

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NiCo₂O₄/NiO OBTIDO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

R. N. R. SILVA¹, M. M. OLIVEIRA^{1,2*}, J. H. G. RANGEL², J. S. VASCONCELOS², I. C. NOGUEIRA¹,
J. SILVA² e J. M. R. MERCURY^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
marcelo@ifma.edu.br*

Artigo submetido em julho/2015 e aceito em fevereiro/2016

DOI: 10.15628/holos.2016.3238

RESUMO

A cobaltita de níquel NiCo₂O₄ de estrutura do tipo espinélio e suas soluções sólidas (Ni_xCo_{1-x}O₄), tem sido amplamente utilizadas em materiais para armazenamento eletrônico de informação, catodo de baterias recargáveis de lítio, termistores, sensores de gás, eletrocatalise e supercapacitores, devido a sua elevada condutividade elétrica e propriedades antiferromagnéticas. Entretanto este material apresenta baixa estabilidade térmica em torno dos 400 °C, o que ocasiona a perda de NiO, afetando de maneira significativa as propriedades físicas e estruturais do material produzido. Neste trabalho o composto

NiCo₂O₄/NiO, foi preparado pelo método dos precursores poliméricos numa razão mássica de 60/40 entre o agente quelante (ácido cítrico) e o polimerizante (etilenoglicol). O gel polimérico obtido foi calcinado a 350 °C para a eliminação do material orgânico e em seguida tratado termicamente às temperaturas de 450 °C, 550 °C e 750 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por TG/DSC, Difração de raios X (DRX), Refinamento Rietveld e Espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que é possível se obter a fase cobaltita de níquel (NiCo₂O₄) independente do tratamento térmico empregado.

PALAVRAS-CHAVE: Cobaltita de Níquel, Spinélio de Níquel, Pechini.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL COBALTITE (NiCo₂O₄) OBTAINED BY THE POLYMERIC PRECURSORS METHOD

ABSTRACT

Nickel cobaltite spinel (NiCo₂O₄) and its solid solutions (Ni_xCo_{1-x}O₄) have been widely employed in materials for electronic information storage, as cathodes for rechargeable lithium batteries, temperature sensors, thermistors, gas sensors, electrocatalysis and supercapacitors due to their high electrical conductivity and antiferromagnetic properties. However, this material has low thermal stability at around 400 °C, which leads to loss of NiO, significantly affecting the material's physical and structural properties. In this work NiCo₂O₄ / NiO composite was prepared by the polymeric precursor at a

weight ratio of 60/40 between the chelating agent (citric acid) and polymerizing (ethylene glycol). The obtained polymer gel was calcined at 350 °C for the removal of organic material and then heat treated at temperatures of 450 °C, 550 °C and 750 °C. The materials were characterized by TG / DSC, X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement and Raman spectroscopy. The results showed that it is possible to obtain the nickel cobaltite phase (NiCo₂O₄) independent of heat treatment employed.

KEYWORDS: Nickel cobaltite, Nickel spinel structure, Pechini method.

1 INTRODUÇÃO

Materiais a base de cobalto e níquel apresentam diversas aplicações como Capacitores, supercapacitores, sensores químicos, baterias de lítio, eletrocatalise (ROGINSKAYA et al., 1997; WINDISCH, EXARHOS E SHARMA, 2002; WU et al., 2011; SALUNHE et al., 2011). A Cobaltita de Níquel (NiCo_2O_4) é um material cerâmico que apresenta múltiplas valências em uma estrutura cristalina do tipo espinélio (AB_2O_4) ou com uma estrutura espinélio invertida $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$. Na literatura, a maneira pela qual os íons de níquel, cobalto e seus estados de oxidação estão distribuídos, tem sido bastante discutida (ROGINSKAYA et al., 1997; NYDEGGER, COUDERC, LANGELL, 1999).

Alguns modelos de distribuição têm sido propostos para explicar os diferentes estados de oxidação que apresentam o Co, e o Ni, nestes compostos, entre eles: $\text{Co}^{3+}_{\text{hs}}[\text{Ni}^{2+}_{\text{hs}}\text{Co}^{3+}_{\text{ls}}]\text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_{\text{hs}}[\text{Ni}^{3+}_{\text{ls}}\text{Co}^{3+}_{\text{ls}}]\text{O}_4$, e $\text{Co}^{2+}_{0,9}\text{Co}^{3+}_{0,1}[\text{Ni}^{2+}_{0,9}\text{Ni}^{3+}_{0,1}\text{Co}^{3+}] \text{O}^{2-}_{3,2} \text{O}^{-}_{0,8}$, os subscritos hs e ls significam alto spin e baixo spin respectivamente (KNOP et al., 1968; KING E TSEUNG, 1974).

De acordo com a literatura a espinélio cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) apresenta baixa estabilidade térmica. Com o incremento da temperatura, essa estrutura começa a decompor-se gerando o óxido de níquel (NiO), o que indica que este material apresenta uma faixa de temperatura na qual é estável. Entretanto a estabilidade desse composto parece ser dependente da rota de processamento, da composição química e do tempo de tratamento térmico (WANG et al., 2012).

Vários pesquisadores têm proposto que esta faixa encontra-se entre 300-500 °C, sendo que a temperaturas maiores, a cobaltita de níquel começa a se decompor primeiramente em soluções sólidas do tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, resultando como produto final os óxidos de níquel (NiO) e cobalto (Co_3O_4 , CoO) (KOUMOTO E YANAGIDA, 1981; VERMA et al., 2008; CABO et al., 2009).

Alguns métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção deste material monofásico, homogêneo e de pequeno tamanho de partículas (incluindo em escala nanométrica) entre os quais se destacam co-precipitação (WANG et al., 2012), hidrotermal (BOLDRIN et al., 2007), sol-gel (PERES et al., 2012), decomposição térmica de nitratos (LSPHAM E TSEUNG, 2004), nanocasting (CABO et al., 2009) e combustão (VERMA et al., 2008).

Neste trabalho foi estudada a síntese e a caracterização do compósito $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$, obtido pelo método dos precursores poliméricos.

2 MATERIAS E MÉTODOS

Os matérias utilizados para a síntese da cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) foram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% PA (VETEC), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% PA (VETEC), ácido cítrico 99,5% PA (VETEC) e etileno glicol 99% PA (SYNTH).

Para a preparação do óxido NiCo_2O_4 , inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada, sob forte agitação constante e aquecimento, em placa aquecedora, em uma temperatura de 70°C por 30 min. Nesta solução aquosa de ácido cítrico dissolveu-se lentamente e separadamente os respectivos nitrato de níquel (0,158 mol) e cobalto (0,158 mol). Após a síntese dos citratos foi adicionado o etilenoglicol, para promover a polimerização, que ocorreu em uma temperatura igual a 110°C sob agitação constante. A relação utilizada entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60:40 % em massa. Após a polimerização formou-se uma resina que foi levada a um forno mufla a uma temperatura de 350 °C por 3 h onde ocorreu a formação do “puff” (polímero

pirolisado) e a liberação de parte da matéria orgânica. Após esta etapa, o material foi desaglomerado por moagem em um almofariz de ágata. O material foi então calcinado nas seguintes temperaturas 450 °C, 500 °C, 550 °C e 750 °C por 4h.

2.1 Caracterização dos materiais sintetizados

O óxido pré-calcinado a 350 °C/4h foi submetido à análise térmica (TG e DSC) até a temperatura de 1200°C, em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, em um equipamento de análise simultânea TG/DSC da Netzsch, modelo STA 409 PC/PG. Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC. O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°s⁻¹ em um intervalo de 2 θ entre 5° e 75°. Na obtenção dos difratogramas para a realização do refinamento, o difratômetro foi operado nas mesmas condições, porém com uma taxa de varredura de 0,01°/s, em um intervalo de 2 θ entre 10° e 110°. No cálculo dos parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas foi utilizado o método de refinamento de Rietveld com o auxílio do programa GSAS (General StructureAnalysis System) com interface gráfica EXPGUI (LARSON E VON DREELE, 1994; TOBY E EXPGUI, 2001). As fases presentes, os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalitos foram determinados com o auxílio deste software. As caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro Bluker, modelo RFS100, equipado com um laser de Nd:YAG ($\lambda=1064 \text{ nm}$) operado em 100mW. As medidas foram coletadas na região de 20 a 1200 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹. A morfologia das amostras foi observada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) PHILIPS, modelo XL-30 ESEM.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O comportamento térmico do pó pré-calcinado a 350 °C por 4 horas foi acompanhado pela análise termogravimétrica. A Figura 1 mostra a curva TG/DSC e pode-se observar que a curva TG apresenta 18,78% de perda de massa dividido em três regiões. A primeira, em torno de 2,71%, entre 100 °C e 275 °C corresponde a desidratação da amostra, a segunda ocorre entre 280 °C e 482 °C e apresenta uma perda em torno de 10,35%, que pode ser atribuída à decomposição do NiCo₂O₄ e a terceira acima de 800 °C, em torno de 5,72%, corresponde a decomposição completa da estrutura espinélio (NEHA et al., 2014).

Na curva de DSC obtida (Figura 1), pode-se observar a existência de dois eventos térmicos significativos na faixa de temperatura de 25 °C a 1200 °C. O primeiro é representado por pico exotérmico entre 300 °C e 400 °C, característico da cristalização da cobaltita de níquel (NiCo₂O₄), (WU et al., 2011). E um pico endotérmico a aproximadamente 900 °C, atribuído a transformação de fase do Co₃O₄ em CoO (KUBOON et al, 2011)

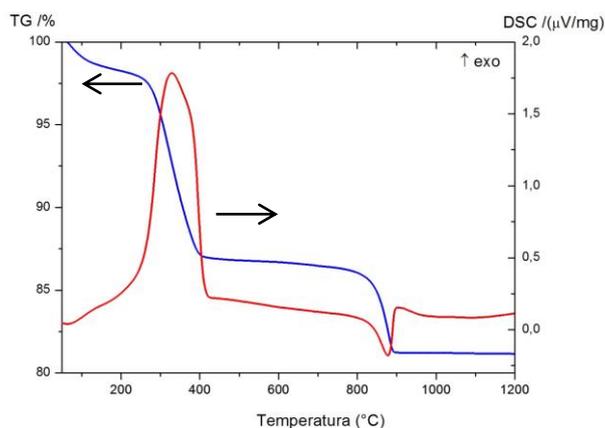


Figura 1: Curvas de TG e DSC da Cobaltita de Níquel calcinada a 350°C.

A Figura 2 mostra o padrão de DRX de quatro amostras obtidas a partir da calcinação do precursor nas temperaturas de 350 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C por 4 horas. É possível identificar em todas as amostras independente da temperatura de tratamento térmico empregado, a presença da fase cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) conforme a ficha JCPDS N° 73-1702. As reflexões marcadas com um asterisco nos padrões de difração correspondentes ao óxido de níquel (NiO) de fase cúbica nos planos (200) e (220), localizados em torno de $2\theta = 43,2^\circ$ e $2\theta = 63^\circ$ os quais foram indexadas conforme a ficha JCPDS N° 78-0429. A fase espinélio cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) torna-se deficiente de Ni com o aumento da temperatura de calcinação, o que resulta numa distorção da estrutura, e suas reflexões podem ser associadas a uma família de soluções sólidas da cobaltita de níquel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$) (CABO et al., 2009; PERES et al., 2012).

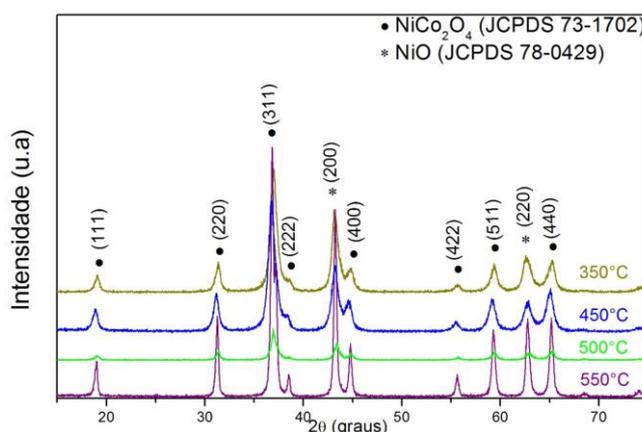


Figura 2: Padrão das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

O difratograma de uma amostra tratada termicamente a 350 °C por 12 horas e sua indexação das fases presentes é mostrado na Figura 3. Pode-se observar que o tempo de calcinação não influenciou na composição final do produto ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$), assim como a temperatura de calcinação adotada. A cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) está sujeita a decomposição térmica se o tempo de calcinação for muito longo, e isto se deve principalmente a baixa estabilidade térmica do material (VERMA et al., 2008 ; WANG et al., 2012).

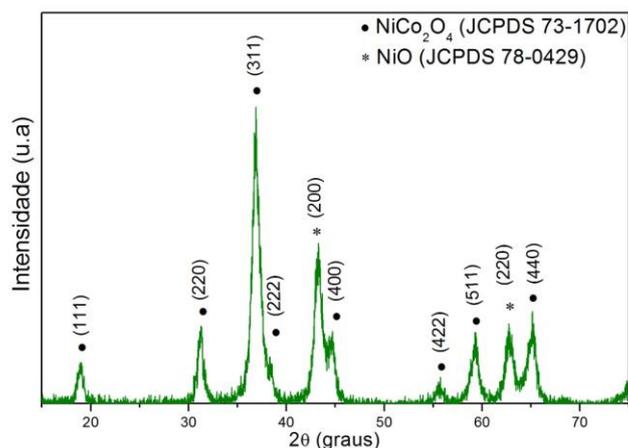


Figura 3: Difratograma de raios X do pó precursor calcinado a 350 °C por 12h.

A Figura 4(a-d) ilustra o resultado do refinamento pelo Método de Rietveld para cálculo dos parâmetros de rede e as porcentagem das fases cristalinas presentes nos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ sintetizados, usando os padrões ICSD N°. 181262 para NiCo_2O_4 e ICSD N°. 9866 para NiO (SASAKI, FUJINO; TAKÉUCHI, 1979; JIE et al., 2011).

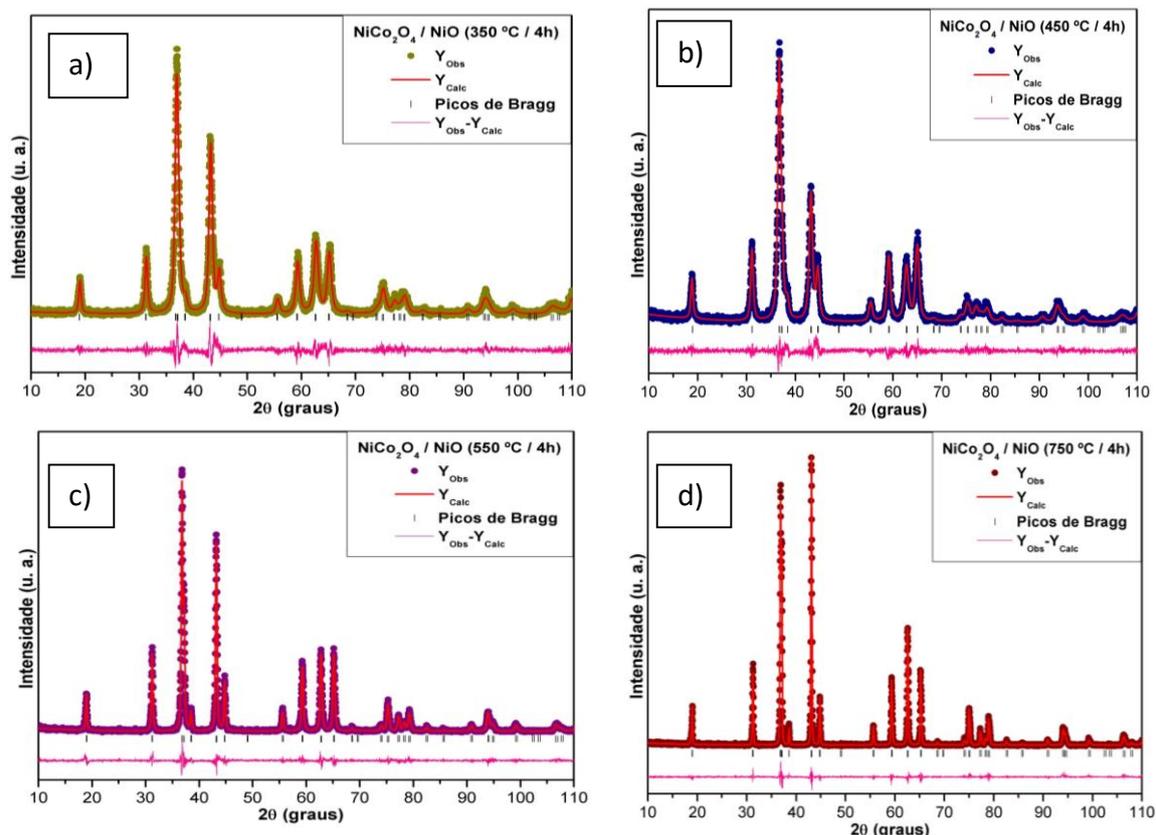


Figura 4: Refinamentos de Rietveld dos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ obtidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos: a) 350 °C, b) 450 °C, c) 550 °C e d) 750 °C.

Pode-se observar na Figura 4 (a-d) que a curva de diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela

linha ($Y_{Obs}-Y_{Calc}$), indicando uma boa correlação dos dados no refinamento. A Tabela 1 mostra os índices de qualidade dos refinamentos onde se observa facilmente que os modelos estruturais adotados são adequados (R_{Bragg}) (PERES et al., 2012).

Tabela 1: Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de $NiCo_2O_4$ sintetizados.

Amostra	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
350 °C / 4h	11,90	16,10	1,35	6,97
450 °C / 4h	10,28	14,28	1,21	6,44
550 °C / 4h	10,03	14,81	1,26	5,58
750 °C / 4h	0,24	14,40	1,17	6,89

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de rede e porcentagem das fases presentes para os pós de $NiCo_2O_4$ / NiO obtidos pelo método de refinamento de Rietveld.

Tabela 2: Parâmetros de rede e porcentagem das fases presentes nos materiais sintetizados a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos

T(°C)	Fases presentes (%)		Parâmetro de rede (Å)		T_k (nm)*
	$NiCo_2O_4$	NiO	$NiCo_2O_4$	NiO	
350 °C / 4h	51,7	48,3	8,1116	4,1986	11,24
450 °C / 4h	62,1	37,9	8,1138	4,1849	12,30
550 °C / 4h	56,8	43,1	8,0986	4,1869	27,42
750 °C / 4h	47,2	52,8	8,0914	4,1978	36,89

* - T_k – Tamanho de cristalitos referente a fase NiO – reflexão (200)

Pode-se observar nesta tabela, que o parâmetro de rede de 8,1116 Å da fase $NiCo_2O_4$ para a temperatura de 350 °C/4h está de acordo com os valores reportados na literatura (PERES et al., 2012). Para as temperaturas de calcinação 550 °C e 750 °C, se observa uma diminuição progressiva do parâmetro de rede, o que indica provavelmente substituição de Ni por Co na estrutura espinélio, o que se confirma com o aumento da porcentagem NiO observado (CABO et al., 2009). É importante observar que as porcentagens calculadas das fases correspondem somente às fases cristalinas presentes no material, não levando em conta os valores do amorfo.

Na mesma tabela se observa também que o parâmetro de rede da segunda fase apresenta uma variação compreendida entre 4,1849 e 4,1986 Å, os quais estão também de acordo com valores encontrados na literatura (PERES et al., 2012). Entretanto estes valores são diferentes aos do Co_3O_4 (8,084 Å – JCPDS 43-1004) e NiO (4,1771 Å – JCPDS 78-0429), o que permite considerar a possibilidade desta fase, ser uma família de soluções sólidas do tipo $Ni_xCo_{1-x}O$. Entretanto, existe uma dificuldade na confirmação dessas fases, uma vez que as mesmas apresentam padrões de difração muito semelhantes (VERMA et al., 2008; CABO et al., 2009).

Pela análise de fator de grupo, os modos vibracionais da estrutura espinélio cúbica ($Fd3m$) possui os seguintes modos ópticos que podem ser divididos nas seguintes representações irreduzíveis, Equação (1):

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + 3F_{2g}(R) + 4F_{1u}(IV) + T_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2T_{2u} \quad (1)$$

Os modos A_{1g} , E_g , $3F_{2g}$ são ativos no Raman: o estiramento simétrico (A_{1g}), a deformação simétrica (E_g) e os três modos F_{2g} . Os modos $4F_{1u}$ são ativos no infravermelho e os modos remanescentes T_{1g} , $2A_{2u}$, $2E_u$ e $2T_{2u}$ são modos inativos (WHITE E DEANGELIS, 1967; WEI et al., 2004).

Na Figura 5 pode-se observar o espectro Raman das amostras calcinadas a 450°C, 500°C e 550°C. Este espectro apresenta os cinco modos ativos, sendo quatro modos bem pronunciados e um modo de baixa intensidade por volta de 590-600 cm^{-1} , o que confirma que a estrutura obtida é do tipo espinélia.

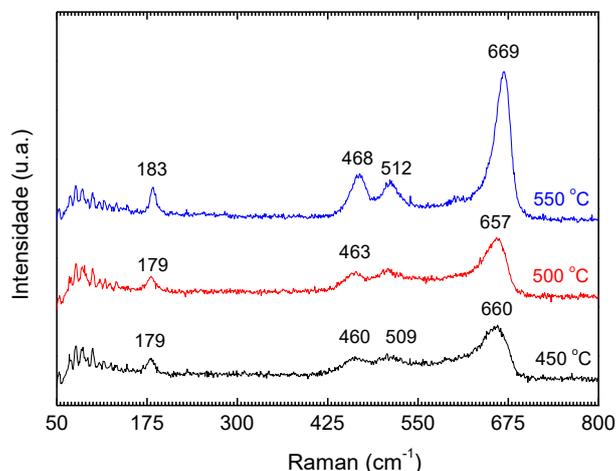


Figura 5. Espectro Raman para as amostras tratadas termicamente: a) 450 °C/4h, b) 500 °C/4h e c) 550 °C/4h.

Pode-se observar que com o incremento da temperatura as bandas ficam mais intensas e apresenta um leve deslocamento das frequências, o que pode ser explicado pela decomposição da estrutura espinélia. A diminuição na quantidade de níquel provoca um deslocamento das bandas para mais alta frequência. Para cobaltitas de níquel que apresentam maior concentração de Ni, este metal promove uma distorção na rede, o que resulta em distâncias de ligação maiores e um deslocamento das bandas de Raman para frequências mais baixas (WINDISCH et al., 2002; WINDISCH et al., 2004, WINDISCH, GREGORY E ROBERT, 2011).

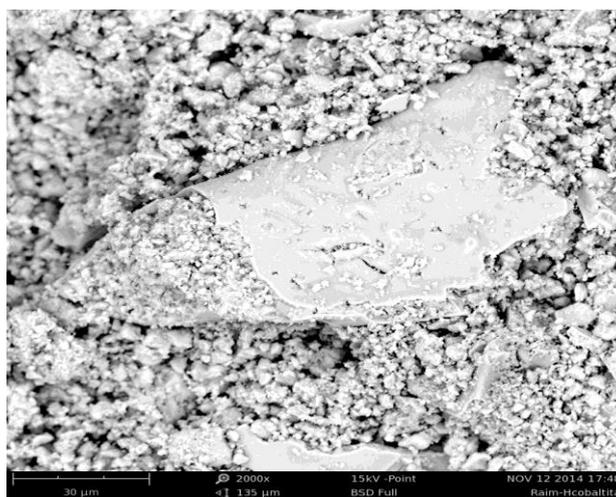


Figura 6: Micrografia do NiCo₂O₄ Calcinado a 500°C/4h.

A micrografia da amostra calcinada a 500°C por 4h de composição estequiométrica de óxido de níquel e cobalto é mostrada na Figura 6. Pode-se observar a formação de uma camada superficial em forma de placas com uma pequena quantidade de trincas sobre a superfície, envolvendo várias partículas. Observa-se ainda, pequenos aglomerados de partículas e uma leve formação de placas

superficiais em outras regiões da micrografia. A maioria das partículas encontram-se abaixo de 5 μm .

4 CONCLUSÃO

Verificou-se que a síntese pelo método dos precursores poliméricos favoreceu a formação da fase espinélica observada pela Difração de raios X e confirmada por meio da Espectroscopia Raman. Verificou-se que é possível obter materiais de estrutura espinélica cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) independente do tratamento térmico empregado e que o aumento da fase secundária óxido de níquel (NiO) é decorrente da decomposição térmica da espinélica. A diminuição dos valores do parâmetro de rede da cobaltita de níquel deve-se a deficiência de níquel da estrutura ideal, o que pode ser uma justificativa para o aumento da intensidade das bandas da espectroscopia de Raman. O tamanho da maioria das partículas estava abaixo de 5 μm , indicando a tendência da formação de nanocristalitos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão – FAPEMA, Processo APP-UNIVERSAL-00702/13.

6 REFERÊNCIAS

1. BOLDRIN, P.; HEBB, A.K.; CHAUDHRY, A. A.; OTLEY, L.; THIEBAUT, B.; BISHOP, P.; DARR, J. A. Direct synthesis of nanosized NiCo_2O_4 spinel and related compounds via continuous hydrothermal synthesis methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.46, n. 14, p. 4830-4838, June 2007.
2. CABO, M.; PELLICER, E.; ROSSINYOL, E.; CASTELL, O.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M. D. Mesoporous NiCo_2O_4 Spinel: Influence of Calcination Temperature over Phase Purity and Thermal Stability. *Crystal Growth e Design*. v.9, n. 11, p. 4814-4821, Sep. 2009.
3. GU, Y.-J.; CHEN, Y.-B.; LIU, H.-Q.; WANG, Y.-M.; WANG, C.-L.; WU, H.-K. Structural characterization of layered $\text{Li Ni}_{0.85-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ with $x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.4 oxide electrodes for Li batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 30, p. 7915-7921, July 2011.
4. KING, W. J.; TSEUNG, A. C. C. The Reduction of Oxygen on Nickel-Cobalt Oxides - I. The Influence of Composition and Preparation Method on the Activity of Nickel-Cobalt Oxides. *Electrochimica Acta*. v.19, n. 8, p.485-491, Aug. 1974.
5. KNOP, O.; REID, K. I. G.; SUTARNO; NAKAGAWA, Y. Can. Chalkogenides of the transition elements. VI. X-Ray, neutron, and magnetic investigation of the spinels Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Co_3S_4 , and NiCo_2S_4 . *Canadian Journal of Chemistry*, v. 46, n.22, p. 3463-3476, Nov. 1968.
6. KOUMOTO, K.; YANAGIDA, H. J. Decomposition Pressure of Co_3O_4 Determined From Electrical Conductivity Measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.20, n. 2, p. 445-446, Nov. 1981.
7. KUBBON, S.; HU, Y. H. Study of NiO-CoO and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ni}_3\text{O}_4$ Solid Solutions in Multiphase Ni-Co-O Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p. 2015-2020, Jan. 2011.

8. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR, p. 86-748, 1994. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 15 abr. 2015.
9. LSPHAM, D. P.; TSEUNG, A. C. C. The effect of firing temperature, preparation technique and composition on the electrical properties of the nickel cobalt series $Ni_xCo_{1-x}O_y$. *Journal of Materials Science*, v.39, n.1, p. 251-264, Jan. 2004.
10. NEHA, G.; MRINMOYEE, B.; GANGULI, A. K. Nickel Cobaltite Nanostructures with Enhanced Supercapacitance Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.118, n. 31, p. 17332-17341, July 2014.
11. NYDEGGER, M. W.; COUDERC, G.; LANGELL, M. A. Surface composition of $Co_xNi_{1-x}O$ solid solutions by X-ray photoelectron and Auger spectroscopies. *Applied Surface Science*, v. 147, n. 1-4 p.58-66, June 1999.
12. PERES, A. P. S.; LIMA, A. C.; BARROA, B. S.; MELO, D. M. A. Synthesis and characterization of $NiCo_2O_4$ spinel using gelatin as an organic precursor. *Materials Letters*. v. 89, n. 15, p.36-39, Dec. 2012.
13. ROGINSKAYA, Y. E.; MOROZOVA O. V.; LUBNIN, E. N.; ULITINA ,Y. E.; LOPUKHOVA ,G. V., TRASATTI, S. Characterization of bulk and surface composition of $Co_xNi_{1-x}O_y$ mixed oxides for electrocatalysis. *Langmuir*, v. 13, n. 17, p. 4621-4627, Aug. 1997.
14. SALUNHE, R. R.; JANG, K., Yu, H., Yu, S.; GANESH, T., HAN, S.H.; AHN, H. Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructure for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n.23, p. 6677-6682, June 2011.
15. SASAKI, S. FUJINO, K.; TAKÉUCHI, Y. 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*, v. 55, n. 2, p. 43-48, Feb. 1979.
16. TOBY, B. H. A graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210-213, Apr. 2001.
17. VERMA, S.; JOSHI, H. M.; JAGADALE, T.; CHAWLA, A.; CHANDRA, R.; OGALE, S. Nearly Monodispersed Multifunctional $NiCo_2O_4$ Spinel Nanoparticles: Magnetism, Infrared Transparency, and Radiofrequency Absorption. *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, n. 39, p.15106-15112, Sep. 2008.
18. WANG, C.; ZHANG, X.; ZHANG, D.; YAO, C.; MA, Y. Facile and low-cost fabrication of nanostructured $NiCo_2O_4$ spinel with high specific capacitance and excellent cycle stability. *Electrochimica Acta*. v. 63, n. 29, p. 220-227, Feb. 2012.
19. WEI, Y. J., YAN, L. Y., WANG, C. Z., XU, X. G., WU, F., CHEN, G. Effects of Ni Doping on $[MnO_6]$ Octahedron in $LiMn_2O_4$. *The Journal of Physical Chemistry B*. v.108, n. 48, p. 18547-18551, Nov. 2004.
20. WHITE, W. B., DEANGELIS, B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. v. 23, n. 4, p. 985-995, Apr. 1967.
21. WINDISCH, C.F.J.; EXARHOS, G.J.; SHARMA, S.K. Influence of temperature and electronic disorder on the Raman spectra of nickel cobalt oxides. *Journal of Applied Physics*, v. 92, p.5572-5574, Oct. 2002.

22. WINDISCH, C.F.J.; GREGORY, J. E., ROBERT, R. O. Vibrational spectroscopic study of the site occupancy distribution of cations in nickel cobalt oxides. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 10, p. 5435-5442, May 2004.
23. WINDISCH, C.F.J.; FERRIS, K F.; GREGORY, J. E. Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt–nickel spinel films. *Journal of Vacuum Science & Tecnology A*, v.19, n.4, p. 1647-1651, July 2011.
24. WU, Y. Q.; CHEN, X. Y.; JI, P.T.; ZHOU, Q.Q. Sol-gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo₂O₄ crystals as electrode materials for application in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 22, p. 7517-7522, Sep. 2011.