

Estudos eletroquímicos e estruturais relacionados à utilização de Cério (Ce^{3+}) como aditivo do eletrodo de hidróxido de níquel

Structural and electrochemical studies on the utilization of Cerium (Ce^{3+}) as an additive for nickel hydroxide electrode

Marcio Vidotti; Carlos M. Chague; Susana I. Córdoba de Torresi

Resumo

Neste trabalho descrevemos os estudos eletroquímicos e estruturais relacionados à adição de cério como aditivo ao eletrodo de hidróxido de níquel. Filmes finos foram crescidos galvanostaticamente com diferentes quantidades de cério, onde seu comportamento foi estudado através de medidas eletroquímicas, além de medidas espectroscópicas, sendo realizados experimentos “in situ” para averiguar o comportamento eletrocromático do eletrodo. A quantificação das espécies foi realizada por ICP-OES. Foi determinado que o cério aumenta a durabilidade do eletrodo de hidróxido de níquel, devido às mudanças de suas propriedades estruturais, sendo estas avaliadas por espectros Raman.

Palavras-chave: Hidróxido de níquel. Aditivos. Cério.

Abstract

This paper describes electrochemical and spectroscopic studies on the utilization of cerium atoms as additives for nickel hydroxide electrodes. Thin films were galvanostatically grown with different amounts of cerium and mixed electrodes were studied by electrochemical measurements and the spectroscopic technique. The electrochromic behavior was investigated by “in situ” experiments, while the amount of species was determined by ICP-OES. The addition of cerium to nickel hydroxide electrodes increases durability, due to modifications in the structural properties, as seen by Raman spectras.

Key words: Nickel hydroxide. Additives. Cerium.

Introdução

O hidróxido de níquel tem sido o objeto de um grande número de estudos, uma vez que sua aplicação em baterias secundárias é bastante difundida, assim como na utilização de aditivos. (SOOD, 1986; UNATES et al., 1992; KIM; SRINIVASAN, 1990). Em aparelhos portáteis comerciais, as baterias mais empregadas são as de níquel hidreto metálico, onde todas usam o hidróxido de níquel como o

material ativo no eletrodo positivo. Desse modo, a melhora de suas propriedades eletroquímicas é de grande interesse e relevância na construção de baterias com maior eficiência de carga, além do aumento de vida útil do dispositivo. Apesar de certas vantagens como uma longa vida de ciclagem, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado. Efetivamente, os potenciais das reações $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 estão muito próximos

¹ Doutor pelo Instituto de Química, Universidade de São Paulo; mvidotti@iq.usp.br.

² Graduado pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

³ Professora Titular do Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Departamento de Química Fundamental; storresi@iq.usp.br.

afetando desta forma seu desempenho em aplicações comerciais (BING et al., 1999; TORRESI, 1995; NATARAJAN; OHKUBO; NOGANI, 1996).

O hidróxido de níquel apresenta distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido, como no oxidado. O hidróxido de níquel, basicamente, pode apresentar-se sob dois polimorfos, denominados α e β , e a diferença estrutural entre os dois é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura β , e desordenado na estrutura α . Neste último, moléculas de água e os ânions ocupam os espaços entre as camadas. As diferentes fases encontradas no hidróxido de níquel foram inicialmente propostas por Bode, Delmelt e Witte (1966), e, na Figura 1 é mostrada uma ilustração esquemática deste diagrama.

A estrutura β apresenta um espaçamento entre as camadas de 4.8 Å, enquanto na estrutura α o espaçamento é de 8 Å (AUDEMER et al., 1997; OLIVA; LEONARDI; LAURENT, 1982). Usualmente, a fase β é comumente utilizada em baterias comerciais, entretanto, o α -Ni(OH)₂ tem mostrado melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase β , devido à alta desordem e espaçamento entre as lamelas, os processos difusionais são amplamente facilitados (PROVAZI et al., 2001; KIM; KIM, 1998).

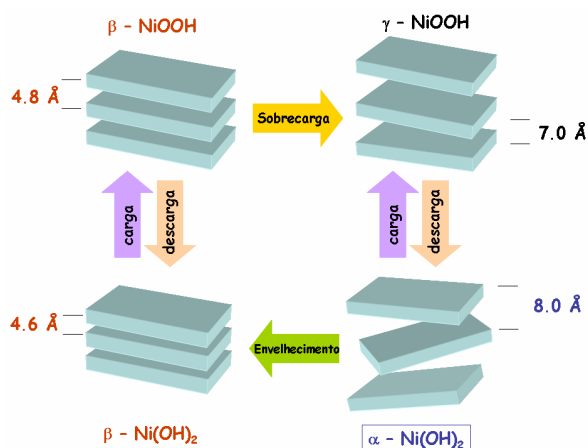


Figura 1. Representação esquemática das diferentes fases encontradas no hidróxido de níquel.

Depois de prolongados ciclos de oxidação / redução, tipicamente a transformação α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH para β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH, o par α/γ possui uma maior capacidade de descarga do que o par β (II) / β (III). Porém, o α -Ni(OH)₂ é naturalmente convertido a β -Ni(OH)₂ em meio alcalino, desta forma, a estabilização da fase α é um importante passo tecnológico para sua aplicação em grande escala.

No tratamento de eletrodos para baterias, é habitual o uso de aditivos ao material ativo para melhorar seu desempenho, que é limitado, seja por restrições químicas das espécies que participam das reações, seja pelo desgaste natural causado pelo processo de carga / descarga. No caso do hidróxido de níquel, a utilização de aditivos visa à melhora das seguintes características:

- Melhorar a eficiência de carga, separando os potenciais dos pares redox Ni^{II}/Ni^{III} e OH⁻/O₂;
- Melhorar as propriedades mecânicas do eletrodo, evitando seu intumescimento, conhecido como efeito γ ;
- Melhorar a condutividade, especialmente no estado reduzido;
- Melhorar o contraste óptico, eficiência eletrocromática e obter filmes mais uniformes.

Diversos estudos foram realizados para estabilizar o α -Ni(OH)₂ em meio alcalino, substituindo parcialmente o Ni por Co, Fe, Al, Zn no hidróxido de níquel (BING et al., 1999; CÓRDOBA DE TORRESI, 1995; SOOD, 1986; CORRIGAN; BENDERT, 1989). A incorporação de cátions trivalentes no hidróxido pode levar a uma estabilização do α -Ni(OH)₂ pois a presença de uma carga positiva em excesso faz com que ânions sejam inseridos entre as camadas do hidróxido para compensar a carga através de interações eletrostáticas. Porém, visando a um sistema diferenciado, utilizamos cátions Ce³⁺ como aditivo.

Experimental

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(SO_4)_2$ (Cromato Produtos Químicos), HCl, KOH, KCl (Shynth), $Ce(NO_3)_3$ (Prolabo) foram utilizados como recebidos, e não foram realizadas etapas de purificação. Todas as soluções foram feitas utilizando água deionizada por um sistema Elga System UHQ.

Medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando um potenciostato/galvanostato Ecochemie, modelo AUTOLAB PGSTAT 30. As análises cromogênicas foram efetuadas simultaneamente com as medidas eletroquímicas, usando uma fonte de luz de estado sólido, incidindo uma radiação monocromática, 457 nm (WPI, Inc). Cabos plásticos de fibra óptica de 1mm de diâmetro foram usados no transporte da luz da cela a um amplificador fotodiodo PDA 1 (WPI, Inc), arquitetado para a detecção de baixos níveis de luz com uma corrente de resolução tipicamente de 1 pA. A saída do sinal do PDA 1 foi distribuída à entrada analógica do potenciostato, obtendo-se, assim, as medidas “in situ” corrente / transmitância com o potencial aplicado.

O estudo sobre as propriedades espectroscópicas foi realizado registrando os espectros Raman dos pós de hidróxido de níquel em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope 3000, utilizando radiação excitante de 632,8 nm. Experimentos de espectroscopia de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido (ICP-OES) foram realizados em colaboração com a Prof^a. Dra. Elisabeth de Oliveira, com o uso de um espectrômetro Spectro Cirrus.

Os estudos espectro-eletroquímicos do hidróxido de níquel foram realizados acerca de filmes finos preparados eletroquimicamente. Os filmes de $Ni(OH)_2$ aditivados com Ce^{3+} foram depositados sobre ITO ($R = 20 \Omega \text{ cm}^2$, Delta Technologies), mantendo-se a área de deposição constante para todos os filmes formados, 1 cm^2 . A partir de uma solução de $Ni(NO_3)_2$ e $Ce(NO_3)_3$ em diferentes

proporções, aplica-se uma densidade de corrente catódica de $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ durante 30 segundos. Essa síntese também é conhecido como procedimento de Corrigan e Bendert (1989), sendo obtidos o α - $Ni(OH)_2$.

Para obter os pós dos α -hidróxidos, estes foram precipitados utilizando solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de soluções de $NiSO_4$ 1 M pura ou com adição de 2,1 e 4,2% de $Ce(NO_3)_3$. Já para a obtenção dos β -hidróxidos foi utilizado o método de Merlin, Teichner e Sur (1953), que consiste na precipitação dos hidróxidos pelo aquecimento, em banho termostatizado a 90°C por 45 minutos, de soluções preparadas pela adição de 5mL de $NiSO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pura ou com 2,1 e 4,2% de $Ce(NO_3)_3$ em 25mL de solução NH_4OH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após a precipitação, os hidróxidos foram filtrados, lavados com água e secos em estufa a 60°C .

As amostras das soluções de partida foram preparadas diluindo-se 2,3 mL de solução aquosa $Ni(NO_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (e das soluções com diferentes quantidades de $Ce(NO_3)_3$) para 5,0 mL. Os filmes foram depositados galvanostaticamente em eletrodo de platina ($S = 1,2 \text{ cm}^2$) por 120 segundos, aplicando uma corrente de $-2,5 \text{ mA}$, lavados e então dissolvidos em 5,0 mL de solução ácida (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizada também como branco), os experimentos de ICP-OES foram realizados em triplicata.

Resultados e discussões

Os filmes depositados e suas respectivas soluções de partida foram analisados pela técnica de ICP-OES para avaliar o teor de níquel e cério. A espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma de argônio induzido tem uma ampla aplicação na determinação de metais em água, com a vantagem de detectar diversos elementos em quantidades maiores e menores, sem mudança nos parâmetros experimentais. Os resultados encontram-se nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Análise de ICP-OES das soluções de partida.

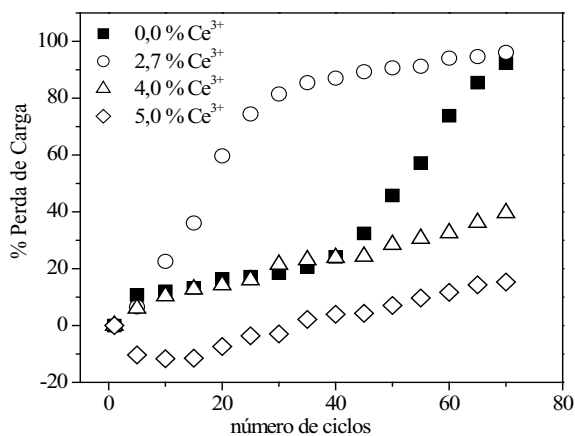
| % nominal | Ni ²⁺ (ppm) | Ce ³⁺ (ppm) | % Ce ³⁺ | massa Ce ³⁺ (g) |
|-----------|------------------------|------------------------|--------------------|----------------------------|
| 0 | 5,8 | 0 | 0 | 0 |
| 2,5 | 5,74 | 0,084 | 1,44 | $8,41 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 5,89 | 0,2 | 3,29 | $2,01 \cdot 10^{-2}$ |
| 7,5 | 5,91 | 0,32 | 5,14 | $3,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 10 | 5,76 | 0,45 | 7,21 | $4,47 \cdot 10^{-2}$ |

Tabela 2. Análise de ICP-OES dos filmes formados galvanostaticamente.

| % nominal | Ni ²⁺ (ppm) | Ce ³⁺ (ppm) | % Ce ³⁺ | massa Ce ³⁺ (g) |
|-----------|------------------------|------------------------|--------------------|----------------------------|
| 0 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| 2,5 | 22,9 | 0,82 | 3,44 | $8,16 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | 20,7 | 1,38 | 6,24 | $1,38 \cdot 10^{-5}$ |
| 7,5 | 19,4 | 1,92 | 8,99 | $1,92 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 | 18,2 | 2,31 | 11,23 | $2,31 \cdot 10^{-5}$ |

É possível verificar que a proporção nominal de cério é bastante similar à encontrada em solução e também nos filmes eletrodepositados, podendo, dessa forma, ser diretamente relacionados. Outro aspecto considerado é que a massa de cério presente no filme é de 3 ordens de grandeza menor do que o presente na solução, desta forma as razões entre níquel e cério não seriam drasticamente alteradas pela deposição de filmes em maiores concentrações.

Para o estudo de durabilidade dos eletrodos, filmes de hidróxido de níquel na presença de cério, foram crescidos galvanostaticamente por 200 segundos e submetidos a voltametrias cíclicas contínuas em eletrólito aquoso KOH 5,0 mol L⁻¹. Pelos voltamogramas foi possível calcular a carga de cada ciclo. Os resultados são apresentados na Figura 2 onde são apresentadas as perdas de carga em relação ao número de ciclos. Após os experimentos, a proporção de cério nos mesmos foi obtida por ICP-OES, sendo indicadas.

**Figura 2.** Perda de carga dos filmes de Ni(OH)₂ puros e na presença de cério em diversas proporções. Eletrólito: KOH 5,0 mol L⁻¹, Pt e Ag/AgCl usados como contra-eletrodo e referência, respectivamente, $v = 10$ mVs⁻¹.

Os filmes contendo cério possuem um comportamento bastante distinto se comparados ao filme contendo o hidróxido de níquel puro. O filme contendo 2,7 % de cério tem uma perda de carga muito elevada, e, no fim do experimento, aproximadamente 90 % da capacidade do eletrodo foi perdida. Já os filmes com 4 e 5 % de cério apresentam comportamentos diferentes, uma vez que não sofrem uma perda de carga tão intensa, e ao fim do processo, ambos têm uma capacidade de carga superior ao filme de hidróxido de níquel sem aditivos. Com esses experimentos, é possível dizer que a utilização deste aditivo é bastante promissora no desenvolvimento de materiais ativos em baterias secundárias.

Também foi verificado o comportamento eletrocromico do filme, uma vez que o hidróxido de níquel quando oxidado se torna marrom-escuro, voltando a ser transparente em seu estado reduzido (VIDOTTI et al., 2006; PROVAZI et al., 2001). A seguir, na Figura 3, são mostrados os voltamogramas cíclicos juntamente com as medidas de transmitância “in situ” de um eletrodo transparente condutor (ITO) modificado por uma deposição galvanostática por 50 segundos, contendo 5% de Ce³⁺. Área ativa do eletrodo: 1,0 cm².

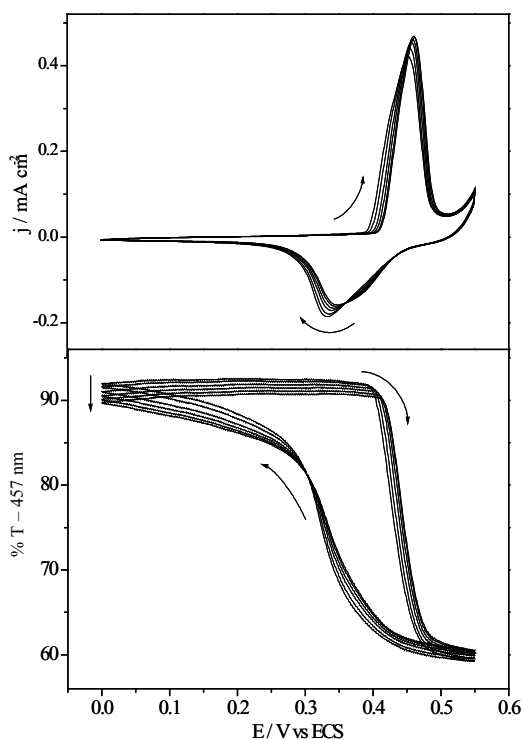


Figura 3. Resposta electrocromica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contendo 5% Ce^{3+} , depositado galvanostaticamente por 50 segundos. Eletrodos de platina e ECS (eletrodo de calomelano saturado) utilizados como contra e referenca, respectivamente, solução aquosa KOH 0.1 mol L^{-1} , $v = 10$ mVs $^{-1}$. 30 ciclos.

 possível verificar um comportamento muito similar ao encontrado para eletrodos de hidróxido de níquel puros, tipicamente da fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (VIDOTTI et al., 2006), salvo pela menor resposta electroquímica, evidenciada por valores de densidade de corrente ligeiramente inferiores. Esse fato evidencia a substituição dos átomos de níquel por cério, quando comparados com os eletrodos sem a presença de cério (VIDOTTI et al., 2006). Porém, é obtida uma sensível melhora na resposta electrocromica, com uma maior variação de transmitância e uma melhor reversibilidade electrocromica. A eficiência electrocromica para este eletrodo foi calculada como sendo de 68 $\text{C}^{-1} \text{cm}^2$, ligeiramente superior ao filme puro de hidróxido de níquel, crescido e testado nas mesmas condições (VIDOTTI et al., 2006).

Espectros Raman dos ps de hidróxido de níquel foram obtidos com o intuito de se encontrar possíveis diferenças estruturais entre os filmes puros e os aditivados que complementassem os dados electroquímicos. Infelizmente, o hidróxido de níquel é um espalhador fraco de radiação, fato que limita a obtenção de espectros a partir de filmes electrodepositados. Para se superar esta limitação, foram preparados ps de diferentes amostras de hidróxido de níquel, com diferentes quantidades de cério. Os espectros para o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ são apresentados na Figura 4, para o $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, na Figura 5.

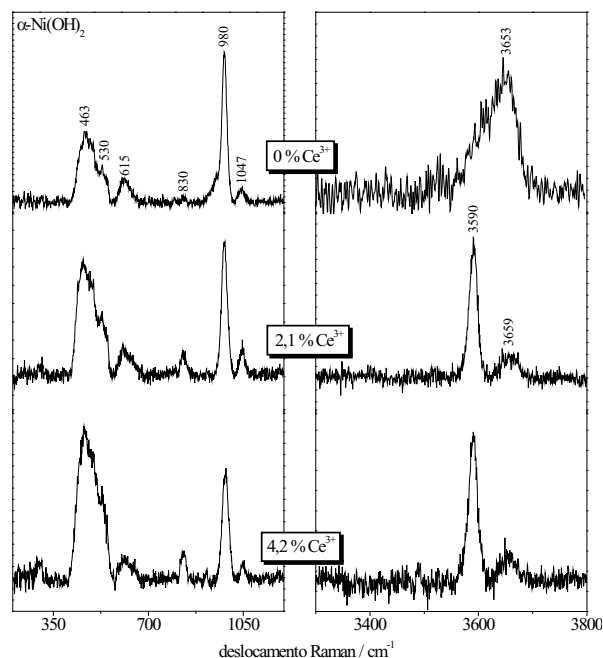


Figura 4. Espectros Raman obtidos para os ps de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ com diferentes quantidade de cério. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

A banda em 463 cm^{-1}  característica do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, e corresponde ao estiramento $\text{Ni} - \text{O}(\text{H})$. Os átomos de sulfato residuais adsorvidos podem ser visualizados por um conjunto de bandas entre 600 – 1100 cm^{-1} . Os dois picos a 980 e 1047 cm^{-1} são normalmente observados em solução de H_2SO_4 e correspondem, respectivamente,  presença de ion sulfato SO_4^{2-} e hidrogeno sulfato HSO_4^+ (HASDOU et al., 1996). A banda em 615 cm^{-1}  atribuída do

hepta-hidratado NiSO_4 , que também possui bandas ao redor de 470, 440 e 380 cm^{-1} (DELICHERE; HUGOT-LE; YU, 1986). Às altas frequências, a banda em 3653 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH do hidróxido. Esta banda é bastante larga e decorre da baixa organização estrutural, da mesma maneira que as bandas a baixas frequências, em especial do conjunto de bandas na região de $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ (DEABATE; FOURGEOT; HENN, 2000).

A incorporação do cério provoca mudanças estruturais na fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Primeiramente, em baixas frequências, é possível ver uma diminuição de intensidade relativa das bandas em 615 e 980 cm^{-1} , em relação a banda em 463 cm^{-1} além de um estreitamento do espectro nesta região. Este fato pode estar relacionado com a diminuição de íons sulfato no retículo cristalino, sendo substituído por átomos de cério, provocando uma maior organização estrutural, também evidenciada pelo surgimento de uma banda estreita em 3590 cm^{-1} e outra banda em 3659 cm^{-1} que correspondem ao estiramento OH, encontrado na fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, com alta organização estrutural. Este fato pode ser a explicação relacionada com a menor perda de carga encontrada para os filmes contendo 4% e 5% de cério, uma vez que os processos de oxidação e redução são acompanhados por uma variação da distância interlamelar do hidróxido, que, com o passar dos ciclos, torna-se irreversível. O fato de ser encontrada um estrutura mais organizada, como na fase β , certamente impõe uma menor variação entre as lamelas, aumentando assim, sua durabilidade. Vale lembrar que como visto na Figura 3, foi encontrado um comportamento voltamétrico típico da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

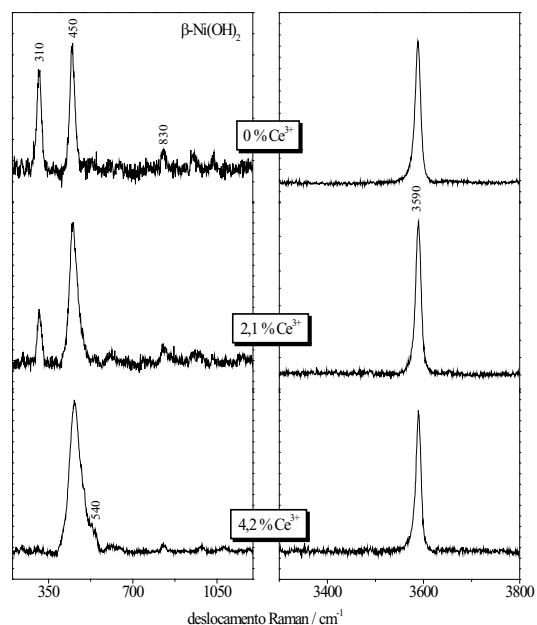


Figura 5. Espectros Raman obtidos para os pós de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com diferentes quantidade de cério. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$.

No $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a banda em 3590 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico OH, esta banda é bem definida, intensa e estreita, resultado de uma estrutura altamente definida. Na região de baixa frequência, as bandas em 310 e 450 cm^{-1} são referentes à vibração Ni – OH do tipo “E” e ao estiramento Ni – O (DEABATE; FOURGEOT; HENN, 2000), também são estreitas e intensas, intensificando a organização estrutural. Nota-se a ausência das bandas relativas aos íons sulfato.

A adição de cério não provoca mudanças nos espectros a altas frequências, porém ao contrário do observado nos α -hidróxidos, causa um alargamento na banda em 450 cm^{-1} e a diminuição da intensidade relativa da banda em 310 cm^{-1} , indicando que a presença do cério leva a uma organização estrutural diferenciada, assim como no α hidróxido.

Conclusões

Os experimentos de espectroscopia Raman indicaram que há uma incorporação efetiva átomos

de cério no retículo cristalino do hidróxido de níquel, causando modificações estruturais, em especial nos α -hidróxidos, levando em consideração os dados eletroquímicos. A estrutura desorganizada e aberta do α -Ni(OH)₂ é responsável pela capacidade de carga superior se comparada à fase β -Ni(OH)₂, mais fechada e organizada, porém, termodinamicamente mais estável. A incorporação de cério causa uma maior organização estrutural, porém o eletrodo apresentou um comportamento voltamétrico típico da fase α -Ni(OH)₂, na qual ocorreu uma menor perda de carga durante a ciclagem contínua, em comparação com o eletrodo sem a presença de cério.

Referências

- AUDEMER, A.; DELAHAYE, A.; FARHI, R.; EPPE, N. S.; TARASCON, J. M. Electrochemical and Raman studies of beta-type nickel hydroxides Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ electrode materials. *Journal of The Electrochemical Society*, Baltimore, v. 144, n. 8, p. 2614-2620, 1997
- BING, L.; HUATANG, Y.; YUNSHI, Z.; ZUOXIANG, Z.; DEYING, S. Cyclic voltammetric studies of stabilized β -nickel hydroxide electrode. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 79, n. 2, p. 277-280, 1999.
- BODE, H.; DELMELT, K.; WITTE, J. Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode? I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 11, n. 8, p. 1079-1087, 1966.
- CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. The effect of manganese addition on nickel hydroxide electrodes with emphasis on its electrochromic properties. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 40, n. 9, p. 1101-1107, 1995.
- CORRIGAN, D. A., BENDERT, R. M. Effect of coprecipitated metal-ions on the electrochemistry of nickel-hydroxide thin-films – cyclic voltammetry in 1M koh. *Journal of The Electrochemical Society*, Baltimore, v. 136, n. 5, p. 1369-1374, 1989.
- DEABATE, S.; FOURGEOT, F.; HENN, F. Effect of coprecipitated metal-ions on the electrochemistry of nickel-hydroxide thin-films - cyclic voltammetry in 1M koh. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 87, n. 1-2, p. 125-136, 2000.
- DELICHERE, P.; HUGOT-LE, A. G.; YU, N. Identification by in situ raman-spectroscopy of the films grown during the polarization of nickel in sulfuric solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, Baltimore, v. 133, n. 10, p. 2106-2107, 1986.
- HASDOU, A.; POURCELLY, G.; HUGUET, P. J.; BRIBES, J.; SANDEAUX, J.; GAVACH, C.; DOBOUIS, M. Sorption and transport of sulfate species in an anion exchange membrane in contact with Na₂SO₄-H₂SO₄ solutions determined by radiotracers and Raman spectroscopy. *New Journal of Chemistry*, Paris, v. 20, n., p. 515, 1996.
- KIM, Y. J.; SRINIVASAN, S. Effect of hydrogen on discharge behavior of the nickel-oxide electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, London, v. 20, n. 2, p. 337, 1990.
- KIM, M. S.; KIM, K. B. A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of The Electrochemical Society*, Baltimore, v. 145, n. 2, p. 507-511, 1998.
- MERLIN, A.; TEICHNER, S. J.; SUR L. A preparation et levolution thermique de lhydroxyde de nickel. *Acad. Sci, Local*, v. 236, n., p. 1892, 1953.
- NATARAJAN, C.; OHKUBO S.; NOGANI G. Influence of film processing temperature on the electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 86-88, n. 2, p. 949-953, 1996.
- OLIVA, P.; LEONARDI, J.; LAURENT, J. F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 8, n. 2, p. 229-255, 1982.
- PROVAZI, K.; GIZ, M. J.; DALL'ANTONIA, L. H.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 102, n. 1, p. 224-232, 2001
- SOOD, A. K. J. Studies on the effect of cobalt addition to the nickel-hydroxide electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, London, v. 16, n. 2, p. 274-280, 1986.
- UNATES, M. E.; FOLQUER, M. E.; VILCHE, J. R.; ARVÍA, A. J. The influence of foreign cations on the electrochemical-behavior of the nickel-hydroxide electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, Baltimore, v. 139, n. 10, p. 2697-2704, 1992.
- VIDOTTI, M.; VAN GRECO, C.; PONZIO, E. A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Sonochemically synthesized Ni (OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. *Electrochemistry communications*, New York, v. 8, n. 4, p. 554-560, 2006.

