filmes de NiO obtidos mediante tratamento térmico das amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20. Espectros de alta resolução da banda O 1s foram obtidas utilizando um espectrômetro ESCALAB 250Xi, com passo de energia

de 0,05 eV e energia de passagem de 25 eV. Os espectros de inspeção e de alta resolução da banda Ni 2p foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo SPECS PHOIBOS 100/150, com energia de passagem de 15,5 eV. No caso do espectro de inspeção, o passo de energia foi de 0,5 eV, e para os espectros de alta resolução da banda Ni 2p foi de 0,02 eV. Todas as medidas foram obtidas após um processo de decapagem da superfície (por *sputtering*) para eliminar possíveis contaminantes adsorvidos. Todos os espectros foram calibrados considerando como referência a posição do pico C 1s em 284,6 eV [132]. A Figura 55 mostra os espectros de inspeção das amostras C50/T10_8, C50/T20_8, C75/T10_8 e C75/T20_8, nos quais foram detectados os elementos Ni, O (elementos na amostra), Si (substrato) e C (contaminação na superfície). O fato de ter detectado Si é devido a que nestas medidas, o feixe de raios X do espectrômetro SPECS PHOIBOS abrange uma área maior do que o tamanho das amostras.

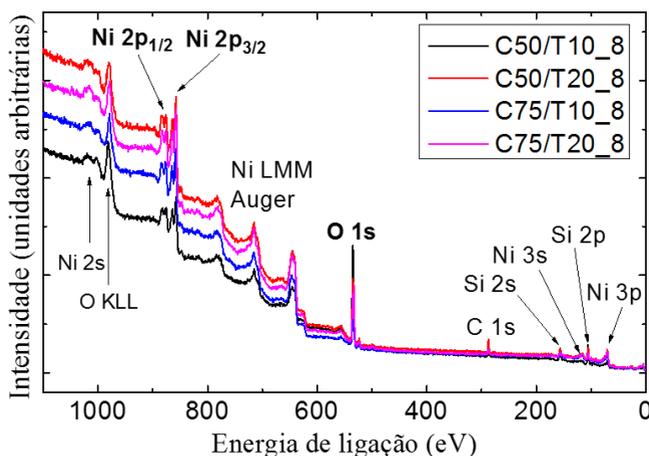


Figura 55 Espectros de inspeção de XPS dos filmes de NiO, os quais foram obtidos por tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂ com $T_0 = 800^\circ\text{C}$.

A Figura 56(a, b) mostra os espectros de alta resolução O 1s dos filmes de NiO (C75/T10_4 e C75/T20_4). A deconvolução do espectro O 1s mostra três picos. O primeiro em 529,5 eV (FWHM ~ 1,2 - 1,4 eV) corresponde ao oxigênio contido na fase NiO e compreende ~35 % da área total do pico O1s. O segundo pico aparece em torno a 531,4 eV (FWHM ~ 1,7 - 1,9 eV) e compreende ~52 % da área total do pico O1s,

e está associado ao oxigênio adsorvido na superfície do filme ou aos oxigênios adjacentes a defeitos estruturais do filme. Esses defeitos estruturais podem ser relacionados a vacâncias de níquel (V_{Ni}) geradas durante o processo de tratamento térmico ou relacionadas às vacâncias de oxigênio (V_O) geradas durante o processo de *sputtering*, afetando a energia de ligação entre os átomos de Ni e O [134], [135]. Este pico em 531,4 eV é relacionado com as propriedades electrocrômicas do filme de NiO, e usualmente compreende entre 40 e 80% da área total do pico O 1s [135]. O terceiro pico em 532,5 eV (FWHM $\sim 2,0 - 2,3$ eV), é atribuído a vários possíveis adsorvatos, assim como CO, O₂, H₂O, OH [134]–[138].

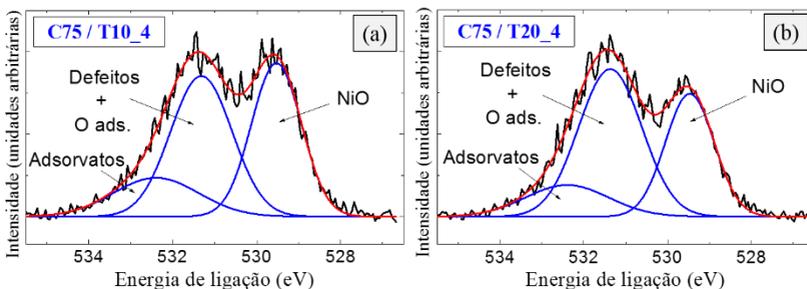


Figura 56 Espectros de alta resolução XPS da banda O 1s do filme C75/T10_4 (a) e C75/T20_4 (b).

A deconvolução do espectro de alta resolução da banda Ni $2p_{3/2}$ obtida para uma das amostras de NiO, amostra C50/T10_8, é mostrada na Figura 57. O pico em $\sim 852,2$ eV corresponde a níquel metálico (Ni^0) produzido possivelmente durante o tratamento térmico. Devido a que o bombardeamento da superfície com íons aumenta a razão Ni:O, esta fase metálica pode ter sido também gerada durante o processo de *sputtering* [134]. A identificação dos picos entre 855 - 858 eV é ainda controverso. Em alguns trabalhos experimentais encontrou-se que estes picos são altamente sensíveis a tratamento da superfície por bombardeamento de íons (*sputtering*), os quais geram defeitos pontuais na região irradiada que são usualmente interpretados como Ni^{3+} [154]–[156]. No entanto, McKay e Henrich mostraram claramente que o processo de *sputtering* da superfície gera deficiência de oxigênio na superfície exposta, e portanto se espera que a valência do Ni seja reduzida [134]. A presença de defeitos pontuais, como vacâncias de Ni, na estrutura do NiO geradas

por outros mecanismos não é descartada, e podem também contribuir ao espectro de XPS nesta região entre 855 - 858 eV [132], [154], [157].

Estudos recentes sobre cálculos teóricos do espectro de foto-emissão da banda Ni $2p_{3/2}$ em NiO considerando modelos de clusters [158]–[160] permitiram obter uma identificação mais precisa de cada pico. Nesta abordagem, os íons Ni^{2+} em NiO tem a configuração eletrônica $[Ar]3d^8 4s^0$, onde os elétrons 4s são transferidos próximo aos íons O^{2-} . O estado fundamental do NiO pode ser escrito na forma: $|\Psi_0\rangle = \alpha|3d^8\rangle + \beta|3d^9L\rangle + \gamma|3d^{10}L^2\rangle$, onde L corresponde a um buraco na banda ligando (banda “O 2p” no NiO) e $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ [159]. Nestas condições, o pico principal em $\sim 853,7$ eV do espectro mostrado na Figura 57 corresponde ao estado final $c3d^9L$ (c : buraco no nível nuclear, “Ni 2p” no NiO) e os picos satélites de transferência de carga, em aproximadamente 860,8 e 864 eV, correspondem aos estados finais $c3d^8$ e $c3d^{10}L^2$. Unicamente estes três picos são teoricamente previstos a partir de cálculos do espectro de foto-emissão considerando um único cluster de simetria octaédrica NiO_6 (volume) [159]–[161].

O pico em $\sim 856,45$ eV foi teoricamente previsto considerando clusters maiores, Ni_7O_{36} , e é associado com um processo de blindagem (*screening*) de elétrons não-locais, isto é, elétrons que não vem dos orbitais do oxigênio em torno dos átomos de Ni com um buraco nuclear, mas sim da vizinhança dos clusters NiO_6 individuais [161]. Finalmente, o pico em $\sim 855,25$ eV foi previsto unicamente considerando clusters com deficiência de átomos de oxigênio superficial, simetria piramidal NiO_5 , o qual foi incluído num cluster maior, Ni_6O_{30} [161]. Isto é razoável em nosso caso, devido a que se espera que o pre-tratamento da superfície das amostras por *sputtering* gere deficiência de oxigênio na superfície exposta [134]. Cálculos considerando deficiência de átomos intersticiais foram também desenvolvidos na referência [161], mas o efeito foi só de um pequeno incremento da intensidade perto do pico em 855,25 eV.

O pico em ~ 866 eV perto dos picos satélites não foi previsto para nenhum caso no modelo de clusters [158]–[161] e não foi identificado. Em alguns trabalhos experimentais foram mostrados ajustes de espectros de XPS da banda Ni $2p_{3/2}$ considerando esta contribuição na banda dos satélites, mas sem detalhar a origem deste pico [137], [158], [162].

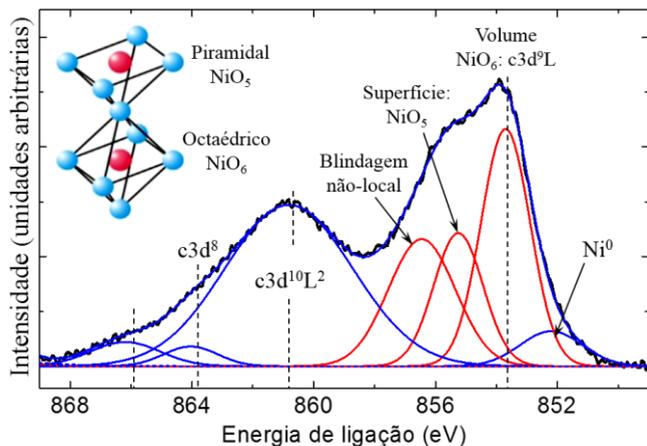


Figura 57 Deconvolução e identificação dos picos que contribuem ao espectro de XPS da banda Ni 2p_{3/2} obtido para a amostra C50/T10_8. A imagem inserida (extraída da referência [159]) mostra as simetrias octaédricas (NiO₆) e piramidal (NiO₅) utilizada nos modelos de cluster para a identificação de cada pico [158]–[161].

A Figura 58(a, b) e Figura 59(a, b) mostram a evolução dos espectros de alta resolução da banda Ni 2p_{3/2} para todas as amostras aqui estudadas, as amostras precursoras (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20) e as correspondentes amostras obtidas por tratamento térmico com T₀ = 400, 600 e 800 °C. Estes espectros possuem melhor relação sinal-ruído do que os obtidos na seção 4.2.3 com o espectrômetro ESCALAB 250Xi, permitindo assim realizar uma deconvolução mais confiável.

Nos espectros das amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20, os dois picos em 853,70 e 856,60 eV, correspondentes ao Ni contido em NiO (efeito do tratamento da superfície por *sputtering*) e Ni(OH)₂, respectivamente [132], [154], [157], [163]. O processo de *sputtering* pode também ter gerado uma fase de Ni₂O₃, a qual originaria um pico muito próximo do pico do Ni(OH)₂, aproximadamente em 856 eV [154]–[156], motivo pelo qual torna-se difícil obter a deconvolução destes picos. No entanto, o pico de Ni₂O₃ pode ter contribuído para o aumento da largura a meia altura (FWHM: 3,4 – 3,6 eV) do pico correspondente ao Ni(OH)₂ nas quatro amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20, em relação a outros trabalhos que reportam FWHM ~ 3 eV para o Ni(OH)₂ [164], [165]. O largo pico em ~858,8 eV

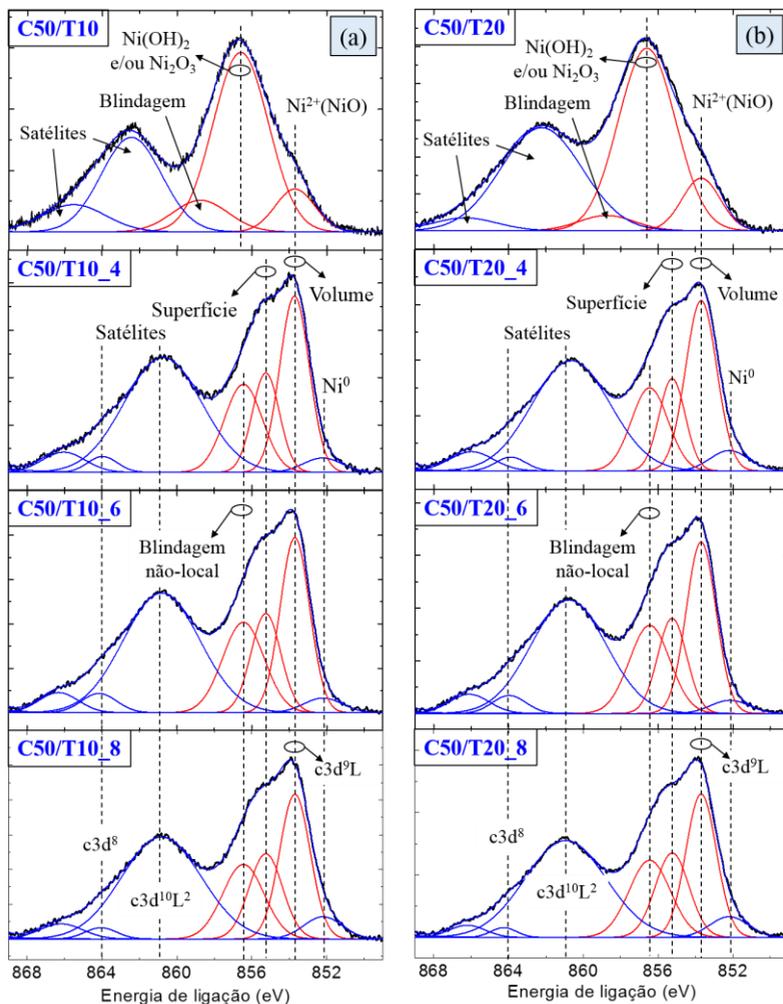


Figura 58 Espectros de XPS de alta resolução da banda Ni $2p_{3/2}$ para as amostras C50/T10 (a) e C50/T20 (b) de β -Ni(OH) $_2$ e os correspondentes filmes de NiO obtidos a partir do tratamento térmico destas amostras, em diferentes temperaturas T_0 . Todos os espectros foram obtidos depois de um processo de limpeza da superfície por *sputtering*. O eixo vertical representa a intensidade em unidades arbitrárias.

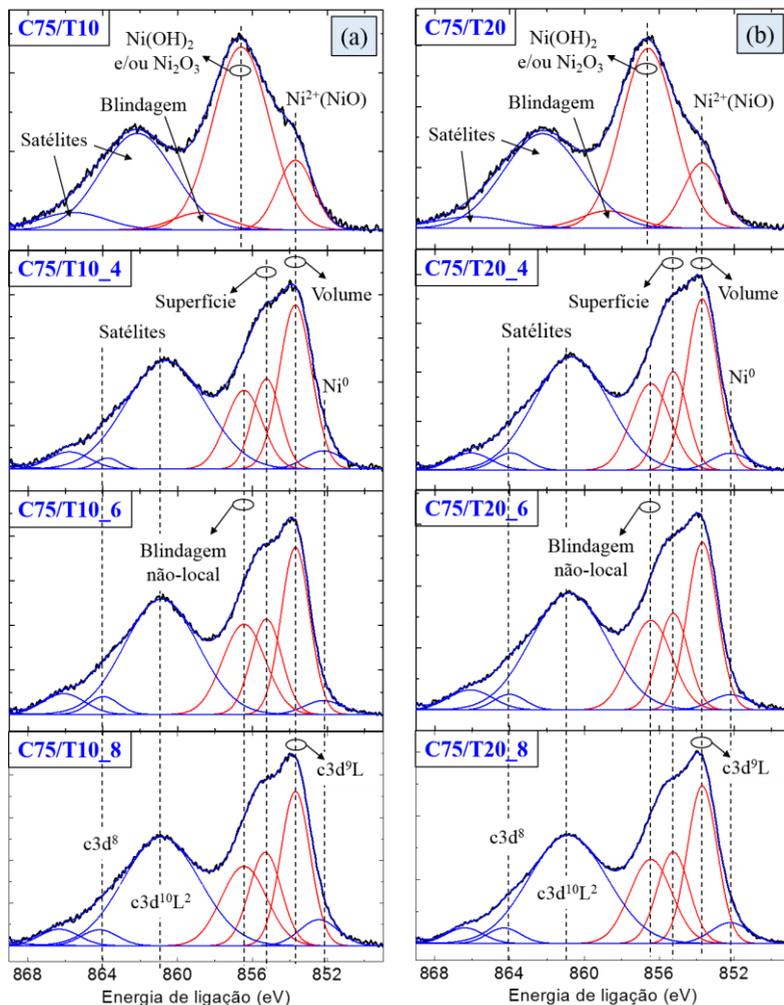


Figura 59 Espectros de XPS de alta resolução da banda Ni $2p_{3/2}$ para as amostras C75/T10 (a) e C75/T20 (b) de β -Ni(OH)₂ e os correspondentes filmes de NiO obtidos a partir do tratamento térmico destas amostras, em diferentes temperaturas T_0 . Todos os espectros foram obtidos depois de um processo de limpeza da superfície por *sputtering*. O eixo vertical representa a intensidade em unidades arbitrárias.

origina-se devido a perdas por efeito de blindagem não-local, do mesmo tipo que o previsto em NiO por modelos de clusters [158]. A identificação dos picos nos espectros Ni $2p_{3/2}$ das amostras de NiO foi realizada considerando a Figura 57. Observa-se que o pico em $\sim 852,2$ eV, correspondente a níquel metálico (Ni^0) aparece unicamente para as amostras de NiO e não para as amostras precursoras de $Ni(OH)_2$.

Apresentamos na Figura 60 um resumo da contribuição percentual de cada um dos três picos em 853,7 (pico principal do NiO), 855,25 (defeitos na superfície) e 856,45 eV (blindagem não-local) à banda Ni $2p_{3/2}$ nos espectros de XPS das amostras de NiO. Devemos ter em mente que o XPS é uma técnica de análise de superfície, esta análise quantitativa corresponde só às primeiras camadas do filme de NiO.

Observa-se que a intensidade do pico principal diminui gradualmente com a temperatura de tratamento térmico. Esta diminuição pode ter sido originada pela formação de defeitos pontuais, como vacâncias de níquel (V_{Ni}) ou oxigênio (V_O), os quais afetam diretamente a estequiometria da fase NiO. Esta ideia é reforçada pelo ligeiro aumento da contribuição do pico devido aos defeitos de superfície, o qual corresponde a uma V_O no cluster NiO_6 , segundo os resultados derivados do modelo de cluster [158]–[160]. A intensidade do pico correspondente à blindagem não-local não apresentou uma dependência sistemática com a temperatura de tratamento térmico.

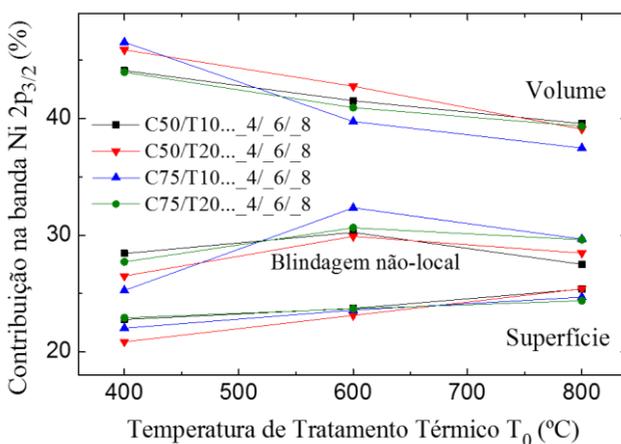


Figura 60 Contribuição percentual dos picos em 853,7, 855,25 e 856,45 eV ao espectro de XPS da banda Ni $2p_{3/2}$.

3.3.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Para uma análise da composição química dos filmes antes [β -Ni(OH) $_2$] e depois [NiO] do tratamento térmico, foram obtidos os correspondentes espectros de EDS e analisou-se a evolução da razão atômica O:Ni. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 61(a). Pode-se observar claramente que a razão O:Ni é consideravelmente menor para os filmes de NiO em relação aos filmes de β -Ni(OH) $_2$. Isto é esperado já que para a mudança de fase de β -Ni(OH) $_2$ para NiO é esperada uma variação teórica da razão O:Ni de 2 para 1.

A diminuição da razão O:Ni ao passar de $T_0 = 400$ °C para 600 °C pode indicar a maior presença de átomos de O em relação a Ni, isto provavelmente pela aparição de uma fase com V_{Ni} nas amostras tratadas com uma temperatura T_0 maior. No entanto, ao passar de $T_0 = 600$ °C para 800 °C o comportamento da razão O:Ni é contrário. Isto é provavelmente devido a outro efeito que pode ocorrer em elevadas temperaturas, como a oxidação da superfície do silício [166], [167] (representado esquematicamente na Figura 61(b)), e, portanto, o oxigênio contido no SiO $_2$ pode aumentar a concentração atômica de oxigênio. Todas as medidas de EDS foram realizadas sem prévia calibração do equipamento, portanto, a informação mostrada aqui fornece basicamente uma análise qualitativa da dependência da razão O:Ni com a temperatura de tratamento térmico.

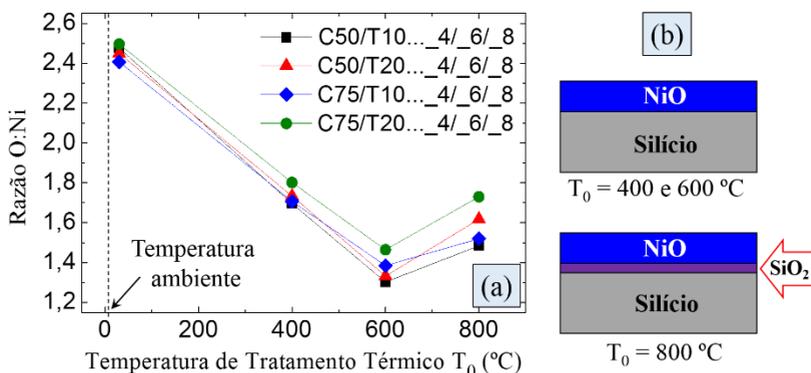


Figura 61 (a) Razão atômica O:Ni obtida por EDS para os filmes antes e depois do tratamento térmico. (b) Representação esquemática dos filmes de NiO.

O argumento da possível geração de uma camada de SiO_2 durante o tratamento térmico em $T_0 = 800^\circ\text{C}$ é reforçado se analisarmos os diagramas mostrados na Figura 62 [167]. Estes diagramas mostram a dependência entre a espessura de SiO_2 oxidado ao submeter uma superfície de silício a uma fonte de O_2 (oxidação seca) ou H_2O (oxidação úmida). As linhas vermelhas indicam aproximadamente a espessura de SiO_2 esperada para oxidação seca e úmida em 800°C . Pode-se também observar que para temperaturas $T_0 \leq 600^\circ\text{C}$ seria necessário muitas horas de tratamento térmico para ter uma espessura equivalente à obtida com $T_0 = 800^\circ\text{C}$.

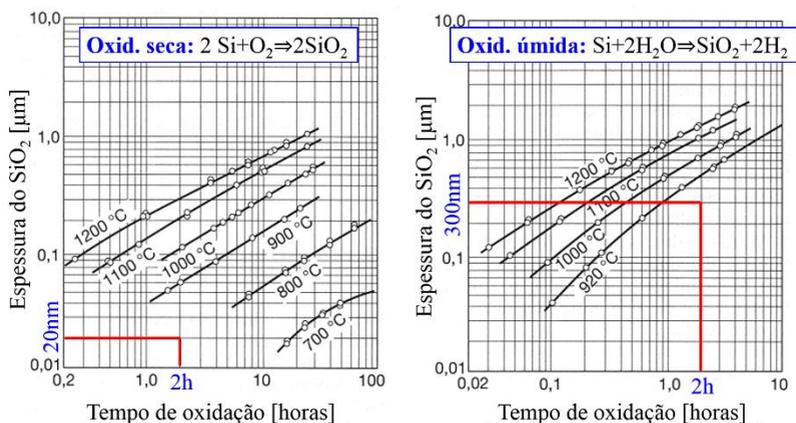


Figura 62 Diagramas da dependência entre a espessura de SiO_2 obtida por oxidação seca (esquerda) e úmida (direita) de silício. As curvas sólidas foram calculadas com o modelo Deal-Grove e os círculos indicam resultados experimentais. Imagem adaptada da referência [167].

3.3.5 Imagens de MEV

Imagens de MEV foram obtidas para observar a evolução da morfologia superficial dos filmes com a temperatura de tratamento térmico. O MEV utilizado foi o Nova NanoSEM 650. A Figura 63 mostra a evolução da morfologia dos filmes C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20 com a temperatura de tratamento térmico. Todas as imagens foram obtidas com as mesmas condições de potencial de aceleração, distância de trabalho e magnificação.

As amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20 apresentam similar estrutura nanoporosa, com baixo contraste em relação as amostras que foram termicamente tratadas. Isto é devido a efeitos de carregamento, que é mais intenso nas amostras precursoras sem tratamento térmico (β -Ni(OH)₂) do que nas tratadas (NiO). As amostras de NiO obtidas por tratamento térmico com $T_0 = 400$ °C apresentam um aparente incremento da porosidade, embora mantendo as características morfológicas do correspondente filme precursor. Já os filmes de NiO obtidas por tratamento térmico com $T_0 = 600$ °C apresentam uma notável mudança da morfologia superficial, com uma evidente diminuição da porosidade e a aparição de grãos irregulares pequenos. Por sua vez, os filmes de NiO obtidas por tratamento térmico com $T_0 = 800$ °C apresentam uma morfologia totalmente diferente às anteriores, com a aparição de grãos arredondados grandes (pequenos) para as amostras C50/T10_8 e C50/T20_8 (C75/T10_8 e C75/T20_8) e com maior espaçamento entre grãos.

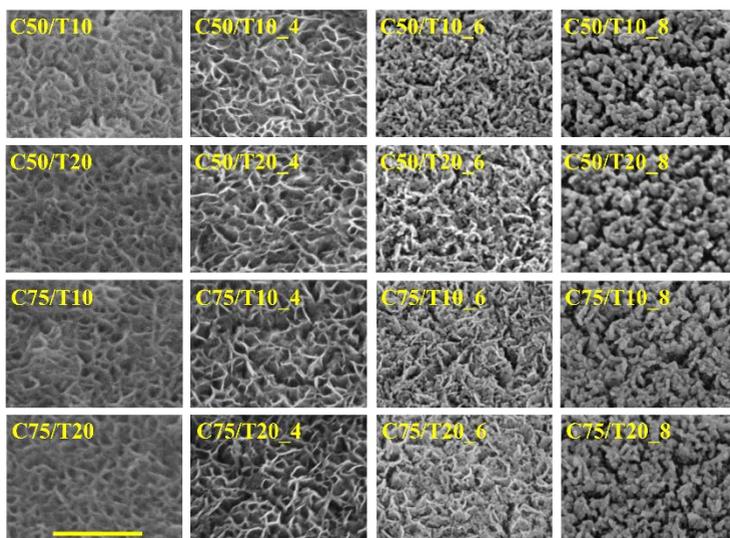


Figura 63 Imagens de MEV dos filmes de β -Ni(OH)₂ (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20) e dos filmes de NiO obtidos a partir destes por tratamento térmico (barra de escala = 400 nm).

3.3.6 Espessura normalizada H_N (Antes e depois do tratamento térmico)

Estudou-se os efeitos que produzem as diversas temperaturas de tratamento térmico na espessura dos filmes obtidos. Para isso, utilizou-se o parâmetro “espessura normalizada” (H_N) do filme, a qual é calculada dividindo a espessura do filme após tratamento térmico (filme de NiO) pela espessura do filme precursor (filme de β -Ni(OH)₂). Portanto, $H_N = 1$ corresponde à espessura normalizada para cada filme precursor C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20.

A espessura dos filmes precursores foram ~100nm. Na Figura 64 é plotado o parâmetro H_N (em %) para todos os filmes C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20, e os correspondentes filmes de NiO obtidos do tratamento térmico com temperaturas $T_0 = 400, 600$ e 800 °C. Observa-se que as amostras C50/T10_4, C50/T20_4, C75/T10_4 e C75/T20_4 possuem valores de espessuras normalizadas entre 70 e 80 %, as amostras C50/T10_6, C50/T20_6, C75/T10_6 e C75/T20_6 entre 52 e 67 % e finalmente as amostras C50/T10_8, C50/T20_8, C75/T10_8 e C75/T20_8 entre 48 e 60 %.

A diminuição da espessura das amostras C50/T10_4, C50/T20_4, C75/T10_4 e C75/T20_4 é esperado devido à perda de matéria na liberação de vapor de água durante o tratamento térmico. Mas, é também esperado que neste processo quase a totalidade das moléculas de água tenham sido liberadas da estrutura do filme, e assim ter unicamente NiO, conforme demonstrado pelos resultados de espectroscopia Raman e DRX, portanto, a diminuição adicional da espessura observada nos filmes obtidos por tratamento térmico com $T_0 = 600$ e 800 °C deve ser devido a outro mecanismo.

Para as amostras C50/T10_6, C50/T20_6, C75/T10_6 e C75/T20_6, assim como para C50/T10_8, C50/T20_8, C75/T10_8 e C75/T20_8, os menores valores de espessura H_N que apresentam em relação às amostras C50/T10_4, C50/T20_4, C75/T10_4 e C75/T20_4 podem ser devido à uma mudança mais acentuada da morfologia, como foi observado nas imagens MEV (Figura 63), resultando em filmes de NiO com valor de porosidade menor para uma temperatura de tratamento térmico maior. Observa-se também que os filmes com maior espessura H_N correspondem aos filmes obtidos usando como precursores os filmes de Ni(OH)₂ depositados com $C = 0,75$ M.

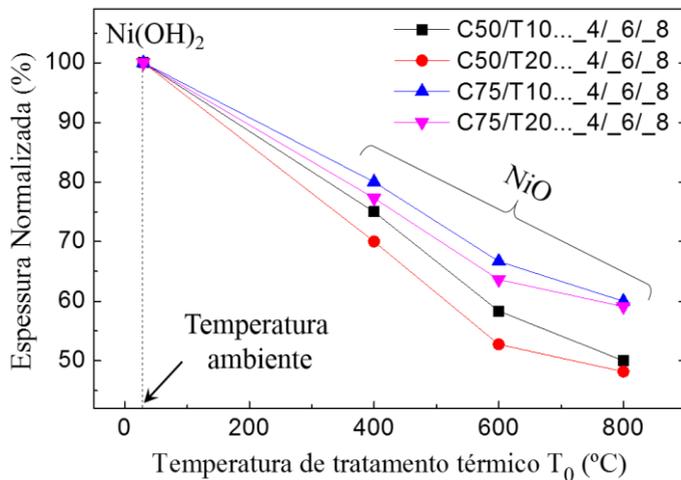


Figura 64 Gráfico da evolução das espessuras normalizadas H_N dos filmes (em %) com a temperatura T_0 de tratamento térmico, em relação à espessura dos correspondentes filmes precursores.

4. Conclusões finais e sugestões de trabalhos futuros

4.1 Conclusões finais

Filmes de β -Ni(OH)₂

Filmes finos de β -Ni(OH)₂ foram pela primeira vez obtidos por eletrodeposição anódica sobre substratos de silício. Nesta metodologia o produto imediato da eletrodeposição é uma fase α -Ni(OH)₂ instável, e com o decorrer dos dias estabiliza para a fase β -Ni(OH)₂ por envelhecimento ambiental espontâneo. Técnicas de DRX, espectroscopia Raman e XPS permitiram determinar que a fase estabilizada do filme corresponde efetivamente a β -Ni(OH)₂. Os difratogramas de raios X mostram adicionalmente que os filmes de β -Ni(OH)₂ apresentam duas direções preferenciais de crescimento com respeito ao plano do substrato, ~49% para [100] e ~51% para [110]. A aparição do pico Raman em ~3648 cm⁻¹ evidencia a presença de defeitos estruturais na superfície dos cristalitos de β -Ni(OH)₂, sendo notavelmente maior para a amostra C50/T10. Espectros de XPS, além de identificar a fase dos filmes, mostrou que a geração da fase NiO na limpeza por *sputtering* é sensível à morfologia superficial, gerando maior quantidade de NiO para o filme com maior porosidade.

As imagens de microscopia eletrônica dos filmes mostraram que a morfologia superficial porosa dos filmes depende da concentração e temperatura da solução. Para uma análise mais completa, a reconstrução 3D da nanoestrutura porosa dos filmes foi desenvolvida por MEV-FIF e permitiu estimar o valor da porosidade dos filmes, 10,6 %, 14 %, 11,5 % e 16,5 % para as amostras C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20, respectivamente. Adicionalmente, utilizando uma equação proposta nesta tese, que relaciona a porosidade (p) com a eficiência faradaica (ϵ), os respectivos valores de ϵ para cada amostra foram 21,1 %, 43,7 %, 25,1 % e 56,9 %. Observou-se também que a geração de O_{2(g)} faz parte do processo de redução de NiOOH para α -Ni(OH)₂, portanto, a liberação de O_{2(g)} no eletrodo de trabalho estará sempre presente.

Filmes de NiO

O posterior tratamento térmico dos filmes de β -Ni(OH)₂ permitiu obter filmes de NiO pela liberação de moléculas de água H₂O_(v) da estrutura interna do filme. Técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia Raman evidenciaram a completa transformação da fase β -Ni(OH)₂ para NiO para temperaturas de tratamento térmico T₀ = 400, 600 e 800 °C. Observou-se também que a estrutura cristalina do NiO apresenta um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura T₀.

Medidas de XPS da banda O 1s, além do pico característico da fase NiO, mostrou também a presença de um pico em 531,4 eV. Este pico é relacionado a defeitos estruturais, que correspondem muito provavelmente aos átomos de oxigênio na vizinhança das vacâncias de Ni produzidas no recozimento, ou átomos de oxigênio adsorvidos na superfície. A presença deste pico é uma evidência do potencial em aplicações eletrocrômicas deste material.

O rearranjo da posição dos picos correspondentes ao nível nuclear Ni 2p_{3/2} dos espectros de XPS das quatro amostras precursoras (C50/T10, C50/T20, C75/T10 e C75/T20) em relação às doze amostras de NiO obtidas por tratamento térmico, evidenciou também a mudança de fase. Devido a energia de ligação associada às V_{Ni} estar muito próxima dos correspondentes picos de blindagem não local e defeitos na superfície, não foi possível isolar esta contribuição a partir dos espectros de XPS. No entanto, a presença de V_{Ni} na estrutura do NiO não é descartada, já que a diminuição (aumento) da intensidade do pico principal (pico de defeitos na superfície) pode ser devido a estas vacâncias. A análise volumétrica da composição dos filmes por EDS também deixa em aberto esta possibilidade.

Imagens de MEV evidenciaram a dependência da morfologia superficial dos filmes com a temperatura de tratamento térmico, isto permitiu explicar porque as temperaturas de tratamento mais elevadas forneciam filmes de NiO com espessura ainda menor, que não poderia ser explicada unicamente com a eliminação de vapor de água da estrutura interna do filme.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Filmes de β -Ni(OH)₂

Foram realizados alguns testes, não sistemáticos, submetendo os filmes α -Ni(OH)₂ a temperaturas ~ 50 °C e observou-se que o processo de conversão para fase β -Ni(OH)₂ levava apenas alguns minutos. Seria portanto conveniente fazer um estudo sistemático variando tempo de exposição e temperatura (suficientemente baixa para não produzir NiO) e assim não precisar esperar vários dias para o filme estabilizar na fase β -Ni(OH)₂.

Observou-se neste trabalho que a porosidade dos filmes de β -Ni(OH)₂ depende diretamente da concentração de eletrólitos e da temperatura da solução eletrolítica durante a eletrodeposição. Em nossa experiência foi testada também eletrodeposição com temperaturas do eletrólito acima de 25 °C com o objetivo de obter filmes com maior porosidade, no entanto, a rápida evaporação da água impedia fazer o experimento de forma sistemática, devido a que a concentração do eletrólito muda. Portanto, crescimento de filmes finos com temperaturas maiores utilizando uma célula eletrolítica totalmente hermética seria um importante experimento a considerar, assim poderia ser possível crescer filmes suficientemente porosos para aplicações que impliquem materiais com grande área específica para difusão de íons, como supercapacitores.

Seria também conveniente estudar a porosidade dos filmes por outras técnicas, tais como espalhamento de raios X em baixo ângulo e/ou pelo método de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), e comparar com os resultados obtidos por MEV-FIF.

Futuras caracterizações óticas e elétricas dos filmes de β -Ni(OH)₂ seriam sem dúvida essenciais para melhor compreensão do potencial destes materiais em aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Filmes de NiO

Caracterizações de XPS e espectroscopia isocromática de raios X contínuos - Bremsstrahlung (XPS- EIB) de cada material por separado e da heterojunção n-Si/NiO permitiriam conhecer detalhes da estrutura eletrônica, como função trabalho, gap de energia, entre outros. Estas informações quantitativas permitiriam projetar melhor uma eventual aplicação deste sistema em dispositivos eletrônicos.

É sabido que no estágio inicial do processo de eletrodeposição dos filmes de Ni(OH)₂, como visto nas correspondentes curvas transientes, é produzida a passivação do substrato de silício (n-Si), o que pode ter gerado uma fina camada de SiO₂ que permanece mesmo depois do tratamento térmico para obtenção dos filmes de NiO. Esta eventual camada de SiO₂ poderia ainda experimentar um incremento da sua espessura devido a efeitos de oxidação pelo tratamento térmico, mais significativo para T₀ = 800 °C. Conhecer as características desta camada entre o substrato n-Si e o filme de NiO é importante para serem consideradas em eventuais aplicações em dispositivos. Caracterizações deste sistema poderiam ser realizadas por medidas de elipsometria ótica, já que permite identificar as camadas constituintes, assim como as constantes óticas e espessura de cada camada.

Seria de grande importância também estudar o efeito do tratamento térmico na concentração e tipo de vacâncias geradas no NiO. Isto poderia ser realizado analisando a razão Ni:O por técnicas de caracterização elementar, tais como espectroscopia de raios X por dispersão em energia, espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford, entre outras. Medidas magneto-elétricas de efeito Hall seria também uma outra alternativa, permitindo obter o tipo de defeitos, a concentração destes e adicionalmente a condutividade elétrica dos filmes de NiO.

Referências

- [1] H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, “Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode - I. Über das Nickel(II)-Hydroxidhydrat*,” *Electrochimica Acta*, vol. 11, no. 8, pp. 1079–1087, 1966.
- [2] J.-J. Huang, W.-S. Hwang, Y.-C. Weng, and T.-C. Chou, “Transformation Characterization of Ni(OH)₂/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol Sensors,” *Materials Transactions*, vol. 51, no. 12, pp. 2294–2303, 2010.
- [3] N. Watanabe, T. Arakawa, Y. Sasaki, T. Yamashita, and I. Koiwa, “Influence of the Memory Effect on X-ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Scattering in Positive Electrode of Ni-MH Batteries,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. A1949–A1953, 2012.
- [4] M. Vidotti, C. van Greco, E. A. Ponzio, and S. I. Córdoba de Torresi, “Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes,” *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 4, pp. 554–560, Apr. 2006.
- [5] E. G. C. Neiva, M. M. Oliveira, M. F. Bergamini, L. H. Marcolino, and A. J. G. Zarbin, “One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. July, p. 33806, Sep. 2016.
- [6] M. A. Vidales-Hurtado and A. Mendoza-Galván, “Electrochromic Properties of Nanoporous α and β Nickel Hydroxide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition,” *Journal of Nano Research*, vol. 28, pp. 63–72, 2014.
- [7] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, “Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, pp. 20140792–20140792, Dec. 2014.

- [8] V. Y. Kazimirov *et al.*, “Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 39–40, pp. 1764–1770, 2010.
- [9] J. L. Bantignies *et al.*, “New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 6, pp. 2193–2201, 2008.
- [10] P. Hermet *et al.*, “Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 23, pp. 1–10, 2011.
- [11] M. K. Carpenter, “Photoelectrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, no. 4, p. 1022, 1989.
- [12] U. M. Patil, K. V. Gurav, V. J. Fulari, C. D. Lokhande, and O. S. Joo, “Characterization of honeycomb-like ‘ β -Ni(OH)₂’ thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application,” *Journal of Power Sources*, vol. 188, no. 1, pp. 338–342, Mar. 2009.
- [13] J. Liu *et al.*, “Predicting the structural and electronic properties of transition metal monoxides from bulk to surface morphology,” *Catalysis Today*, vol. 282, no. 2, pp. 96–104, 2016.
- [14] S. SASAKI, K. FUJINO, and Y. TAKÉUCHI, “X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms,” *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*, vol. 55, no. 2, pp. 43–48, 1979.
- [15] S. Lany, J. Osorio-Guillén, and A. Zunger, “Origins of the doping asymmetry in oxides: Hole doping in NiO versus electron doping in ZnO,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 24, pp. 1–4, 2007.
- [16] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, “Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron

- sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 236, no. 1–2, pp. 27–31, 1993.
- [17] B. H. Brandow, “Electronic structure of Mott insulators,” *Advances in Physics*, vol. 26, no. 5, pp. 651–808, Sep. 1977.
- [18] R. Avci and C. P. Flynn, “Charge-transfer insulators,” *Physical Review Letters*, vol. 41, no. 6, pp. 428–431, 1978.
- [19] L. F. Mattheiss, “Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 2, pp. 290–306, 1972.
- [20] L. F. Mattheiss, “Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. II. Interpretation,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 2, pp. 306–315, 1972.
- [21] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, “Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO,” *Physical Review Letters*, vol. 53, no. 24, pp. 2339–2342, 1984.
- [22] H. Yang, Q. Tao, X. Zhang, A. Tang, and J. Ouyang, “Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 459, no. 1–2, pp. 98–102, 2008.
- [23] A. A. Al-Ghamdi, M. S. Abdel-wahab, A. Farghali, and P. Hasan, “Structural, optical and photo-catalytic activity of nanocrystalline NiO thin films,” *Materials Research Bulletin*, vol. 75, pp. 71–77, Mar. 2016.
- [24] R. Kumar, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, E. Bontempi, and L. Borgese, “Tailoring the textured surface of porous nanostructured NiO thin films for the detection of pollutant gases,” *Thin Solid Films*, vol. 583, pp. 233–238, May 2015.
- [25] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, “Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO,” *Physical review letters*, vol. 53, no. 24, pp. 2339–2342, 1984.
- [26] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, “Transition-Metal Monoxides: Band or Mott Insulators,”

- Physical Review Letters*, vol. 52, no. 20, pp. 1830–1833, May 1984.
- [27] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, “Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations,” *Physical Review B*, vol. 30, no. 8, pp. 4734–4747, Oct. 1984.
- [28] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, and J. Hugel, “Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 24, pp. 16392–16401, Dec. 2000.
- [29] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, “Molecular adsorption on the surface of strongly correlated transition-metal oxides: A case study for CO/NiO(100),” *Physical Review B*, vol. 69, no. 7, p. 75413, Feb. 2004.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)],” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, pp. 1396–1396, Feb. 1997.
- [31] M. Däne *et al.*, “Self-interaction correction in multiple scattering theory: application to transition metal oxides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 4, p. 45604, Jan. 2009.
- [32] D. Ködderitzsch, W. Hergert, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Ernst, and H. Winter, “Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 6, p. 64434, Aug. 2002.
- [33] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, “Application of the self-interaction correction to transition-metal oxides,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 7, pp. 4029–4032, Feb. 1993.
- [34] A. Svane and O. Gunnarsson, “Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism,” *Physical Review Letters*, vol. 65, no. 9, pp. 1148–1151, Aug. 1990.
- [35] X. Feng, “Electronic structure of MnO and CoO from the

- B3LYP hybrid density functional method,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 15, p. 155107, Apr. 2004.
- [36] C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, J. Paier, and G. Kresse, “Density functional theory study of MnO by a hybrid functional approach,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 4, p. 45132, Jul. 2005.
- [37] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, “Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 155108, Oct. 2006.
- [38] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003.
- [39] J. Kuneš, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, and D. Vollhardt, “NiO: Correlated Band Structure of a Charge-Transfer Insulator,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 15, p. 156404, Oct. 2007.
- [40] Y. Fan, Z. Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, and Z. Cao, “Hierarchical Macro-Mesoporous Ni(OH)₂ for Nonenzymatic Electrochemical Sensing of Glucose,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 10, pp. B201–B206, Jul. 2014.
- [41] Y. Miao *et al.*, “Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 53, pp. 428–439, Mar. 2014.
- [42] Y. Yang *et al.*, “A novel gas sensor based on porous α -Ni(OH)₂ ultrathin nanosheet/reduced graphene oxide composites for room temperature detection of NO_x,” *New J. Chem.*, vol. 40, no. 5, pp. 4678–4686, 2016.
- [43] K. I. Watanabe, M. Koseki, and N. Kumagai, “Effect of cobalt addition to nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 58, no. 1, pp. 23–28, 1996.

- [44] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, and M. Yang, "Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical Ni(OH)₂ positive materials for Ni-MH batteries," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 473–480, 2009.
- [45] J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Nickel Hydroxide as an Active Material for the Positive Electrode in Rechargeable Alkaline Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, pp. 3606–3612, 1999.
- [46] C. Natarajan, "Improvement in Electrochromic Stability of Electrodeposited Nickel Hydroxide Thin Film," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 1, p. 121, 1997.
- [47] R. C. Korošec and P. Bukovec, "Sol-gel prepared NiO thin films for electrochromic applications," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 53, no. 2, pp. 136–147, 2006.
- [48] A. Yan, M. Phongaksorn, D. Nativel, and E. Croiset, "Lanthanum promoted NiO-SDC anode for low temperature solid oxide fuel cells fueled with methane," *Journal of Power Sources*, vol. 210, pp. 374–380, 2012.
- [49] Y.-Z. Su, K. Xiao, N. Li, Z.-Q. Liu, and S.-Z. Qiao, "Amorphous Ni(OH)₂ @ three-dimensional Ni core-shell nanostructures for high capacitance pseudocapacitors and asymmetric supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 34, pp. 13845–13853, 2014.
- [50] H. Yan *et al.*, "Graphene homogeneously anchored with Ni(OH)₂ nanoparticles as advanced supercapacitor electrodes," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 46, p. 10007, 2013.
- [51] H. Cui, J. Xue, W. Ren, and M. Wang, "Ultra-high specific capacitance of β -Ni(OH)₂ monolayer nanosheets synthesized by an exfoliation-free sol-gel route," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, no. 9, p. 2601, Sep. 2014.
- [52] L. Wang, X. Li, T. Guo, X. Yan, and B. K. Tay, "Three-dimensional Ni(OH)₂ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor

- applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 15, pp. 7876–7884, May 2014.
- [53] X. Wang, Y. Wang, C. Zhao, Y. Zhao, B. Yan, and W. Zheng, “Electrodeposited Ni(OH)₂ nanoflakes on graphite nanosheets prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition for supercapacitor electrode,” *New Journal of Chemistry*, vol. 36, no. 9, p. 1902, 2012.
- [54] G.-W. Yang, C.-L. Xu, and H.-L. Li, “Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance,” *Chemical Communications*, no. 48, p. 6537, 2008.
- [55] G. Bi *et al.*, “Efficient visible-light photocatalytic H₂ evolution over metal-free g-C₃N₄ co-modified with robust acetylene black and Ni(OH)₂ as dual co-catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 37, pp. 31497–31506, 2016.
- [56] L. Chen *et al.*, “Preparation of Ni(OH)₂ nanoplatelet/electrospun carbon nanofiber hybrids for highly sensitive nonenzymatic glucose sensors,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 31, pp. 19345–19352, Mar. 2017.
- [57] H. Ohta *et al.*, “Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 5, pp. 1029–1031, Aug. 2003.
- [58] B. S. Mashford, T.-L. Nguyen, G. J. Wilson, and P. Mulvaney, “All-inorganic quantum-dot light-emitting devices formed via low-cost, wet-chemical processing,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 1, p. 167, 2010.
- [59] M. Abbasi, Z. Ibutoto, M. Hussain, O. Nur, and M. Willander, “The fabrication of white light-emitting diodes using the n-ZnO/NiO/p-GaN heterojunction with enhanced luminescence,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, no. 1, p. 320, 2013.
- [60] Y. Zhao *et al.*, “Near infrared electroluminescence from p-NiO/n-InN/n-GaN light-emitting diode fabricated by PAMBE,” *Journal of Luminescence*, vol. 186, pp. 243–246, Jun. 2017.

- [61] S. Takami, R. Hayakawa, Y. Wakayama, and T. Chikyow, "Continuous hydrothermal synthesis of nickel oxide nanoplates and their use as nanoinks for p-type channel material in a bottom-gate field-effect transistor," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 13, p. 134009, Apr. 2010.
- [62] H. Shimotani, H. Suzuki, K. Ueno, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, "p-type field-effect transistor of NiO with electric double-layer gating," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 24, p. 242107, Jun. 2008.
- [63] Y. G. Wang and Y. Y. Xia, "Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3223–3227, 2006.
- [64] A. Venter and J. R. Botha, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications," *South African Journal of Science*, vol. 107, no. 1–2, pp. 1–6, 2011.
- [65] H. Yang *et al.*, "NiO/Graphene composite for enhanced charge separation and collection in p-type dye sensitized solar cell," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 12209–12215, 2011.
- [66] E. a Gibson *et al.*, "Dye sensitised solar cells with nickel oxide photocathodes prepared via scalable microwave sintering," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 15, no. 7, pp. 2411–20, 2013.
- [67] H. Tian *et al.*, "Enhancement of p-type dye-sensitized solar cell performance by supramolecular assembly of electron donor and acceptor.," *Scientific reports*, vol. 4, p. 4282, 2014.
- [68] T. Kampfrath *et al.*, "Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves," *Nature Photonics*, vol. 5, no. 1, pp. 31–34, Jan. 2011.
- [69] K. S. Novoselov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.

- [70] D. Rangappa, K. D. Murukanahally, T. Tomai, A. Unemoto, and I. Honma, "Ultrathin Nanosheets of Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn) as High-Capacity Li-Ion Battery Electrode," *Nano Letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1146–1151, Mar. 2012.
- [71] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, and D. L. Medlin, "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 21, no. 2, pp. 47–100, Dec. 1997.
- [72] B. Lalmi *et al.*, "Epitaxial growth of a silicene sheet," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 22, p. 223109, Nov. 2010.
- [73] H. Liu *et al.*, "Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033–4041, Apr. 2014.
- [74] L. Li *et al.*, "Black phosphorus field-effect transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 5, pp. 372–377, Mar. 2014.
- [75] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, and L.-S. Wang, "Planar hexagonal B36 as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets," *Nature Communications*, vol. 5, Jan. 2014.
- [76] Y. Zhu, C. Cao, S. Tao, W. Chu, Z. Wu, and Y. Li, "Ultrathin Nickel Hydroxide and Oxide Nanosheets: Synthesis, Characterizations and Excellent Supercapacitor Performances," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 5787, Aug. 2014.
- [77] A. Harvey *et al.*, "Production of Ni(OH)₂ nanosheets by liquid phase exfoliation: from optical properties to electrochemical applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 28, pp. 11046–11059, 2016.
- [78] X.-L. Wei, Z.-K. Tang, G.-C. Guo, S. Ma, and L.-M. Liu, "Electronic and magnetism properties of two-dimensional stacked nickel hydroxides and nitrides," *Scientific Reports*, vol. 5, no. May, p. 11656, 2015.
- [79] Z.-K. Tang, W.-W. Liu, D.-Y. Zhang, W.-M. Lau, and L.-M. Liu, "Tunable band gap and magnetism of the two-dimensional

- nickel hydroxide,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 94, pp. 77154–77158, 2015.
- [80] N. Akafuah, S. Poozesh, A. Salaimah, G. Patrick, K. Lawler, and K. Saito, “Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review,” *Coatings*, vol. 6, no. 2, p. 24, Jun. 2016.
- [81] Yihua Liu *et al.*, “Improving Copper Electrodeposition in the Microelectronics Industry,” *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 33, no. 1, pp. 127–137, Mar. 2010.
- [82] T. a. Green, M.-J. Liew, and S. Roy, “Electrodeposition of Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Microelectronic Applications,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 3, p. C104, 2003.
- [83] P. C. Andricacos, “Copper on-chip interconnections, a breakthrough in electrodeposition to make better chips,” *The Electrochemical Society Interface*, vol. 8, no. 1, pp. 32–37, 1999.
- [84] S. V. Pereira *et al.*, “A microfluidic device based on a screen-printed carbon electrode with electrodeposited gold nanoparticles for the detection of IgG anti-*Trypanosoma cruzi* antibodies,” *The Analyst*, vol. 136, no. 22, p. 4745, 2011.
- [85] M. . Kozicki, P. Maroufkhani, and M. Mitkova, “Flow regulation in microchannels via electrical alteration of surface properties,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 34, no. 3–6, pp. 467–473, Sep. 2003.
- [86] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp, “Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, no. September, pp. 1–28, 2014.
- [87] A. Volta, “On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S.,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 90, pp. 403–431, Jan. 1800.

- [88] M. L. Pasa, André Avelino; Munford, "Electrodeposition," *Encyclopedia of Chemical Processing*, pp. 821–832, 2006.
- [89] R. G. Ehl and A. J. Ihde, "Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights," *Journal of chemical education*, vol. 31, no. 5, pp. 226–232, 1954.
- [90] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. Pennsylvania, 1985.
- [91] E. Bouty, "Sv. ARRHENIUS. - Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. (Sur la dissociation des corps dissous dans l'eau). Zeitschrift für physikalische Chemie, t. I, p. 631-649; 1887," *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 7, no. 1. pp. 178–184, 1888.
- [92] R. W. Ramette, "Outmoded terminology: The normal hydrogen electrode," *Journal of Chemical Education*, vol. 64, no. 10, p. 885, Oct. 1987.
- [93] C. BECK, "Scientific Apparatus and Laboratory Fittings.," *Nature*, vol. 105, no. 2638. pp. 355–356, 1920.
- [94] R. G. Bates and J. B. MacAskill, "Standard potential of the silver-silver chloride electrode," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 50, no. 11–12. pp. 1701–1706, 1978.
- [95] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*, 2nd ed. New York, 2000.
- [96] A. M. El-Sherik and U. Erb, "Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 22, pp. 5743–5749, 1995.
- [97] L. Wang and M. Tao, "Fabrication and Characterization of p-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 9, p. H248, 2007.
- [98] R. Zandonay, R. G. Delatorre, and A. A. Pasa, "Preparation and Characterization of Electrodeposited Co / p-Si Schottky Diodes,"

- Journal Integrated Circuits and Systems*, vol. 4, no. 2, pp. 79–83, 2009.
- [99] R. S. McEwen, “Crystallographic Studies on Nickel Hydroxide and Higher Nickel Oxides,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 76, pp. 1782–1789, 1971.
- [100] T.-W. Chang, W.-H. Lee, Y.-H. Su, and Y.-J. Hsiao, “Effects of photo-assisted electrodeposited on CuInSe₂ thin films,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, p. 660, 2014.
- [101] K. Kamada, K. Higashikawa, M. Inada, N. Enomoto, and J. Hojo, “Photoassisted anodic electrodeposition of ceria thin films,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 39, pp. 14508–14513, 2007.
- [102] P. L. Bourgault and B. E. Conway, “THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE NICKEL OXIDE ELECTRODE: PART II. QUASI-EQUILIBRIUM BEHAVIOR,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 38, p. 1557, Sep. 1960.
- [103] B. E. Conway and P. L. Bourgault, “THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE NICKEL-NICKEL OXIDE ELECTRODE: PART I. KINETICS OF SELF-DISCHARGE,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 37, p. 292, Sep. 1959.
- [104] M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddou, S. Senyari, and H. Takenouti, “Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of α Ni(OH)₂ to β Ni(OH)₂ by ageing,” *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 91–93, Jan-1996.
- [105] P. Oliva *et al.*, “Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides,” *Journal of Power Sources*, vol. 8, no. 2, pp. 229–255, Jan. 1982.
- [106] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, and B. R. MacDougall, “Raman and infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 25, pp. 6771–6784, 2012.

- [107] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13–14, pp. 458–461, 1972.
- [108] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, and B. R. MacDougall, "Applications of in situ Raman spectroscopy for identifying nickel hydroxide materials and surface layers during chemical aging," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 5, pp. 3141–3149, 2014.
- [109] S. a. Makhlof, "Electrical properties of NiO films obtained by high-temperature oxidation of nickel," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 10, pp. 3112–3116, 2008.
- [110] S. Song and P. Xiao, "Electrical properties of the oxide film formed on nickel during high-temperature oxidation," *Materials Science and Engineering A*, vol. 323, no. 1–2, pp. 27–31, 2002.
- [111] D. S. Dalavi, M. J. Suryavanshi, S. S. Mali, D. S. Patil, and P. S. Patil, "Efficient maximization of coloration by modification in morphology of electrodeposited NiO thin films prepared with different surfactants," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 253–263, 2012.
- [112] M. S. Wu and C. H. Yang, "Electrochromic properties of intercrossing nickel oxide nanoflakes synthesized by electrochemically anodic deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 3, 2007.
- [113] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, and H. Huang, "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 6, pp. 628–633, Jun. 2008.
- [114] T. J. Macdonald *et al.*, "CuInS₂/ZnS nanocrystals as sensitizers for NiO photocathodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 25, pp. 13324–13331, 2015.
- [115] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5nd ed. Rio de Janeiro, 1978.

- [116] K. Siegbahn and K. Edvarson, " β -Ray spectroscopy in the precision range of $1 : 10^5$," *Nuclear Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 137–159, Jan. 1956.
- [117] D. Briggs and J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester: IM Publications, 2003.
- [118] "XPS Image." [Online]. Available: [http://jacobs.physik.uni-saarland.de/images/Photomission Setup.jpg](http://jacobs.physik.uni-saarland.de/images/Photomission%20Setup.jpg).
- [119] L. de Broglie, *La physique nouvelle et les quanta*. Paris, 1937.
- [120] J. Stodolka, H. Jaksch, J. Marshman, J. Yang, J.-C. Menard, and M. Albiez, "High Resolution Imaging at Low Acceleration Voltages and low beam currents with MERLIN," *J. Nano Sc. Tech*, vol. 3, pp. 48–52, 2015.
- [121] H. Schnider and H. Strehlow, "The comparison of half-wave potentials in different solvents," *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, vol. 12, no. 5–6. pp. 530–534, Nov-1966.
- [122] C. H. Rios-reyes, M. Granados-neri, and L. H. Mendoza-huizar, "Kinetic Study of the Cobalt Electrodeposition onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Sulfate Solutions," *Quimica Nova*, vol. 32, no. 9, pp. 2382–2386, 2009.
- [123] L. H. Mendoza-Huizar and C. H. Rios-Reyes, "Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 737–745, Apr. 2011.
- [124] M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, "The electrocrystallisation of nickel," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 119, no. 1, pp. 187–195, Feb. 1981.
- [125] K. I. Pandya, W. E. O'Grady, D. a Corrigan, J. McBreen, and R. W. Hoffman, "Extended x-ray absorption fine structure investigations of nickel hydroxides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 1, pp. 21–26, Jan. 1990.
- [126] I. S. Brandt, C. A. Martins, V. C. Zoldan, A. D. C. Viegas, J. H. Dias Da Silva, and A. A. Pasa, "Structural and optical properties

- of Cu₂O crystalline electrodeposited films,” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 144–151, 2014.
- [127] G. Busca and V. Lorenzelli, “Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces,” *Materials Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 89–126, Jan. 1982.
- [128] Y. Li, J. Yao, Y. Zhu, Z. Zou, and H. Wang, “Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide,” *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 177–183, Apr. 2012.
- [129] S. Deabate, F. Fourgeot, and F. Henn, “X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrolysis,” *Fuel and Energy Abstracts*, vol. 41, no. 5, p. 295, 2000.
- [130] M. C. Bernard, R. Cortes, M. Keddad, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Senyarich, “Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂,” *Journal of Power Sources*, vol. 63, no. 2, pp. 247–254, Dec. 1996.
- [131] S. S. Mitra, “Vibration Spectra of Solids,” *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, vol. 13, no. C, pp. 1–80, 1962.
- [132] Y. H. Kwon, S. H. Chun, J. H. Han, and H. K. Cho, “Correlation between electrical properties and point defects in NiO thin films,” *Metals and Materials International*, vol. 18, no. 6, pp. 1003–1007, 2012.
- [133] N. S. McIntyre, “Quantitative analysis of thin oxide films using x-ray photoelectron spectroscopy and rastered ion bombardment,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 14, no. 1, p. 181, Jan. 1977.
- [134] J. M. McKay and V. E. Henrich, “Surface electronic structure of NiO: Defect states, O₂ and H₂O interactions,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 10, pp. 6764–6772, 1985.
- [135] D. a. Wruck, “Structure and Electronic Properties of

- Electrochromic NiO Films,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 4. p. 1097, 1993.
- [136] Z. Xu, J. Yu, G. Liu, B. Cheng, P. Zhou, and X. Li, “Microemulsion-assisted synthesis of hierarchical porous Ni(OH)₂/SiO₂ composites toward efficient removal of formaldehyde in air.,” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, pp. 10190–10197, 2013.
- [137] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, and R. S. C. Smart, “X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, no. 4, pp. 324–332, 2009.
- [138] Z. Q. Liu *et al.*, “Facile hydrothermal synthesis of urchin-like NiCo₂O₄ spheres as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 16, pp. 6657–6662, May 2013.
- [139] S. E. Ziemniak and M. a. Goyette, “Nickel(II) oxide solubility and phase stability in high temperature aqueous solutions,” *Journal of Solution Chemistry*, vol. 33, no. 9, pp. 1135–1159, 2004.
- [140] J. Yan, W. Sun, T. Wei, Q. Zhang, Z. Fan, and F. Wei, “Fabrication and electrochemical performances of hierarchical porous Ni(OH)₂ nanoflakes anchored on graphene sheets,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 23, p. 11494, 2012.
- [141] “CODATA Value: Faraday constant.” [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?f>. [Accessed: 10-May-2017].
- [142] E. L. Littauer, W. R. Momyer, and K. C. Tsai, “Current efficiency in the lithium-water battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 2, no. 2, pp. 163–176, 1977.
- [143] W. Lv, R. Zhang, P. Gao, and L. Lei, “Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode,” *Journal of Power Sources*, vol. 253, no. October, pp. 276–281, 2014.

- [144] A. Naor, N. Eliaz, and E. Gileadi, "Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 25, pp. 6028–6035, 2009.
- [145] W. Wu, N. Eliaz, and E. Gileadi, "The Effects of pH and Temperature on Electrodeposition of Re-Ir-Ni Coatings from Aqueous Solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 1, pp. D20–D26, 2014.
- [146] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, and H. Terryn, "Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7310–7317, May 2007.
- [147] J. Li, Z. Liu, E. Lei, and Z. Zhu, "Effects of potential and temperature on the electrodeposited porous zinc oxide films," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 26, no. 1, pp. 47–51, Feb. 2011.
- [148] C. H. Voon and M. N. Derman, "Effect of Electrolyte Concentration on the Growth of Porous Anodic Aluminium Oxide (AAO) on Al-Mn Alloys," *Advanced Materials Research*, vol. 626, no. January, pp. 610–614, Dec. 2012.
- [149] L. T. Quispe, C. C. P. Cid, A. Mello, I. S. Brandt, and A. A. Pasa, "Anodic Synthesis of β -Ni(OH)₂ Thin Films on Si(100)," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 7, pp. N64–N69, May 2017.
- [150] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, and Y. Xia, "Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide," *Nature Communications*, vol. 7, no. May, p. 11741, May 2016.
- [151] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, and H. M. Chen, "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 337–365, 2017.
- [152] G. Anandha Babu, G. Ravi, T. Mahalingam, M. Kumaresavanji, and Y. Hayakawa, "Influence of microwave power on the

- preparation of NiO nanoflakes for enhanced magnetic and supercapacitor applications,” *Dalton Trans.*, vol. 44, no. 10, pp. 4485–4497, 2015.
- [153] C. Luo, D. Li, W. Wu, Y. Zhang, and C. Pan, “Preparation of porous micro–nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 6, p. 3090, 2014.
- [154] C. Park, J. Kim, K. Lee, S. K. Oh, H. J. Kang, and N. S. Park, “Electronic, Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering,” *Applied Science and Convergence Technology*, vol. 24, no. 3, pp. 72–76, May 2015.
- [155] X. Fan, G. Fang, F. Cheng, P. Qin, H. Huang, and Y. Li, “Enhanced performance and stability in PBDTTT-C-T : PC 70 BM polymer solar cells by optimizing thickness of NiO x buffer layers,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 30, p. 305106, Jul. 2013.
- [156] D. S. Dalavi *et al.*, “Electrochromic properties of dandelion flower like nickel oxide thin films,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 4, pp. 1035–1039, 2013.
- [157] S. Park *et al.*, “Interaction and ordering of vacancy defects in NiO,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 13, p. 134103, Apr. 2008.
- [158] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, and N. S. McIntyre, “New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides,” *Surface Science*, vol. 600, no. 9, pp. 1771–1779, May 2006.
- [159] R. J. O. Mossaneck *et al.*, “Investigation of surface and non-local screening effects in the Ni 2p core level photoemission spectra of NiO,” *Chemical Physics Letters*, vol. 501, no. 4–6, pp. 437–441, Jan. 2011.
- [160] L. Soriano, I. Preda, A. Gutiérrez, S. Palacín, M. Abbate, and A. Vollmer, “Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 23, p. 233417, Jun. 2007.

- [161] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, “Nonlocal screening effects in 2 p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds,” *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 16, pp. 2459–2462, Apr. 1993.
- [162] B. P. Payne, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, “Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 185, no. 5–7, pp. 159–166, Aug. 2012.
- [163] W. Chia-Ching and Y. Cheng-Fu, “Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method.,” *Nanoscale research letters*, vol. 8, no. 1, p. 33, 2013.
- [164] C. P. Li, A. Proctor, and D. M. Hercules, “Curve Fitting Analysis of ESCA Ni 2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al₂O₃ Catalysts,” *Applied Spectroscopy*, vol. 38, no. 6, pp. 880–886, Nov. 1984.
- [165] A. N. Mansour, “Characterization of β - Ni(OH)₂ by XPS,” *Surface Science Spectra*, vol. 3, no. 3, pp. 239–246, 1994.
- [166] L. N. Lie, “High Pressure Oxidation of Silicon in Dry Oxygen,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, no. 12, p. 2828, 1982.
- [167] H. Föll, “The Importance of Silicon Dioxide.” [Online]. Available: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/ammat/elmat_en/kap_6/backbone/r6_2_1.html.