

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-Graduação

Paula Barione Perroni

Estudo da reação de oxidação de etanol em um aço inoxidável rico em Ni em meio alcalino:
efeito dos cátions e a resposta oscilatória

São Carlos
2024

Paula Barione Perroni

Estudo da reação de oxidação de etanol em um aço inoxidável rico em Ni em meio alcalino:
efeito dos cátions e a resposta oscilatória

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos – SP

2024

Ficha Catalográfica

Autorizo reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Paula Barione Perroni*

Data: 08/07/2024

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Perroni, Paula Barione

Estudo da reação de oxidação de etanol em um aço inoxidável rico em Ni em meio alcalino: efeito dos cátions e a resposta oscilatória / Paula Barione Perroni. — São Carlos, 2024.

104 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque

1. Aço inoxidável. 2. Oxidação de etanol. 3. Oscilações. 4. Eletrodo de níquel. 5. Cátions. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



Agradecimento

Gostaria de iniciar meu agradecimento à Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos, que fazem parte de mim há mais de 10 anos. Agradeço também ao Grupo de Eletroquímica, onde me descobri cientista ainda na graduação, e que tem sido minha casa há muito tempo. Agradeço ao professor Hamilton Varela, por ter me aceito em seu grupo e me orientado por esses quase 9 anos. Agradeço ao professor Teko Napporn, pelo período de estágio em Poitiers, França. A todos os meus colegas de laboratório, tanto os que estão quanto os que já passaram. Destaco Alana e Eduardo, que me ajudaram nos meus primeiros passos na eletroquímica. Felizmente nosso grupo de pesquisa é feito de pessoas incríveis e acolhedoras, e dificulta citar cada um. Mas agradeço a todos por proporcionarem um ambiente leve de trabalho. Agradeço, em especial, Thiago, meu grande companheiro de vida e de ciência e que me deu todo o apoio nos meus momentos menos fáceis.

À minha família, por todo o apoio, e por me lembrar todos os dias que não estou sozinha. À minha avó Yeda, que infelizmente fez sua passagem e deixou saudades diárias. Ao meu avô Antônio, que sempre me incentivou e me deu o privilégio de poder cursar uma faculdade longe de casa.

Agradeço aos técnicos da CAQI, Carlos e Marcio, e ao professor Valmor pelas análises de caracterização.

À CAPES (processos 88887.372103/2019-00 e 88887.463441/2019-00), à FAPESP e ao RCGI pelo financiamento.

Dedicatória

Ao meu avô, Antônio Barione, que sempre cultivou meus sonhos;

Aos meus pais, Silvia e Walter, por todo amor e apoio;

E à todas as minhas versões, que escolheram sempre continuar.

Epígrafe

“Minha vida é a história de um inconsciente que se realizou. Tudo o que nele repousa aspira a tornar-se acontecimento, e a personalidade, por seu lado, quer evoluir a partir de suas condições inconscientes e experimentar-se como totalidade.”

Carl Jung em **Memórias, Sonhos e Reflexões**

SUMÁRIO

Dedicatória	vi
Epigrafe.....	vii
SUMÁRIO	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Símbolos.....	xiii
Lista de Abreviaturas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Contexto Global e Importância do Etanol.....	1
1.2. Papel do Catalisador.....	5
1.3. Aços Inoxidáveis.....	7
1.4. Regime Oscilatório	9
2. Objetivos	14
3. Materiais e Métodos.....	14
3.1. Soluções e Materiais	14
3.2. Preparo dos eletrodos.....	16
3.3. Medidas eletroquímicas	17
3.4. Caracterizações do catalisador SS310.....	18
4. Resultados e Discussão	20
4.1. Uso de um aço inoxidável para a reação de oxidação de etanol e a influências do eletrólito	20
4.1.1. Caracterização e reação de oxidação de etanol.....	20
4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
4.1.3. Oscilações de potencial em modo galvanostático.....	36

4.1.4. Efeito da evolução da superfície.....	45
4.2. A influência da pureza do eletrólito de KOH nas respostas oscilatórias durante a reação de oxidação de etanol em um eletrodo de Níquel	49
4.2.1 Caracterização eletroquímica	49
4.2.2. Oscilações em modo galvanostático.....	53
5. Conclusões.....	60
6. Perspectivas	61
7. Referências	62
Anexo.....	75
6.1. Curriculum Vitae	75
6.2. Estágio em Poitiers, França – 01/2020-12/2020.....	77

RESUMO

BARIONE PERRONI, PAULA. **Estudo da reação de oxidação de etanol em um aço inoxidável rico em Ni em meio alcalino: efeito dos cátions e a resposta oscilatória.** 2024. Tese (Doutorado em Ciências. Área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

Muito tem aumentado o interesse em estudar catalisadores de metais não nobres para produção de energia. Essa urgência vem na necessidade de produzir energia limpa e acessível. Nesse cenário, eletrodos à base de níquel tem ganhado bastante destaque por seu potencial em produzir oxigênio a partir da reação de oxidação da água, e da oxidação de moléculas orgânicas, principalmente combinados a outros metais, como Fe, por conta do efeito sinérgico. Aços inoxidáveis são conhecidos por serem ligas à base de Fe com alta resistência à corrosão. Alguns aços são ricos em Ni para aumentar a resistência térmica deles. Utilizando um aço inoxidável AISI310, rico em Ni, foi estudado a possibilidade de oxidar etanol. Voltametria cíclica mostra atividade do aço para oxidar etanol com sensibilidade às variações dos cátions do eletrólito devido à estrutura lamelar do óxido de Ni. A ordem de atividade da oxidação de etanol em aço segue: $\text{NaOH} \geq \text{KOH} > \text{LiOH}$. A explicação das diferenças nas atividades vem através da compensação de cargas que ocorre pela inserção dos íons entre as camadas do óxido de Ni, que podem melhorar a condutividade do eletrodo. A análise comparativa com um eletrodo de Ni sugeriu um mecanismo de ROE semelhante para ambos os materiais. Observou-se também a ocorrência de oscilações de potencial durante a ROE, com um mecanismo preliminar sugerindo a conversão de NiOOH em Ni(OH)_2 . Em um eletrodo de Ni puro, a pureza do eletrólito teve um impacto significativo nas respostas eletroquímicas, influenciando a atividade para ROE e a dinâmica das oscilações de potencial. Embora o perfil das voltametrias cíclicas não tenha sido afetado pela pureza do eletrólito, observou-se uma sensibilidade significativa do sistema em regime oscilatório, mesmo diante de uma contaminação mínima de ferro no eletrólito, o que alterou a dinâmica das oscilações. Esses resultados destacam a importância das oscilações no estudo mecanístico das reações eletroquímicas.

ABSTRACT

BARIONE PERRONI, PAULA. **Study of the ethanol oxidation reaction on a nickel-rich stainless steel in alkaline medium: effect of cations and oscillatory response**. 2024. Tese (Doutorado em Ciências. Área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

There has been a growing interest in studying non-noble metal catalysts for energy production, driven by the urgent need for clean and accessible energy. In this context, nickel-based electrodes have gained considerable attention for their potential to produce oxygen through the oxidation reaction of water and organic molecules, particularly when combined with other metals such as iron due to synergistic effects. Stainless steels are known for being iron-based alloys with high corrosion resistance. Some steels are rich in nickel to enhance their thermal resistance. Using a nickel-rich AISI310 stainless steel, the possibility of ethanol oxidation was studied. Cyclic voltammetry shows the steel's activity for ethanol oxidation with sensitivity to variations in electrolyte cations due to the lamellar structure of nickel oxide. The order of activity for ethanol oxidation in steel follows: $\text{NaOH} \geq \text{KOH} > \text{LiOH}$. The explanation for the differences in activities comes from charge compensation that occurs through the insertion of ions between the layers of nickel oxide, which can improve electrode conductivity. Comparative analysis with a nickel electrode suggested a similar ethanol oxidation reaction (EOR) mechanism for both materials. The occurrence of potential oscillations during EOR was also observed, with a preliminary mechanism suggesting the conversion of NiOOH to Ni(OH)_2 . On a pure nickel electrode, the electrolyte purity significantly impacted electrochemical responses, influencing EOR activity and the dynamics of potential oscillations. While the cyclic voltammetry profile was not affected by the electrolyte purity, a significant sensitivity of the system was observed under oscillatory regime, even in the presence of minimal iron contamination in the electrolyte, altering the dynamics of the oscillations. These results highlight the importance of oscillations in the mechanistic study of electrochemical reactions.

Lista de Figuras

Figura 1: Comparação do crescimento da demanda energética com o aumento populacional entre 1900 e 2022.....	1
Figura 2: Consumo de energia mundial nos últimos 20 anos por fonte de energia.	2
Figura 3: Comparação da reação de eletrólise da água ilustrando a diminuição do sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio com e sem pequenas moléculas orgânicas.	4
Figura 4: As diferentes fases percorridas por eletrodos baseados em oxihidróxido de níquel e os íons ocupando os intervalos existentes entre as camadas.	6
Figura 5: Circuito geral de uma célula eletroquímica. R_{ext} = resistência externa; R_{sol} = resistência da solução; ϕ = potencial do eletrodo de trabalho sem queda ôhmica; $Z_{faradaica}$ = impedância faradaica; C_{dl} = capacitância da dupla camada.....	11
Figura 6: Esquema de uma medida de polarização de oxidação de molécula orgânica em um sistema genérico.....	12
Figura 7: Análise elementar do eletrodo SS310 via Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia.....	15
Figura 8: Representação da haste do aço inox SS310 desgastada no formato para diminuir o efeito de borda e acúmulo de bolhas.	16
Figura 9: Adaptador para preparo das amostras.	19
Figura 10: Cronopotenciometria registrada durante ativação do eletrodo em solução de 1 mol L ⁻¹ de LiOH, NaOH e KOH aplicando 5 mA de corrente por 3 minutos. As linhas representam a média de diferentes medidas, enquanto as áreas sombreadas representam os erros calculados.	21
Figura 11: Espectros de alta resolução de XPS do SS310 (a) recém polido e (b) recém ativado. Figura (b) mostra os espectros Survey dos dois casos.	22
Figura 12: Voltamogramas cíclicos com (linhas contínuas, ii) e sem etanol (linhas tracejadas, i) nos casos (a) SS310 LiOH, (b) SS310 NaOH, (c) SS310 KOH e (d) Ni KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo [MOH] = 1,00 mol L ⁻¹ , com M = Na, Li ou K, e, quando aplicável, [EtOH] = 0,50 mol L ⁻¹ . Os ciclos exibidos correspondem ao 50º ciclo da varredura. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga do pico de oxidação do par reversível.....	24
Figura 13: Gráficos de Tafel de uma medida de corrente potenciodinâmica de ROE a 5 mV s ⁻¹ . Os coeficientes angulares de Tafel calculados (linhas tracejadas) estão descritos na figura.....	27

Figura 14: Diagrama de Nyquist da EIS de SS310 em 1,4 V _{ERH} para diferentes eletrólitos, (a) apenas eletrólitos com concentração de 1 mol L ⁻¹ ; (b) explicitando a região de alta frequência em (a); (c) com etanol em concentração de 0,5 mol L ⁻¹ ; (d) explicitando a região de alta frequência em (b). As linhas representam o espectro ajustado a partir do circuito equivalente representado ao lado direito da figura. Os insetos exibem o espectro em altas frequências. ...	29
Figura 15: Diagrama de Bode obtido a partir de medidas de EIS de SS310 em 1,4 V _{ERH} para diferentes eletrólitos, (a) apenas eletrólitos com concentração de 1 mol L ⁻¹ ; (b) com etanol em concentração de 0,5 mol L ⁻¹ . As linhas representam o espectro ajustado do circuito equivalente discutido na Figura 14.	30
Figura 16: Diagrama de Nyquist obtido através de medidas de EIS à 1,5 V _{ERH} durante ROE em SS310 nas condições (a) LiOH; (b) NaOH; (c) KOH.	32
Figura 17: Diagrama de Nyquist obtido a partir de medidas de EIS para o eletrodo de SS310 e eletrólito de 1 mol L ⁻¹ de KOH nos potenciais (a) 1,40 V _{ERH} ; (b) 1,42 V _{ERH} ; (c) 1,44 V _{ERH} ; (d) 1,46 V _{ERH} ; (e) 1,48 V _{ERH} ; (f) voltametrias do SS310 na presença e na ausência de etanol para explicitar a região na qual as impedâncias foram feitas.	33
Figura 18: Diagramas de Bode correspondentes aos diagramas de Nyquist da Figura 17 sendo (a) apenas em eletrólito e (b) com etanol.	34
Figura 19: Metais dissolvidos na solução durante eletrólise de 24 horas à 1,48 V _{ERH} apenas em eletrólito e também durante oxidação de etanol.	35
Figura 20: Varredura linear de corrente da oxidação de etanol em LiOH; NaOH e KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo [MOH] = 1 mol L ⁻¹ , sendo M = Li, Na ou K e [EtOH] = 0,5 mol L ⁻¹ ; v = 1, 1,2 e 1.5 μA s ⁻¹ cm ⁻² para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente.	37
Figura 21: Comparação da varredura anódica das voltametrias cíclicas com as curvas galvanodinâmicas da reação de oxidação do etanol sendo: (a) LiOH; (b) NaOH e (c) KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo [MOH] = 1 mol L ⁻¹ , sendo M = Li, Na ou K e [EtOH] = 0,5 mol L ⁻¹ ; dI/dt = 1, 1,2 e 1.5 μA s ⁻¹ cm ⁻² para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente enquanto que dE/dt = 50 mV s ⁻¹	38
Figura 22: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em aço SS310 e em 1 mol L ⁻¹ de LiOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) 3,2 mA cm ⁻² ; (b) 5,0 mA cm ⁻² ; (c) 6,0 mA cm ⁻² ; (d) 6,8 mA cm ⁻²	39
Figura 23: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol 0,5 M em aço SS310 e em 1 mol L ⁻¹ de NaOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) 7,0 mA cm ⁻² ; (b) 7,8 mA cm ⁻² ; (c) 8,6 mA cm ⁻² ; (d) 9,5 mA cm ⁻²	40

Figura 24: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol 0,5 mol L⁻¹ em aço SS310 e em 1 mol L⁻¹ de KOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) 7,6 mA cm⁻²; (b) 8,4 mA cm⁻²; (c) 9,2 mA cm⁻²; (d) 10,0 mA cm⁻².
..... 41

Figura 25: Medidas galvanostáticas durante a reação de oxidação de etanol 0,5 mol L⁻¹ em Ni e em 1 mol L⁻¹ de KOH. (a), (b) e (c) são áreas detalhadas das regiões selecionadas em (d). 42

Figura 26: Derivadas dE/dt em relação ao potencial obtidos através das Figuras 20, 21 e 22. As derivadas foram calculadas a partir da série temporal completa, sendo (a) LiOH; (b) NaOH e (c) KOH e (d) em um eletrodo de Ni e KOH. As densidades de corrente de cada está indicada na figura. (e) Comparação de um ciclo de oscilação de potencial com dE/dt. Os dados são extraídos da oxidação de etanol em SS310 e LiOH como eletrólito e $j = 6 \text{ mA cm}^{-2}$ 43

Figura 27: Esquema do mecanismo proposto que dá origem às oscilações durante a oxidação de etanol em SS310 e NaOH como eletrólito. $j = 7,8 \text{ mA cm}^{-2}$ 44

Figura 28: (a) Voltametria cíclica da oxidação de etanol no eletrodo SS310 em KOH comparando o eletrodo recém-preparado com um eletrodo envelhecido; (b) 12 horas de uma medida galvanostática realizadas no eletrodo envelhecido a 18 mA cm⁻². (c)-(f) oscilações detalhadas de diferentes regiões de (d); (g)-(j) derivada dE/dt dos dados galvanostáticos respectivos..... 47

Figura 29: Imagens de MEV para SS310 (a)-(b) apenas eletrodo polido (c)-(e) em KOH e etanol após 12h de eletrólise a 1,48 VRHE em diferentes ampliações: x1000, x3000 e x5000.
..... 48

Figura 30: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de Ni em solução de diferentes purezas de KOH. São apresentados todos os 50 ciclos. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga abaixo do pico reversível. [KOH] = 1 mol L⁻¹; [EtOH] = 0,5 mol L⁻¹.
..... 50

Figura 31: (a) Voltamogramas cíclicos representando a oxidação de etanol comparado com voltametrias apenas no eletrólito de Ni em soluções de diferentes purezas de KOH; (b) Aproximação das regiões de (a). Eletrólito: solução aquosa contendo [KOH] = 1,00 mol L⁻¹, e, quando aplicável, [EtOH] = 0,50 mol L⁻¹. Os ciclos exibidos correspondem ao 50º ciclo da varredura. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga abaixo do pico de oxidação do Ni. 52

Figura 32: Oscilações em modo galvanostático da oxidação de etanol sobre eletrodo de Ni em KOH (a) purificado 2,50 mA cm⁻²; (b) 99,99% 2,52 mA cm⁻² e (c) 90% 8,4 mA cm⁻². 54

Figura 33: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH purificado em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 2,50 \text{ mA cm}^{-2}$	55
Figura 34: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH 99,99% em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 2,52 \text{ mA cm}^{-2}$	56
Figura 35: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH 90% em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 8,43 \text{ mA cm}^{-2}$	57
Figura 36: Esquema do possível mecanismo responsável pelas oscilações durante oxidação de etanol em eletrodo de Ni e meio alcalino. A imagem mostra a conversão de NiOOH, espécie ativa para a reação, para Ni(OH) ₂ e a escassez de sítios ativos que ocorre conforme a reação prossegue.	58

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química de ácidos inoxidáveis do tipo austeníticos – séries 300.	8
Tabela 2: Porcentagem atômica e energia de ligação de Ni, Fe e Cr extraídos dos espectros do XPS para o eletrodo SS310 recém polido e recém ativado. As porcentagens descritas no texto dizem respeito à soma das porcentagens dos diferentes estados de oxidação do respectivo elemento.	23
Tabela 3: Capacitâncias e resistências calculadas a partir dos resultados de EIS à 1,4 V _{ERH} nas condições descritas na Figura 14.	31
Tabela 4: Valores das derivadas calculadas pelas oscilações de potencial.	45
Tabela 5: Relação das cargas calculadas dos picos reversíveis do Ni em KOH 1 mol L ⁻¹ purificado, 99,99% e 90%.	51

Lista de Símbolos

E	Potencial entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo
ϕ	Potencial do eletrodo de trabalho
I	Corrente
R	Resistência total
R_{ext}	Resistência externa
R_{sol}	Resistência da solução
C_{dl}	Capacitância da dupla camada
I_f	Corrente faradaica
I_c	Corrente capacitiva
I_t	Corrente total
Z_f	Impedância faradaica
$q_{1MC Ni(OH)_2 }$	Carga de formação da primeira monocamada de α -Ni(OH) ₂
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
A_{ECSA}	Área superficial eletroquimicamente ativa
Q	
j_{ECSA}	Densidade de corrente I/A corrigida pela área superficial eletroquimicamente ativa
b	Coefficiente de Tafel
CPE	Ângulo de fase no plano complexo
Z'	Impedância no plano real
Z''	Impedância no plano complexo
v	Velocidade de varredura
t	tempo

Lista de Abreviaturas

ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
V_{ERH}	Volts versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
AISI	Do inglês <i>American Iron and Steel Institute</i>
SS310	Aço inoxidável AISI310
NDR	Resistência Diferencial Negativa <i>Negative differential resistance</i>
EDX	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
XPS	Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ROE	Reação de oxidação de etanol
VC	Voltametria cíclica
EtOH	Molécula de etanol
EQCM	Microbalança de cristal de quartzo

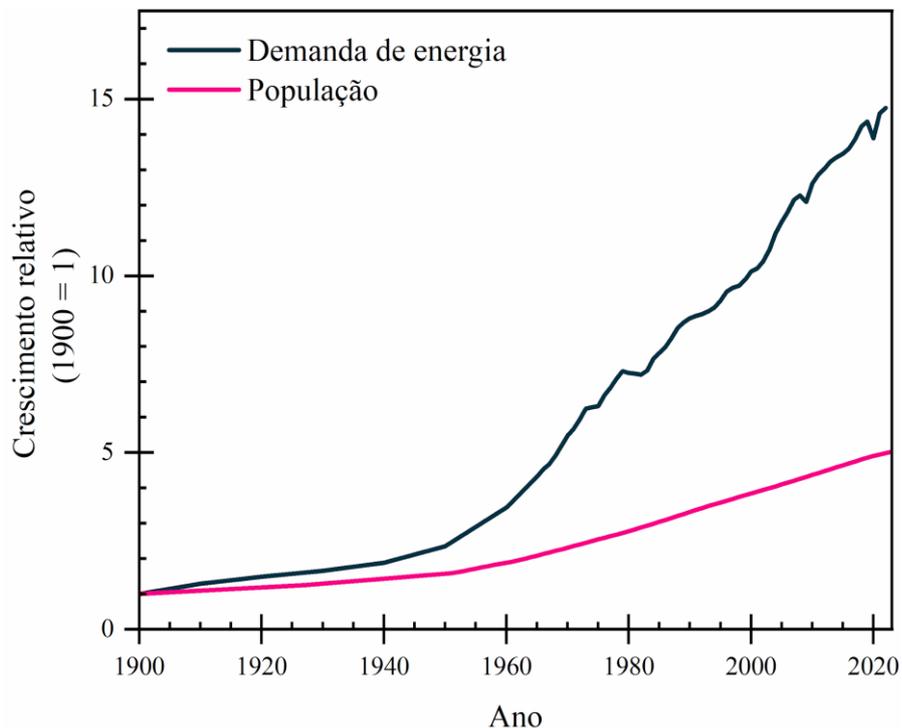
MOH Eletrólito alcalino sendo M = Li, Na ou K

1. Introdução

1.1. Contexto Global e Importância do Etanol

No século XIX, a Segunda Revolução Industrial desempenhou um papel de extrema importância na sociedade que temos hoje em dia. Nesse período, o carvão, fonte principal de energia na época, deu lugar à energia elétrica. Essa transformação impulsionou de maneira significativa o progresso das indústrias e a distribuição de matérias-primas e também dos produtos finais, facilitada pelo desenvolvimento de sistemas ferroviários e rodoviários ¹. Com o grande crescimento da população e o desenvolvimento tecnológico, a demanda de energia tem sido cada vez maior. A Figura 1 explicita como a velocidade da demanda energética, no século XX, foi muito maior que o crescimento populacional ².

Figura 1: Comparação do crescimento da demanda energética com o aumento populacional entre 1900 e 2022.

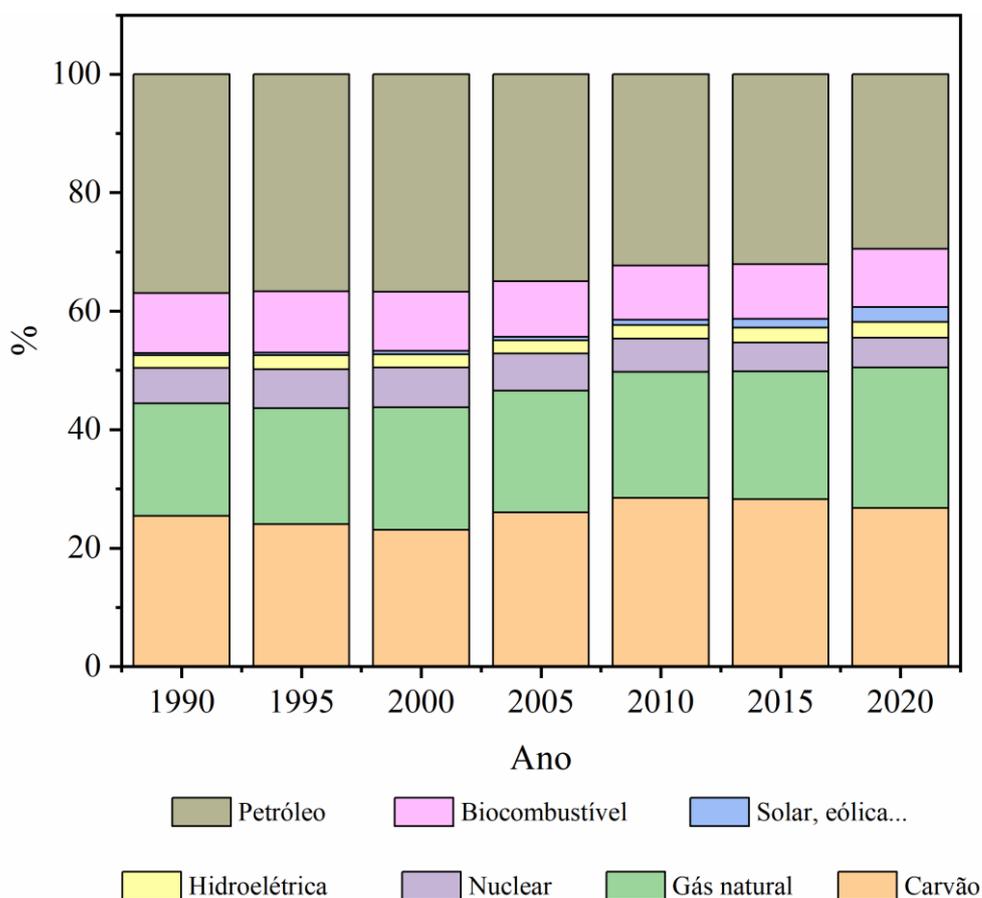


Fonte: Elaboração própria a partir de Our World in Data (2022).²

A oferta de energia ao longo dos anos parece evoluir em descompasso com o aumento da demanda, o que gera uma preocupação global sobre uma possível crise energética. Além disso, conforme evidenciado na Figura 2, somos dependentes de fontes não renováveis de energia, como o petróleo e carvão ³. A grande preocupação surge do fato de tais fontes energéticas liberarem quantidades expressivas de CO₂ (dióxido de carbono) na atmosfera, contribuindo para o desequilíbrio do ciclo do carbono, que regula a troca de carbono na atmosfera, o que

afetando o efeito estufa e o aumento do aquecimento global. De acordo com informações da IEA (do inglês – *International Energy Agency*), carvão e petróleo lideram a posição de maiores emissores do gás, mostrando a urgência em investir em energias renováveis³. Diante deste cenário, é urgente recorrer e investir em outras fontes de energia, principalmente as do tipo renováveis. Porém, a Figura 2 mostra que o fornecimento destas energias vem crescendo lentamente nos últimos anos, ocupando ainda o último lugar.

Figura 2: Consumo de energia mundial nos últimos 20 anos por fonte de energia.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados de IEA (2022)³.

O Brasil se destaca pela sua matriz elétrica ser majoritariamente de origem renovável, uma tendência em ascensão ao longo dos anos. Conforme indicado no mais recente Balanço Energético Nacional (BEN)⁴, a geração elétrica a partir de fontes não renováveis passou de 22,6% em 2021 para 12,3% em 2023, elevando a contribuição das fontes renováveis para 88%. Atualmente a energia hidráulica é a principal fonte, representando 62% da matriz energética, seguida pela eólica, solar e de biomassa de cana-de-açúcar, com 12, 4 e 5%, respectivamente. Esse cenário posiciona o Brasil como o segundo maior país a utilizar energia de fonte renovável do mundo, ficando atrás apenas da Noruega, como relatado no relatório de 2023 de Enerdata⁵.

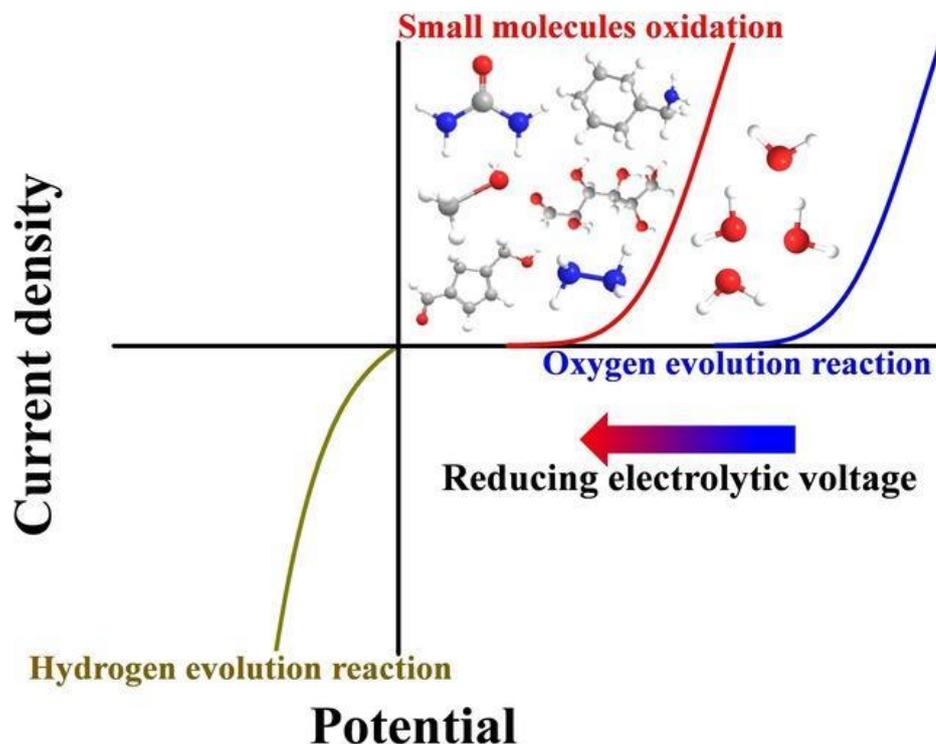
Diversas alternativas vêm sendo introduzidas e já aplicadas como fontes de energia renovável, como solar e eólica. Entretanto, essas energias são intermitentes e dependem de condições favoráveis, como boa incidência de luz solar ou áreas amplas e planas para a instalação de aerogeradores e, intrinsecamente, sazonais ⁶. O hidrogênio tem se mostrado promissor como gerador de energia, pois além de possuir uma alta densidade energética ($H_2 = 120 \text{ MJ kg}^{-1}$ enquanto que a gasolina = 44 MJ kg^{-1}) ⁷, o produto da reação final é água, sem emissão de CO_2 . Uma das técnicas para produzir hidrogênio é por meio de eletrólise, que foi primeiramente relatada em 1789, por van Troostwijk e Deiman, como bem descrito por Levie ⁸. A reação de desprendimento de hidrogênio é feita através da eletrólise da água, ou oxidação da água. A reação global da eletrólise da água é descrita como:



O hidrogênio (H_2) é gerado no cátodo, enquanto o oxigênio (O_2) no ânodo. No entanto, essa reação ocorre a um alto potencial padrão, de $1,23 \text{ V}_{ERH}$, resultando um sobrepotencial significativo para a reação. Isso reduz a eficiência energética e a viabilidade econômica do processo ⁹. Curiosamente, Bambogioni *et al.* ¹⁰ demonstrou que ao combinar moléculas de álcool com a água, o potencial necessário para a produção de hidrogênio diminui em um terço, pois a reação de oxidação de pequenas moléculas orgânicas é termodinamicamente mais favorável que a de oxidação da água. A reação de oxidação de etanol, por exemplo, acontece entre $0,4$ e $0,6 \text{ V}_{ERH}$ sobre platina. Portanto, a oxidação destas moléculas favorece a produção de hidrogênio a menores potenciais, como ilustrado na Figura 3, resultando em um consumo energético reduzido para a reação ^{11,12}.

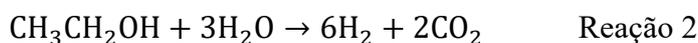
Dentre as diversas moléculas disponíveis, o etanol tem ganhado destaque devido à alta densidade de hidrogênio na estrutura, não toxicidade, além de ser de fácil manuseio e estocagem ^{13,14}. Sua ampla disponibilidade também contribui para sua popularidade, visto que pode ser obtido a partir de diversas fontes de biomassa, incluindo a cana-de-açúcar ¹⁵. A utilização do etanol como combustível a combustão ou na produção de hidrogênio coloca o Brasil em uma posição de destaque, pois atualmente é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, batendo o recorde de produção no ano de 2019/2020 de 39,3 milhões de toneladas ¹⁶.

Figura 3: Comparação da reação de eletrólise da água ilustrando a diminuição do sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio com e sem pequenas moléculas orgânicas.



Fonte: WANG *et al.* (2022).¹²

Como mostrado na Reação 2, a reação global de oxidação do etanol produz 6 moléculas de hidrogênio e 2 de CO₂. No entanto, mesmo resultando em CO₂ como produto, o etanol derivado de biomassa não contribui para o aumento do efeito estufa. Isso se deve ao fato de que o CO₂ liberado durante sua combustão foi previamente capturado pelas plantas durante seu crescimento, integrando-se assim no ciclo do carbono¹⁷.



Para além do papel na melhoria da eficiência energética da reação, a oxidação de algumas moléculas orgânicas pode ainda gerar produtos com alto valor agregado, como ésteres e ácidos carboxílicos. Esses produtos podem ser aplicados como intermediários em biocombustíveis, refinaria de químicos, medicina ou remediação de poluentes¹². Dessa forma, seria viável a produção de hidrogênio no cátodo, enquanto no ânodo ocorresse a geração desses produtos de valor. Isso abriria caminho para uma abordagem simultânea na produção de energia e na obtenção de substâncias úteis.

No entanto, para aplicações comerciais é necessário que o sistema produza alta densidade de corrente (> 400 mA cm⁻²). Porém, em tais condições, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) compete com a oxidação do álcool e como resultado reduz significativamente a

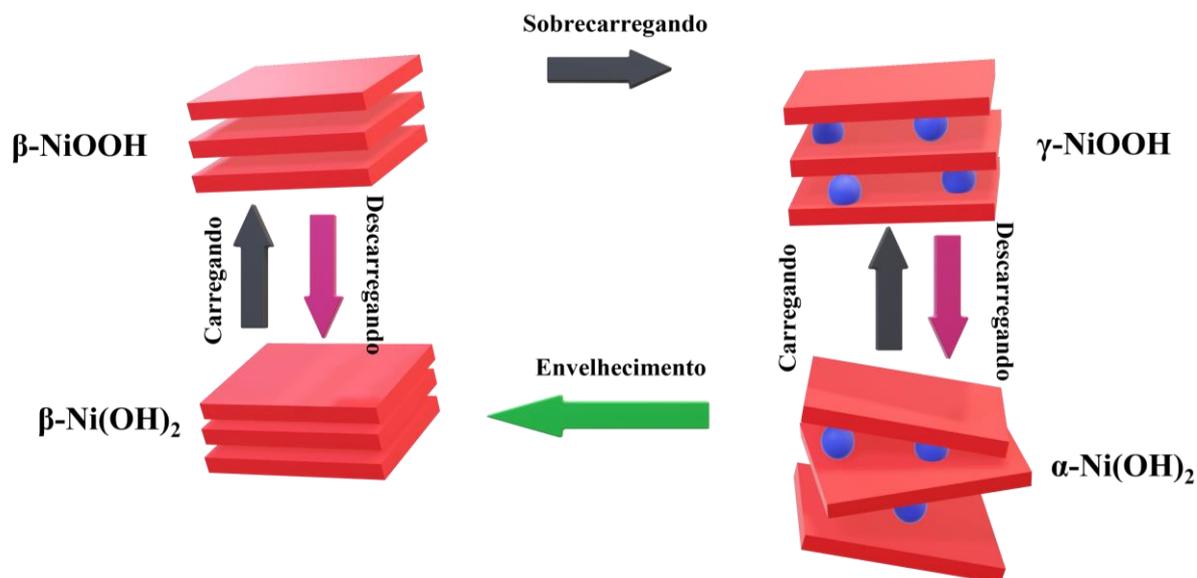
eficiência da produção de energia. A escolha de um catalisador apropriado, que possa mitigar esses efeitos e aumentar a seletividade da oxidação do álcool, é crucial para melhorar a eficiência geral do sistema.

1.2. Papel do Catalisador

A reação de oxidação de moléculas orgânicas, em geral, envolve a transferência de vários elétrons e a formação de intermediários instáveis, os quais podem diminuir a velocidade de reação. A seleção do catalisador desempenha papel crucial, uma vez que precisa estabilizar esses intermediários além de promover uma eficiente transferência de elétrons. Isso, por sua vez, visa reduzir o sobrepotencial e melhorar a velocidade da reação. Metais nobres, como Pt, Au e Pd, são frequentemente mencionados como catalisadores eficazes para a reação de oxidação de etanol, tanto em ambientes ácidos quanto em alcalino ¹⁸. Contudo, a disponibilidade limitada e o alto valor econômico os torna inviáveis para aplicações em larga escala. A utilização de metais não-nobres como catalisadores, ou os óxidos de metais de transição, tem sido promissora para diferentes reações na produção de energia, incluindo Ni, Co, Cu, Mn, entre outros ¹⁹⁻²².

Muitos metais de transição demonstram potencial para RDO, sendo que eletrodos à base de Ni ganham destaque por conta de relativo baixo custo, resistência à corrosão em meio alcalino e boa resposta catalítica ^{25, 26}. Os eletrodos de Ni existem em 4 fases, segundo o diagrama de Bode, proposto em 1966 ²⁷, e representado na Figura 4. Essas fases são α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂, β -NiOOH e γ -NiOOH.

Figura 4: As diferentes fases percorridas por eletrodos baseados em oxihidróxido de níquel e os íons ocupando os intervalos existentes entre as camadas.



Fonte: Elaboração própria baseada em Trzesniowski *et al.* ²⁸.

Esse diagrama mostra que as espécies Ni(OH)₂ e NiOOH podem existir em duas diferentes estruturas. O que difere essas estruturas, é a organização das camadas e o estado de oxidação. A fase α-Ni(OH)₂ é a mais desorganizada, portanto com a maior separação das lamelas, de 8 Å, enquanto que as fases β tem distância de 4,6 Å e a fase γ de 7 Å ²⁹. Tal separação entre as lamelas permite que íons da solução penetrem entre as camadas para manter a neutralidade eletrônica delas. Esse fenômeno pode fazer com que a condutividade do catalisador aumente. Porém, essa inserção causa danos por stress dificultando a reversibilidade do eletrodo ²⁹.

Os estados de oxidação vão de 2,0-2,2 nos grupos Ni(OH)₂ para 2,7-3,0 em β-NiOOH atingindo estado de oxidação de 3,65-3,67 na fase mais oxidada, γ-NiOOH. A espécie β-NiOOH é amplamente reportada como a fase ativa do metal pois exibe condutividade do tipo-n com band gap de aproximadamente 1,75 eV ²⁵. No entanto, estes eletrodos apresentam algumas desvantagens, como menor eficiência eletroquímica, baixa resistência à corrosão e à alta temperatura, bem como uma vida útil limitada.

Para superar esses desafios, várias técnicas têm sido empregadas com o objetivo de aprimorar o desempenho desses metais como catalisadores. Um exemplo é o uso de suporte do catalisador adequado, que contribui para a melhoria da estabilidade e condutividade dos materiais ³⁰. Além disso, a aplicação de métodos de síntese controlados possibilita a obtenção de materiais com morfologia e tamanho otimizados ^{31,32}. Por fim, o efeito sinérgico, alcançado

por meio da combinação de diferentes metais, tem se mostrado eficaz na melhoria da eficiência catalítica e também estabilidade^{33,34}.

O efeito sinérgico surge da colaboração entre dois ou mais catalisadores distintos, cada um contribuindo com propriedades específicas na transferência de elétrons para a reação. Essa abordagem dos eletrodos bifuncionais tem o potencial de otimizar as rotas reacionais, facilitando processos com resistências reduzidas, especialmente em etapas com altas energias de ativação. Ao reduzir as barreiras energéticas, estes catalisadores promovem uma reação mais eficiente e diminuem o sobrepotencial. Além disso, a presença desses catalisadores pode modificar a estrutura e as propriedades da superfície do eletrodo, facilitando a reação eletroquímica^{23,24}.

Como exemplo, os eletrodos de Ni puro não consegue estabilizar de forma efetiva as espécies OH, O e OOH, que são intermediários da RDO. Isso faz com que a etapa limitante da reação seja a ligação M=O e aumenta o sobrepotencial, onde M representa o metal³⁵. Já o Fe interage tão fortemente com essas espécies que o eletrodo é bloqueado pelas mesmas, dificultando o prosseguimento da reação. Song *et al.* demonstram, a partir do princípio de Sabatier e diagrama de Volcano, que a combinação bimetálica NiFeO_x oferece uma estabilidade para as espécies mostrando boa atividade catalítica para RDO. Essa estabilidade é um dos motivos de eletrodos de Ni-Fe terem ganho destaque na eletrocatalise nos últimos anos, tanto para RDO, quanto para oxidação de moléculas orgânicas^{36,37}.

1.3. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis desempenham papel importante no mundo moderno sendo usados em diferentes ramos na sociedade, desde estrutura de embarcações até utensílios domésticos. O que faz com que eles sejam tão importantes, é a alta resistência à corrosão e longa durabilidade.

São ligas de ferro que possuem cromo em sua composição, que tem como papel principal prevenir a formação de ferrugem no metal a partir da formação de um filme fino na superfície (filme passivo)^{38,39}. Embora o cromo seja o elemento principal para proteção da corrosão, modificações são feitas na composição dependendo do interesse da aplicação, por exemplo, níquel, nitrogênio e molibdênio são adicionados para aumentar a resistência à corrosão; carbono, molibdênio, nitrogênio, titânio, alumínio e cobre para aumentar a resistência mecânica; enxofre e selênio para maquinabilidade; e níquel novamente para forma e dureza. O

uso de ligas de baixo teor de carbono, como AISI 304L, 316L e 317L, ou ligas estabilizadas com titânio ou nióbio, como AISI 321 e 347, pode minimizar o ataque intergranular em aços austeníticos³⁹.

A identificação do aço inox pode ser feita através do sistema americano para a classificação de aços – AISI (do inglês American Iron and Steel Institute), que é baseada na composição química do aço. As classes do aço são descritas através de números de 3 dígitos. Os aços austeníticos (apresentam face centrada em cristal cúbico) são designados em séries de 200 e 300. Os ferríticos (cristal cúbico de corpo centrado) e os martensíticos (cristal cúbico ou tetragonal de corpo centrado) são descritos por séries 400³⁸.

Os aços do tipo austeníticos são os mais resistentes à corrosão por apresentarem maior teor de cromo em sua composição, entre 15 e 26%, além de ser enriquecido pela adição de níquel que estabiliza a fase austenítica^{38,39}. A composição de algumas séries deste tipo de aço pode ser encontrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química de aços inoxidáveis do tipo austeníticos – séries 300.

Composição (%) ^a								
Nome	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Outros
301	16-18	6-8	0,15	2	1	0,045	0,03	-
302	17-19	8-10	0,15	2	1	0,045	0,03	-
302B	17-19	8-10	0,15	2	2-3	0,045	0,03	-
303	17-19	8-10	0,15	2	1	0,2	0,15 ^b	Mo 0,6 ^c
303Se	17-19	8-10	0,15	2	1	0,2	0,06	Se 0,15 ^b
304	18-20	8-10	0,08	2	1	0,045	0,030-	
304L	18-20	8-10	0,08	2	1	0,045	0,03	-
302Cu	17-19	8-10	0,08	2	1	0,045	0,03	Cu 3-4
304N	18-20	8-10,5	0,08	2	1	0,045	0,03	N 0,1-0,16
305	17-19	10,5-13	0,12	2	1	0,045	0,03	-
308	19-21	10-12	0,08	2	1	0,045	0,03	-
309	22-24	12-15	0,2	2	1	0,045	0,03	-
310	24-26	19-22	0,25	2	1	0,045	0,03	-
316	16-18	10-14	0,08	2	1	0,045	0,03	Mo 3
316L	16-18	10-14	0,03	2	1	0,045	0,03	Mo 3

^aEm relação ao ferro. Valores únicos representam valores máximos, a não ser que seja especificado.

^bValor mínimo.

^cOpcional

Fonte: Adaptado de SEDRIKS ³⁹.

O aço austenítico AISI 310 (aqui nomeado de SS310), se destaca pela sua composição rica em níquel (20% em relação ao Fe) e a alta resistência a temperatura ³⁹. Embora haja alguns trabalhos que investiguem a influência da composição do aço nas respostas eletroquímicas de reações ⁴⁰, até o momento não foi encontrado na literatura o uso do aço sem algum eletrodo depositado como catalisador para reação de oxidação de etanol.

1.4. Regime Oscilatório

Os sistemas eletroquímicos são tradicionalmente analisados e descritos por modelos matemáticos que supõem a evolução temporal perto do estado de equilíbrio termodinâmico. Ainda que tal abordagem seja adequada para avaliar a maioria dos processos interfaciais de interesse, já é bem estabelecida a existência de fenômenos variados regidos por dinâmicas complexas que necessitam ser considerados sob a óptica da termodinâmica de não-equilíbrio afim de serem caracterizados – podendo também muitos conceitos eletroquímicos básicos serem equivalentemente deduzidos a partir desta ^{41,42}. Entre tais fenômenos, o aparecimento de oscilações espontâneas de corrente ou de potencial nas mais diversas configurações experimentais tem sido um ponto de particular interesse dadas as suas implicações práticas.

Por exemplo, ainda que seja comumente considerado que a operação de um dado sistema tenha que proceder dentro do estado estacionário afim de que o máximo de eficiência energética seja extraído do processo, já se foi demonstrado nos anos 60 que a eficiência de conversão média de um reator operando em regime oscilatório e não-isotérmico pode ser as vezes superior à alternativa estacionária ⁴³ – sendo o mesmo princípio demonstrado mais recentemente para um sistema eletroquímico realizando a oxidação de pequenas moléculas orgânicas em condições isotérmicas ⁴⁴.

Do ponto de vista experimental, mesmo que para um dado processo haja uma proposta de mecanismo razoável que explique a maior parte das observações feitas, caso esta não seja capaz de explicar a ocorrência de oscilações ela terá que ser descartado ou aprimorado para melhor descrever a realidade física do sistema. Tendo isto em vista, um grande interesse é dado a capacidade inata de se extrair informações mecanísticas acerca de um processo regido, não raramente, por muitas variáveis (potencial em um experimento galvanostático e concentração

superfície de espécies durante uma reação, por exemplo) que se relacionam de maneira intrincada, a partir da análise de elementos mais simples que caracterizam as oscilações obtidas (frequência, amplitude e formato, principalmente) ⁴⁵⁻⁴⁷.

A alta sensibilidade das oscilações à pequenas variações nos parâmetros experimentais (corrente aplicada, concentração de uma espécie e pH no seio da solução, entre outras) empregados possibilita até mesmo o estudo da influência de fatores que por vezes são muito sutis para serem adequadamente estudados por técnicas eletroquímicas clássicas, a exemplo de variações nas características estruturais do eletrodo de trabalho e dos efeitos que os íons do eletrólito de suporte têm sobre a eficiência e seletividade de um dado processo ⁴⁸⁻⁵⁰.

A primeira descrição documentada da ocorrência de instabilidades periódicas em um sistema eletroquímico se deu em 1828 por Fletcher, e dizia respeito à deposição e dissolução de prata sobre ferro em uma solução acidificada de nitrato de prata ⁵¹. Apesar disso, ao longo de quase 150 anos observações de processos similares foram compulsoriamente atribuídos a montagem e/ou controle inadequado das células eletroquímicas, reduzindo os fenômenos oscilatórios à simples artefatos do circuito externo. Tal concepção mudou na segunda metade do século XIX quando cada vez mais processos desse tipo passaram a ser sistematicamente listados em grupos dos que apresentavam características similares entre si, e explicações fenomenológicas começaram a ser desenvolvidas e propostas para eles com base na teoria das bifurcações (uma subárea da dinâmica não-linear) ⁴⁵.

A Figura 5 mostra o esquema de um circuito equivalente de uma célula eletroquímica e as resistências ⁵². Temos a capacitância da dupla camada em paralelo com um componente da impedância faradaica como o eletrodo de trabalho. O potencial φ é o potencial do eletrodo de trabalho, enquanto o potencial E engloba todas as contribuições que incluem as resistências ⁵³.

$$E = \varphi + IR_{\text{ext}} + IR_{\text{sol}} \quad \text{Equação 1}$$

Considerando-se um eletrodo de área unitária, é possível fazer a análise da corrente total que deve percorrer tal circuito e chegar na seguinte equação diferencial que o descreve:

$$I = C_{dl} \frac{d\varphi}{dt} + I_f \quad \text{Equação. 2}$$

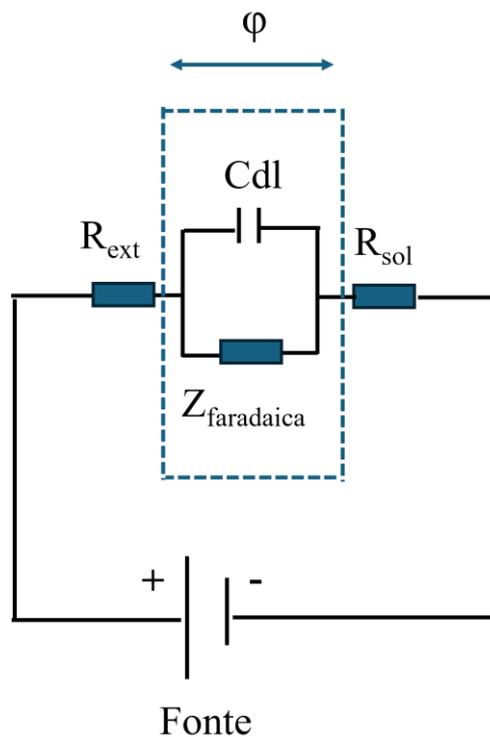
Na qual, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, φ é o potencial da dupla camada e I é a corrente associada a reação ocorrendo na interface eletrodo/solução e I_f é a corrente faradaica.

Desta forma temos que a corrente total é a contribuição capacitiva mais a faradaica $I_t = I_c + I_f$.
Portanto:

$$I_c = C_{dl} \frac{d\phi}{dt} \quad \text{Equação 3}$$

Onde I_c é a corrente capacitiva, que é resultado do acúmulo de cargas na dupla camada, C é a capacitância do capacitor e $d\phi/dt$ é a variação do potencial com o tempo.

Figura 5: Circuito geral de uma célula eletroquímica. R_{ext} = resistência externa; R_{sol} = resistência da solução; ϕ = potencial do eletrodo de trabalho sem queda ôhmica; $Z_{faradaica}$ = impedância faradaica; C_{dl} = capacitância da dupla camada.

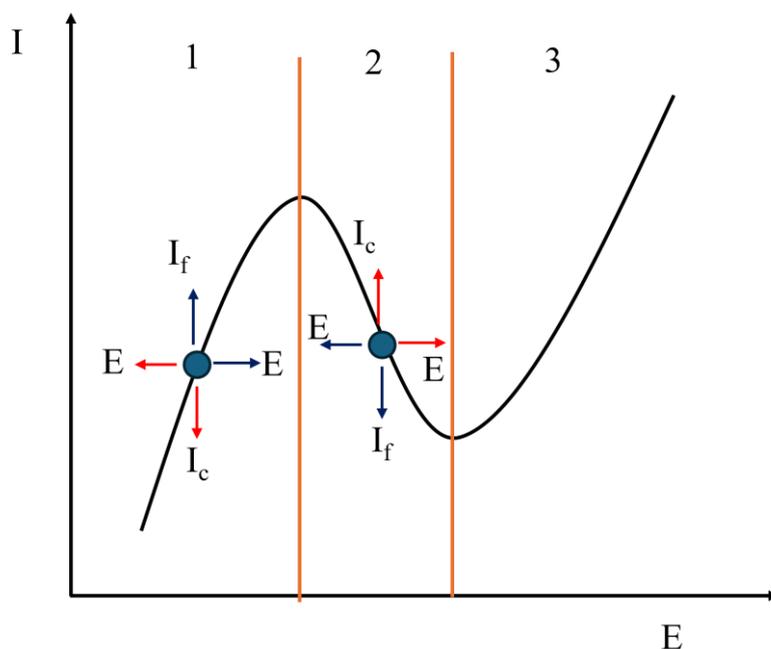


Fonte: Elaboração própria baseado em Sitta ⁵².

O tipo mais básico de regime não-linear é chamado de biestabilidade, e acontece quando o sistema apresenta dois estados estáveis no mesmo conjunto de parâmetros. Durante as oscilações de potencial, o único parâmetro que está sendo controlado é a corrente total, que é mantida constante e o potencial é recordado ao longo do tempo. Para que ela se mantenha, as correntes capacitiva e faradaica devem ser complementares. Ou seja, a capacitiva deve aumentar quando a faradaica diminuir. A discussão abaixo será feita de acordo com o reportado por Ferreira *et al* ⁵⁴.

A Figura 6 mostra um exemplo genérico de uma curva de oxidação de molécula orgânica em Pt. Neste caso, a corrente faradaica domina o comportamento da corrente total. Na região 1, ao aumentar o potencial, claramente há aumento da corrente faradaica do sistema, conseqüentemente diminuição da corrente capacitiva, seguindo a Equação 2. O mesmo comportamento ocorre na região 3, em que há claro aumento da corrente faradaica com o aumento do potencial. Essas regiões estão em estado estacionário, onde qualquer perturbação será amortecida pelo sistema.

Figura 6: Esquema de uma medida de polarização de oxidação de molécula orgânica em um sistema genérico.



Fonte: Elaboração própria baseado em Ferreira ⁵⁴.

No entanto, na região 2 vemos outro comportamento. O aumento do potencial leva à diminuição da corrente faradaica e conseqüente aumento da capacitiva. E qualquer aumento na corrente faradaica levará à diminuição do potencial. Essa região demonstra um comportamento instável, podendo dar origem à oscilações.

Agora, se fizermos um controle de potencial, podemos substituir a Equação 1 em 2, e seguindo o descrito por Sitta *et al.* ⁵², chegaremos em:

$$C_{dl} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -(Z_f^{-1} + R^{-1})\delta\varphi \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada, $d\delta\varphi/dt$ é a variação de uma perturbação de potencial com o tempo, $d\delta\varphi$ perturbação aplicada no sistema e Z_f e R são impedância faradaica

e resistência total extraídos no circuito da Figura 5. Tal equação nos mostra a perturbação que o fator $(Z_f^{-1} + R^{-1})$ causa na dupla camada. Quando o termo é positivo, o lado direito da equação será sempre negativo. Ou seja, não importa o valor da impedância faradaica a perturbação diminuirá com o tempo que corresponde a um sistema estável.

Porém, se o sistema tiver uma resistência muito alta, o comportamento será dependente do valor da impedância faradaica. Em um sistema no equilíbrio, Z_F é positiva e as perturbações serão suprimidas. No entanto, pode ocorrer da Z_F ser negativa e causa grande impacto nas perturbações, elevando o potencial da dupla camada. Esse caso é conhecido como Resistência Diferencial Negativa (NDR – do inglês “*Negative Differential Resistance*”), e pode indicar instabilidades no sistema.

A resistência diferencial negativa é vista quando o eixo real tende ao segundo quadrante a menores frequências. Há três formas pelas quais a impedância diferencial negativa pode se manifestar no sistema, são elas ⁵⁵:

1°) A área eletroativa disponível do eletrodo diminui com o aumento do potencial da dupla camada (ex: formação de camada de óxido se torna favorável, ou íons fortemente absorvíveis começam a se ligar à superfície do eletrodo reduzindo número de sítios disponíveis);

2°) A taxa de transferência eletrônica diminui com o aumento do potencial da dupla camada (ex: presença de adsorbatos que não inibem a reação, mas que aumentam sua energia de ativação e/ou têm dessorção dependente do potencial da dupla camada);

3°) A concentração superficial de espécies reagentes diminui com o aumento do potencial da dupla camada (quase sempre esperado visto que o potencial da dupla camada é o principal fator controla a reação que consome ou produz as tais espécies).

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a reação de oxidação de etanol utilizando eletrodo de aço inoxidável AISI310, rico em níquel, em meio alcalino, com foco na influência dos cátions lítio, sódio e potássio nas medidas eletroquímicas convencionais e fora do equilíbrio termodinâmico. Além disso, a pesquisa visa explorar o impacto da pureza do eletrólito alcalino nas respostas oscilatórias da reação de oxidação de etanol em eletrodos de níquel. A análise detalhada inclui a compreensão do comportamento eletroquímico e a eficiência do processo, particularmente como a presença de impurezas, como ferro, no eletrólito afeta essas respostas.

A pesquisa se propõe a entender os mecanismos eletroquímicos subjacentes, com especial atenção às oscilações de potencial observadas durante a oxidação de etanol em níquel. Estas oscilações, que dependem criticamente da pureza do eletrólito, oferecem insights valiosos sobre o comportamento dinâmico do sistema eletroquímico e a estabilidade dos catalisadores. Os resultados esperados incluem a identificação dos parâmetros que influenciam a eficiência do processo e a proposição de um mecanismo detalhado para a oxidação de etanol em eletrodos de níquel e aço inoxidável.

Em resumo, a tese busca contribuir para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e duráveis para futuras aplicações em células de combustível e outros dispositivos de conversão de energia, oferecendo uma análise aprofundada dos fatores que afetam a reatividade e a estabilidade dos eletrodos em diferentes condições operacionais

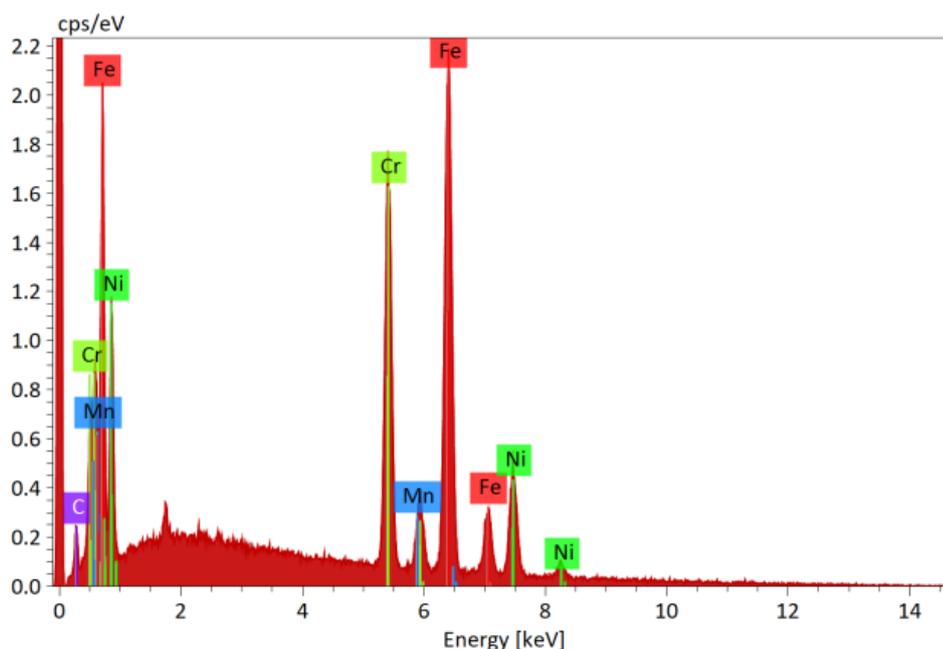
3. Materiais e Métodos

3.1. Soluções e Materiais

Todas as vidrarias utilizadas neste trabalho foram recorrentemente limpas em solução ácida de sulfonítrica (1:1 de HNO_3 e H_2SO_4). Após intensa lavagem em água Milli-Q®, foram submersas em água e levadas à fervura por no mínimo 3 vezes. Nos estudos em eletrodo de Ni, cuidados extras na limpeza foram tomados. As vidrarias foram todas limpas em uma solução de sulfonítrica – que não teve contato algum com outras vidrarias a não ser as de estudo – fervente por aproximadamente 1 hora. Após, todas as peças foram intensamente lavadas e posteriormente fervidas em água por, no mínimo, 5 vezes. Todas as vidrarias de estudo foram guardadas em água.

Foi utilizada uma célula de vidro convencional de 3 eletrodos. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência, preparado no mesmo eletrólito de trabalho, enquanto uma rede de platina, de alta área superficial relativa, foi utilizada como contra-eletrodo. O aço inoxidável escolhido para eletrodo de trabalho foi o AISI310 de área, cuja composição é confirmada via medidas de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX) de Ni 18.8%, Cr 23%, e Fe 53% que se encontra na Figura 7.

Figura 7: Análise elementar do eletrodo SS310 via Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia



Fonte: Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI

Para avaliar o efeito do cátion nos processos, foram estudadas as bases KOH, NaOH e LiOH 99,99% de pureza, adquiridos pela Sigma-Aldrich. Todos os eletrólitos foram utilizados sem nenhuma purificação prévia e as soluções foram preparadas na concentração de 1 mol L⁻¹. A reação de oxidação de etanol foi estudada em concentração de 0,5 mol L⁻¹ em todos os eletrólitos descritos e o orgânico foi de pureza de 99,5% obtido através de JT. Baker.

O estudo em Ni envolveu eletrólitos preparados a partir da base KOH 90% e 99,99% obtidos também pela Sigma-Aldrich. Além, foi feito o estudo em eletrólito purificado para garantir ausência de Fe, que influencia na resposta do Ni. A purificação foi feita a partir de 5 dias de eletrólise de uma solução de 1 mol L⁻¹ de KOH 99,99%. Para tal, foi usado um sistema de 2 eletrodos (ambos uma placa de 12 cm² de Ni) em uma fonte aplicando potencial. É importante que seja potencial mínimo para observar bolhas nos eletrodos, mostrando que o processo de eletrólise está ocorrendo, porém não tão alto para evitar ao máximo carbonatação da solução.

Foi tomado o cuidado de, ao final da eletrólise, retirar os eletrodos ainda polarizados da solução, para evitar chances de liberação de Fe de volta ao eletrólito.

3.2.Preparo dos eletrodos

Foram utilizadas hastes de 43 mm de diâmetro do aço inoxidável AISI310, que fazem parte da classe de aços austenístico. Para evitar o efeito de borda das hastes, as extremidades foram desgastadas com o objetivo de que as mesmas assumissem forma abaulada, como mostrado na Figura 8. Para o controle da área inserida na célula, foi utilizada uma Fita simples-face 470 da 3M®, que é constituída de dorso de PVC plastificado e coberto com adesivo à base de resina e borracha, cujo papel era de expor apenas a região de interesse e isolar a vizinhança. As áreas geométricas foram $0,44 \pm 0,02 \text{ cm}^2$.

Figura 8: Representação da haste do aço inox SS310 desgastada no formato para diminuir o efeito de borda e acúmulo de bolhas.



Fonte: Autoria própria.

Antes de cada experimento a haste era polida em lixa d'água cuja granulometria variava de 600 a 4000. O eletrodo recém polido foi submerso em acetona e levado a banho ultrassônico por 10 minutos, para total limpeza da superfície. Com o aço limpo, o eletrodo foi então levado para ativação via 3 minutos em cronoamperometria à corrente de 5 mA no eletrólito estudado. Os óxidos que foram formados na superfície foram retirados via submersão rápida em solução ácida de 30% de HNO_3 e 10% de HCl , e após intensa lavagem com água Milli-Q, o eletrodo foi novamente inserido na célula para as medidas eletroquímicas. A ativação eletroquímica foi feita através de 50 ciclos de uma voltametria cíclica à 50 mV s^{-1} e entre 0,80 e 1,55 V_{ERH} .

A limpeza dos eletrodos de Ni foi feita através da submersão do eletrodo em 3 mol L⁻¹ de HCl durante 30 minutos em banho ultrassônico, seguido de tempo equivalente em acetona. Após, o eletrodo foi prontamente inserido em uma célula desairada e deu prosseguimento aos experimentos eletroquímicos.

3.3. Medidas eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato autolab PGSTAT302N da Metrohm®. A superfície foi preparada via 50 ciclos, entre 0,8 e 1,55 V_{ERH}, de uma voltametria cíclica à 50 mV s⁻¹. A metodologia para determinar a área eletroquimicamente ativa, aplicada tanto aos eletrodos SS310 quanto aos de Ni, foi realizada conforme descrito por Barbosa *et al.* e proposto por Machado e Avaca^{56,57}. Esta metodologia envolve o cálculo da carga associada aos picos reversíveis nas voltametrias cíclicas, e a área (A_{ecsa}) é calculada via Equação 5. A densidade de carga considera a formação de 1 monocamada de α -Ni(OH)₂, $q_{1MC|Ni(OH)_2}$, equivalente a 514 $\mu\text{C cm}^{-2}$. A capacitância da dupla camada, C_{dl} , é de 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$, enquanto que E_f e E_i correspondem aos valores de potencial final e inicial, respectivamente, da voltametria cíclica. Embora o SS310 não seja um eletrodo de Ni puro, a metodologia foi empregada considerando as espécies ativas nos cálculos, facilitando a análise comparativa entre os resultados do SS310 nos diferentes eletrólitos.

$$Q = (q_{1MC|Ni(OH)_2} \times A_{ecsa}) + [A_{ecsa} \times C_{dl} \times (E_f - E_i)] \quad \text{Equação 5}$$

O etanol foi então adicionado à célula e novamente 50 ciclos à 50 mV s⁻¹ foram realizados, na mesma janela de 0,8 a 1,55 V_{ERH}. As capacitâncias e resistências de dupla camada e de adsorção foram determinadas via medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – do inglês “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”), fazendo o estudo em diferentes potenciais e variando a frequência de alta região até baixa (100 kHz até 10 mHz), aplicando potencial por 10 minutos antes das medidas. No potencial que observamos existir resistência diferencial negativa (NDR – do inglês “*Negative Differential Resistance*”), diminuímos a frequência até 1 mHz, para observar se a curva tenderia ao quarto quadrante no diagrama de Nyquist. Porém, neste caso foi necessário aplicar o potencial por 1 hora antes da medida começar, para tentarmos atingir estado estacionário. É importante ressaltar que antes das medidas de impedância, um novo eletrodo SS310 foi preparado para garantir mesma condição inicial para cada potencial aplicado. A ativação do Ni foi feita apenas no eletrólito de estudo, sendo 50 ciclos entre 0,8 e 1,55 V_{ERH}. Assim como descrito no capítulo anterior, a corrente foi

corrigida pela área calculada através da carga associada aos picos reversíveis das voltametrias, através da Equação 5.

Após a adição do etanol, novamente 50 ciclos à 50 mV s^{-1} foram realizados, na mesma janela de 0,8 a $1,55 V_{\text{ERH}}$. As oscilações foram acessadas via série temporal de potencial em uma medida galvanostática (cronopotenciometria).

As oscilações foram acessadas via série temporal de potencial em uma medida galvanostática (cronopotenciometria). As correntes aplicadas foram determinadas via varredura lenta de corrente, galvanodinâmica.

3.4. Caracterizações do catalisador SS310

A superfície do aço inoxidável foi caracterizada utilizando um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – do inglês “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”) no eletrodo recém polido e recém ativado. Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), da marca Japan Electron Optics Ltd. (JEOL) e modelo JSM 7200F, foi realizada para avaliar possível corrosão do eletrodo após eletrólise de 24 horas no eletrólito suporte e na presença de etanol. Para tais caracterizações, foi necessário adaptar o eletrodo para que coubesse nos porta amostras. Para isso, o mesmo foi cortado em espessura de 3 mm e inserido em um adaptador para as medidas eletroquímicas, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9: Adaptador para preparo das amostras.



Fonte: Autoria própria.

Medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS – do inglês “*Atomic Absorption Spectrometry*”) foram realizadas para analisar possível dissolução de metais na solução após eletrólise à 1,48 V_{ERH}. A marca do equipamento é Perkin Elmer enquanto o modelo é PINAACLE 900T. Antes da análise, é necessário preparo das soluções para extinguir qualquer traço de orgânico. Para isso, em 2 mL da solução de trabalho foi adicionado 5 mL de água-régia (HCl-HNO₃, 3:1, v/v) e mantido em agitação magnética durante uma noite. Após, a solução resultante foi diluída para 25 mL e levada à análise⁵⁸.

4. Resultados e Discussão

4.1. *Uso de um aço inoxidável para a reação de oxidação de etanol e a influências do eletrólito*

4.1.1. Caracterização e reação de oxidação de etanol

O presente estudo avaliou a influência da natureza do eletrólito na resposta eletroquímica de um eletrodo de aço inoxidável, utilizando reagentes de LiOH, NaOH e KOH. A principal característica do aço inoxidável é sua notável resistência à corrosão. Isso ocorre devido a presença do cromo em sua composição, que se oxida rapidamente e cria uma camada de óxido, que funciona como um filme passivo, o que dificulta a corrosão^{38,39}. Por isso o aço inoxidável apresenta baixa atividade para reações eletroquímicas, a menos que passe por uma etapa de ativação.

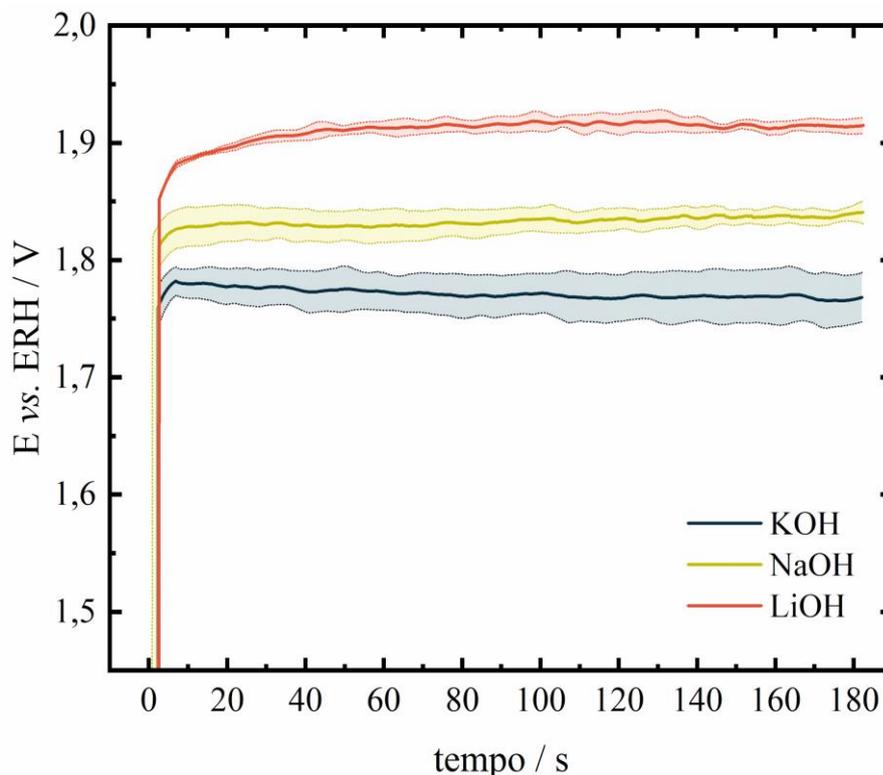
Dessa forma, para a ativação o aço foi submetido a uma corrente de 5 mA por um período de 3 minutos no eletrólito de suporte, registrando o potencial com o tempo. A Figura 10 ilustra as mudanças de potencial obtidas em diferentes eletrólitos. Enquanto com KOH o potencial se mantém em torno de $1,8 V_{ERH}$, o NaOH atinge $1,84 V_{ERH}$, e o LiOH apresenta um potencial mais elevado, alcançando $1,92 V_{ERH}$. Ao final da medida, o eletrodo foi rapidamente submerso em uma solução contendo 30% de HNO_3 e 10% de HCl. Após a lavagem subsequente, o eletrodo foi diretamente levado à célula eletroquímica.

A fundamentação dessa metodologia baseia-se nas propriedades conhecidas do filme passivo do aço, que em meio alcalino é naturalmente enriquecido em Cr, na camada mais interna, e Fe na camada mais externa, enquanto logo abaixo o Ni é enriquecido⁵⁹. Ao conduzir o eletrodo a altos potenciais, a espessura da camada do filme passivo aumenta enquanto que o Fe e Cr são oxidados até Fe_3O_4 e CrO_3 , respectivamente⁶⁰ e esse filme é retirado quando o aço é submetido a uma solução ácida composta por HNO_3 e HCl⁶¹, resultando em uma superfície enriquecida em Ni.

As variações de potencial a depender do eletrólito usado não são surpreendentes, dado que os cátions interagem de forma distinta com a superfície do aço. Giron e colaboradores⁶² investigaram como que Li^+ e K^+ hidratados interagem com a camada de óxido no aço 304L. Embora este aço não seja o mesmo objeto de estudo aqui, seu comportamento é altamente comparável, já que ambos são aços austeníticos. O estudo demonstra que a taxa de formação da camada de óxido na presença do íon K^+ é maior que em Li^+ , ocorrendo a um potencial menor para o primeiro. Esse fenômeno é explicado pela mudança na dupla camada resultante de uma forte adsorção dos íons lítio, resultado decorrente de seu caráter cosmotrópico. Essa explicação

pode justificar o porquê de, à mesma corrente aplicada, o potencial de formação do óxido, ou filme passivo, é menor para o KOH e maior para o LiOH.

Figura 10: Cronopotenciometria registrada durante ativação do eletrodo em solução de 1 mol L⁻¹ de LiOH, NaOH e KOH aplicando 5 mA de corrente por 3 minutos. As linhas representam a média de diferentes medidas, enquanto as áreas sombreadas representam os erros calculados.



Fonte: Autoria própria

O enriquecimento de Ni no aço SS310 é confirmado por meio de medidas de XPS, com a deconvolução dos picos realizada usando função Lorentziana-Gaussiana, linha de base Shirley e correção das posições dos picos pelo C_{1s}. Os espectros de alta resolução do Ni_{2p}, Fe_{2p} e Cr_{2p}, assim como os espectros Survey, estão contidos na Figura 11.

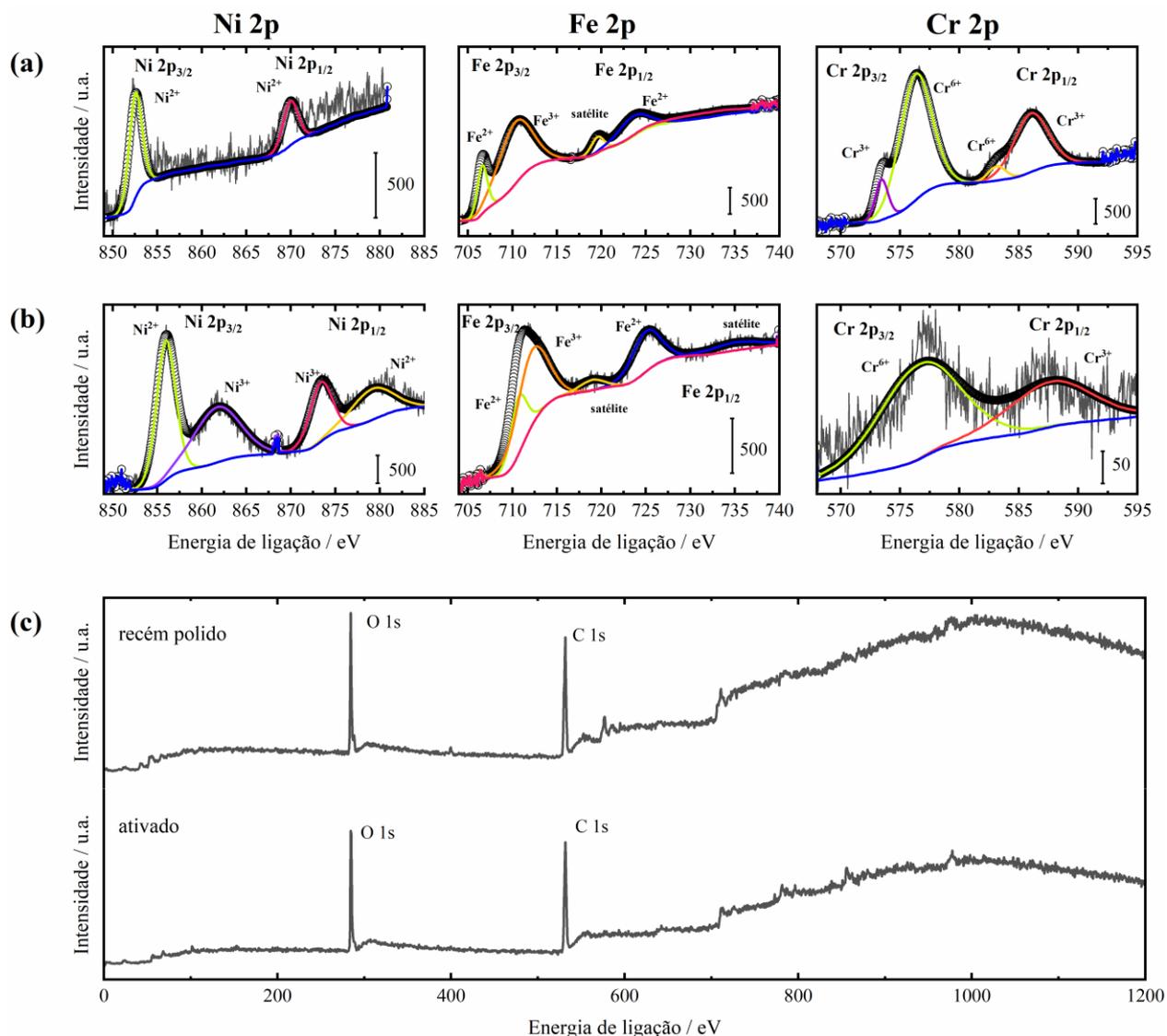
Dois picos distintos são evidentes no espectro do Ni_{2p} no SS310 recém polido, Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, correspondentes ao estado de oxidação Ni²⁺ nas posições 852,46 e 869,86 eV, respectivamente. Após a ativação do eletrodo, os picos 2p_{3/2} e 2p_{1/2} se dividem em dois, indicando o estado de oxidação Ni³⁺ em 861,72 e 873,36 eV, enquanto ocorre um deslocamento nos outros dois picos para 855,96 e 879,12 eV ^{63,64}. A proporção atômica do Ni aumenta de 3,6% para 38,5% após a ativação.

No espectro do Fe_{2p} o pico p_{3/2} é dividido em dois picos em 706,59 e 710,22 eV dos estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente. Apenas um pico é visto em 2p_{1/2}, na posição 723,76 eV correspondente ao estado de oxidação Fe³⁺. Os picos em 719,37 e 733,32 são atribuídos a

satélites do Fe ^{65,66}. A ativação do eletrodo causa apenas deslocamento dos picos Fe²⁺2p_{3/2} para 710,70, do Fe³⁺2p_{3/2} para 712,15 e do Fe³⁺2p_{1/2} para 724,15. A porcentagem atômica também não muda muito, variando de 38% para 40%.

Já o espectro do Cr 2p apresenta mudanças significativas com o processo de ativação. Além da diminuição de sua proporção atômica de 58,4% para 21,5%, os espectros 2p_{3/2} e 2p_{1/2} que antes tinham dois picos cada um, passam a apresentar apenas um após a ativação ^{67,68}. As relações das posições dos picos, suas respectivas áreas e proporções atômicas estão resumidas na Tabela 2.

Figura 11: Espectros de alta resolução de XPS do SS310 (a) recém polido e (b) recém ativado. Figura (b) mostra os espectros Survey dos dois casos.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2: Porcentagem atômica e energia de ligação de Ni, Fe e Cr extraídos dos espectros do XPS para o eletrodo SS310 recém polido e recém ativado. As porcentagens descritas no texto dizem respeito à soma das porcentagens dos diferentes estados de oxidação do respectivo elemento.

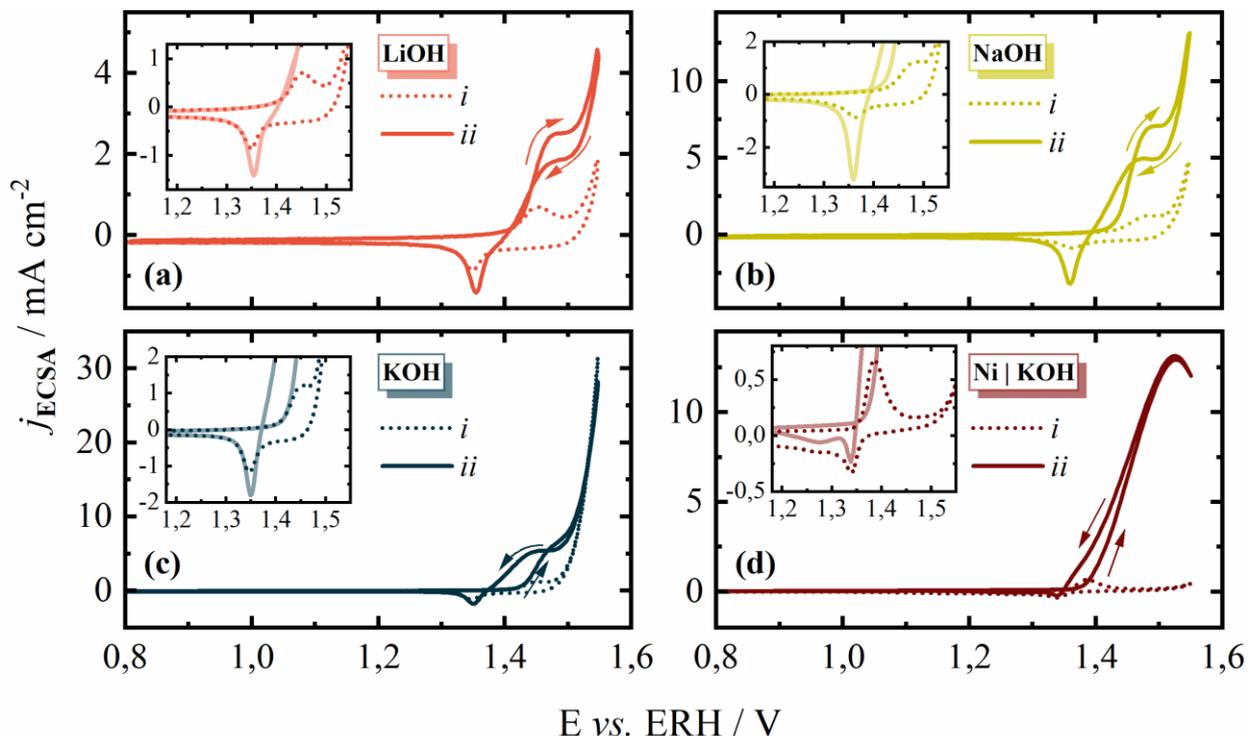
	Recém polido		Ativado	
	%Atômica	Energia de ligação / eV	%Atômica	Energia de ligação / eV
Ni ²⁺ 2p	1,8	852	9,1	856
	1,8	869	8,3	873
Ni ³⁺ 2p	-	-	8,7	862
	-	-	8,7	879
Fe ²⁺ 2p	16	706	7,4	711
	3,5	710	11,3	725
Fe ³⁺ 2p	3,3	723	15	712
	-	-	-	-
Cr ³⁺ 2p	26,3	573	6,5	587
	3,3	586	-	-
Cr ⁶⁺ 2p	3,4	576	25,2	576
	25,4	583	-	-

Fonte: Autoria própria

A voltametria cíclica (VC) demonstra o comportamento eletroquímico do SS310 em condições alcalinas. A Figura 12 representa a VC do eletrodo SS310 antes (linha tracejada) e depois (linha contínua) da adição de etanol para comparação. Antes da adição de etanol, um par reversível surge em $\sim 1,35$ e $1,46$ V_{ERH}, associado às reações Cr³⁺/Cr⁶⁺ e Ni²⁺/Ni³⁺⁶⁹, seguido pela reação de desprendimento do oxigênio (RDO). Há claramente uma influência dos cátions na resposta da VC. Em KOH, Figura 12(c), o processo reversível e a RDO são mais favoráveis, como indicado pelo pico anódico alcançando quase o dobro da densidade de corrente em comparação com LiOH, Figura 12(a), ($1,20$ e $0,70$ mA cm⁻², respectivamente), enquanto NaOH alcança $1,14$ mA cm⁻², Figura 12(b).

Para efeitos de comparação, o mesmo estudo foi conduzido no eletrodo de níquel (Ni) em KOH, conforme representado na Figura 12(d). Podemos claramente observar que o pico reversível associado a Ni²⁺/Ni³⁺ ocorre a um potencial menor em comparação com SS310. É evidente a influência do Fe na resposta do Ni em RDO, já que, no mesmo potencial dos SS310, a densidade de corrente alcançada no Ni é de $0,47$ mA cm⁻², enquanto para a Figura 12(c) é de 31 mA cm⁻². O perfil de voltametria cíclica do SS310 é semelhante ao perfil do Ni e as observações concordam com o amplamente discutido na literatura sobre o efeito sinérgico dos eletrodos de Ni-Fe para a RDO⁷⁰⁻⁷².

Figura 12: Voltamogramas cíclicos com (linhas contínuas, ii) e sem etanol (linhas tracejadas, i) nos casos (a) SS310 | LiOH, (b) SS310 | NaOH, (c) SS310 | KOH e (d) Ni | KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo $[MOH] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, com $M = \text{Na, Li ou K}$, e, quando aplicável, $[\text{EtOH}] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Os ciclos exibidos correspondem ao 50º ciclo da varredura. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga do pico de oxidação do par reversível.

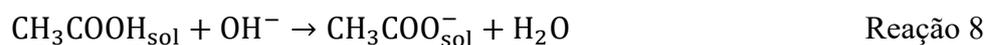
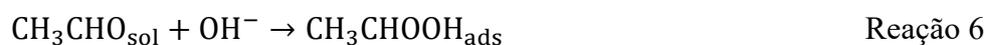
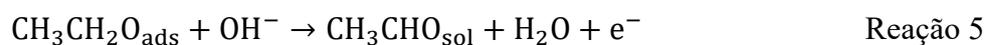


Fonte: Autoria própria

Na presença de etanol, observa-se um aumento na densidade de corrente anódica, indicando que o composto orgânico está sendo oxidado, e a influência dos cátions é ainda mais evidente, como pode ser visto comparando os dados com e sem etanol na Figura 12. A mesma tendência é observada em todos os casos: um pico de oxidação aparece tanto nas varreduras anódicas quanto catódicas, enquanto o processo catódico persiste e é mais pronunciado do que apenas com o eletrólito. A oxidação do etanol é iniciada na mesma etapa da formação de $\beta\text{-NiFeOOH}$ em todos os casos. O pico de oxidação aparece aproximadamente em $1,48 \text{ V}_{\text{ERH}}$, com densidades de corrente de $2,47, 6,97, 5,83$ e $13,13 \text{ mA cm}^{-2}$ para LiOH, NaOH, KOH e em Ni, respectivamente. Após uma ligeira diminuição da corrente que se sobrepõe à RDO, a varredura é invertida, resultando em outro pico de oxidação em $1,47 \text{ V}_{\text{ERH}}$. A atividade para a oxidação de etanol no aço inoxidável não segue a mesma tendência observada para picos reversíveis sem o composto orgânico, e a tendência é: $\text{Ni} > \text{NaOH} \geq \text{KOH} > \text{LiOH}$.

A difícil quebra das ligações C-C nesta superfície específica inibe a formação de CO_2 como produto final, resultando na formação de formaldeído e acetato em seu lugar^{56,73}. Ao contrário da conhecida transferência direta de elétrons por adsorção do orgânico ao ânodo em

catalisadores metálicos ^{74,75}, o processo ocorre por meio de um mecanismo alternativo ⁷⁶. As moléculas de etanol sofrem adsorção sobre as espécies de óxido de -OOH, formadas na Reação 3, via grupo álcool. Posteriormente, a molécula passa por desidrogenação inicial para acetaldeído como etapa determinante da velocidade (Reação 4). Durante a Reação 5, quando o intermediário adsorvido é liberado, as espécies -OOH sofrem redução para -(OH)₂. O formaldeído então adsorve em outra espécie -OOH e oxida para ácido acético, que é desprotonado e se transforma em acetato, culminando na produção do produto final (Reações 7 e 8) ^{56,76}.



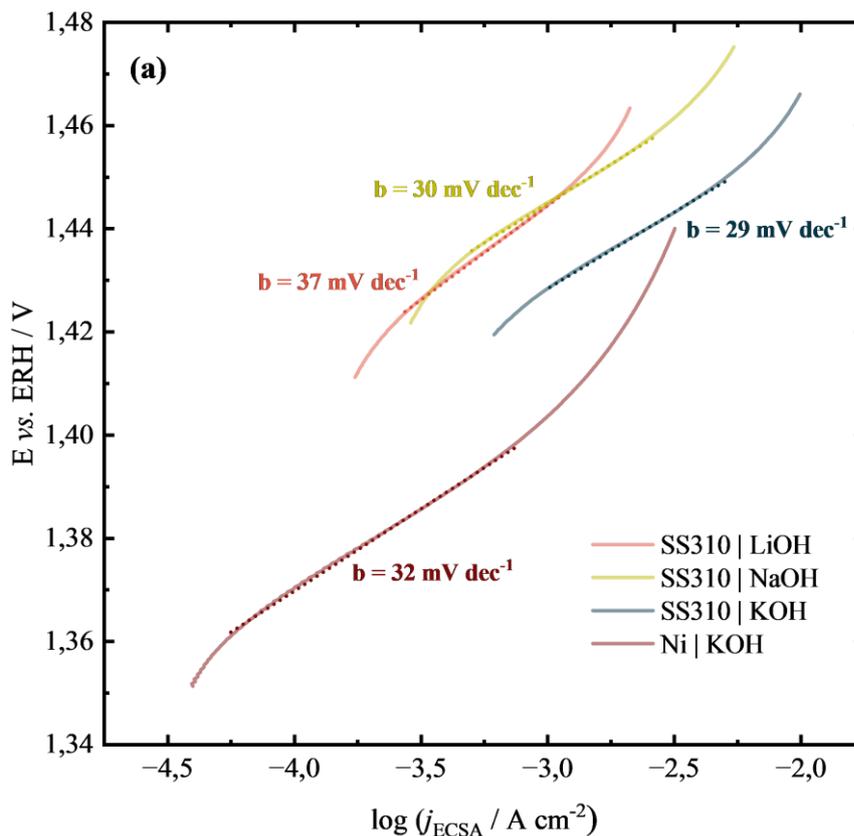
Tanto o processo de oxidação na varredura anódica quanto na catódica estão implicados na oxidação do etanol para acetato, conforme discutido por Barbosa *et al.*⁵⁶ Durante a reação, o NiOOH é reduzido a Ni(OH)₂, levando a uma redução na quantidade de -OOH na superfície. Conseqüentemente, menos espécies sofrem redução durante a varredura catódica. Esse fenômeno é evidente nos voltamogramas cíclicos de Ni, onde a densidade de corrente do pico catódico é menor na presença de etanol. Por outro lado, no caso do SS310, observa-se a tendência oposta, com a densidade de corrente sendo maior na presença de etanol. Isso sugere que mais espécies de -OOH estão disponíveis e sofrendo redução nesse cenário.

A fase β-NiOOH é amplamente reconhecida como a espécie ativa para o desprendimento de oxigênio e a oxidação de moléculas orgânicas. No entanto, Klaus *et al.*⁷⁷ discutiram que a presença de Fe inibe a formação da fase β e sugerem que o α-Ni(OH)₂ pode ser a espécie ativa. Friebel *et al.*⁷⁸ discutiram a possibilidade de substituição de Fe³⁺ na estrutura γ-NiOOH, o que alteraria o ambiente eletrônico. Além disso, observaram que em eletrodos com uma composição de Fe superior a 25%, ocorre a nucleação de γ-FeOOH e não foi possível detectar quantidades significativas de Ni. Essas descobertas destacam a complexidade das interações entre Ni e Fe nesses eletrodos e como vários fatores influenciam a atividade catalítica.

A verdade é que os eletrodos de Ni-Fe funcionam como uma fase bimetálica mista, com propriedades determinadas pela estequiometria de Ni:Fe ⁷⁹. Strasser e colaboradores ⁷⁹ reforçaram o que Klaus sugeriu anteriormente: em alta concentração de Fe, o Ni tende a ser estabilizado em um estado de oxidação baixo, geralmente como Ni²⁺, enquanto o Fe existe como Fe³⁺ em Fe³⁺OOH. À medida que a concentração de Fe aumenta, a atividade do eletrodo para RDO aumenta e a do ROE diminui, pois torna mais difícil a oxidação de Ni²⁺ ²⁶.

Independentemente do sítio ativo – seja Ni, Fe ou Cr – o gráfico de Tafel na Figura 13 sugere o mesmo mecanismo para Ni e SS310 em nosso caso. As inclinações de Tafel permanecem aproximadamente em 30 mV dec⁻¹, contrastando com LiOH, onde o valor é quase 40 mV dec⁻¹. Essa observação está alinhada com nossa discussão anterior, indicando que o LiOH é o eletrólito menos ativo para ROE. Vários valores de inclinação de Tafel para eletrodos baseados em Ni podem ser encontrados na literatura. Por exemplo, Hassan e Abdel Hamid calcularam um coeficiente de Tafel de 165 mV dec⁻¹ para eletrodos Ni/C e 171 mV dec⁻¹ para eletrodos Ni-Cr₂O₃/C ⁸⁰. Uma inclinação de 31 e 60 mV dec⁻¹ é relatada para eletrodos NiFe-Pd/C ⁸¹ e Ni-Fe-LDH ⁸², respectivamente. Essas variações podem ser atribuídas a diferenças nas metodologias de síntese. Por exemplo, muitos materiais relatados são sintetizados por metodologia hidrotermal e a fase β é preferida. No entanto, é sabido que o α-Ni(OH)₂ pode formar γ-NiOOH, um processo mais favorável em comparação com β-Ni(OH)₂/β-NiOOH ²⁶.

Figura 13: Gráficos de Tafel de uma medida de corrente potenciodinâmica de ROE a 5 mV s^{-1} . Os coeficientes angulares de Tafel calculados (linhas tracejadas) estão descritos na figura.



Fonte: Autoria própria

O efeito de íons da solução em eletrodos de Ni já é estudado. Estudos de EQCM (Microbalança de Cristal de Quartzo – do inglês *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*) realizados por Freire *et al.* proporcionaram uma compreensão detalhada de como diferentes cátions afetam os filmes de óxido de níquel⁸³. Como esperado, os cátions intercalam entre as camadas, resultando em um aumento de massa durante o processo anódico e uma diminuição durante o processo catódico. O aumento de massa foi quatro vezes maior para Cs^+ (que tinha um raio iônico de Pauling grande e um raio hidratado pequeno) do que para Na^+ (raio iônico de Pauling menor e raio hidratado maior).

À medida que o catalisador sofre oxidação, as camadas se separam e os íons intercalam. A transição para a fase γ induz perturbações no eletrodo, com uma distância entre camadas de $\gamma\text{-NiOOH}$ de 7 \AA em comparação com aproximadamente $4,7 \text{ \AA}$ em espécies β . Sempre que o eletrodo atinge potenciais elevados (fase γ), a intercalação de cátions causa danos (ou estresse) na superfície do eletrodo⁸⁴. Faria *et al.*^{83,84} concluíram, a partir de resultados de EQCM e medidas de estresse, que os cátions intercalam entre as camadas no processo anódico, seguido

pela expulsão de prótons. Por outro lado, o pico catódico resulta da inserção de prótons e subsequente saída de cátions.

O raio do cátion claramente desempenha um papel nas medidas de estresse. Ainda em seu trabalho, Freire *et al.* ^{83,84} mostraram que a expulsão de cátions pequenos, como H^+ , causa diminuição no volume do filme, enquanto a incorporação de cátions maiores, como K^+ , ocasiona aumento da massa do filme. Considerando uma relação entre o parâmetro de rede e o produto de cátions inseridos nas camadas por raio de cátions inseridos, a influência do raio do cátion na variação do estresse torna-se clara ⁸³. Michael *et al.* viram, através medidas de Raman, que os cátions do eletrólito podem melhorar o NiOOH como espécie ativa com ligação Ni-O mais longa ⁷². Eles observaram que cátions com maiores raios atômicos como CsOH, as bandas de Ni-O deslocaram para menores valores comparados ao LiOH, o que sugere que cátions de menores raios hidratados promovem um aumento nas ligações Ni-O, resultando em menor sobrepotencial de RDO.

Durante a conversão de fase γ , moléculas de água também podem ser intercaladas entre as camadas ^{71,85,86}. Dentro das camadas, as espécies coordenam com átomos de oxigênio tanto de moléculas de água quanto do próprio eletrodo, gerando espécies X-O (X = cátion) com diferentes comprimentos de ligação ⁷¹. Zaffran e colaboradores ⁷¹ argumentam que a acidez e os tamanhos dos cátions são parâmetros-chave que influenciam a reatividade superficial.

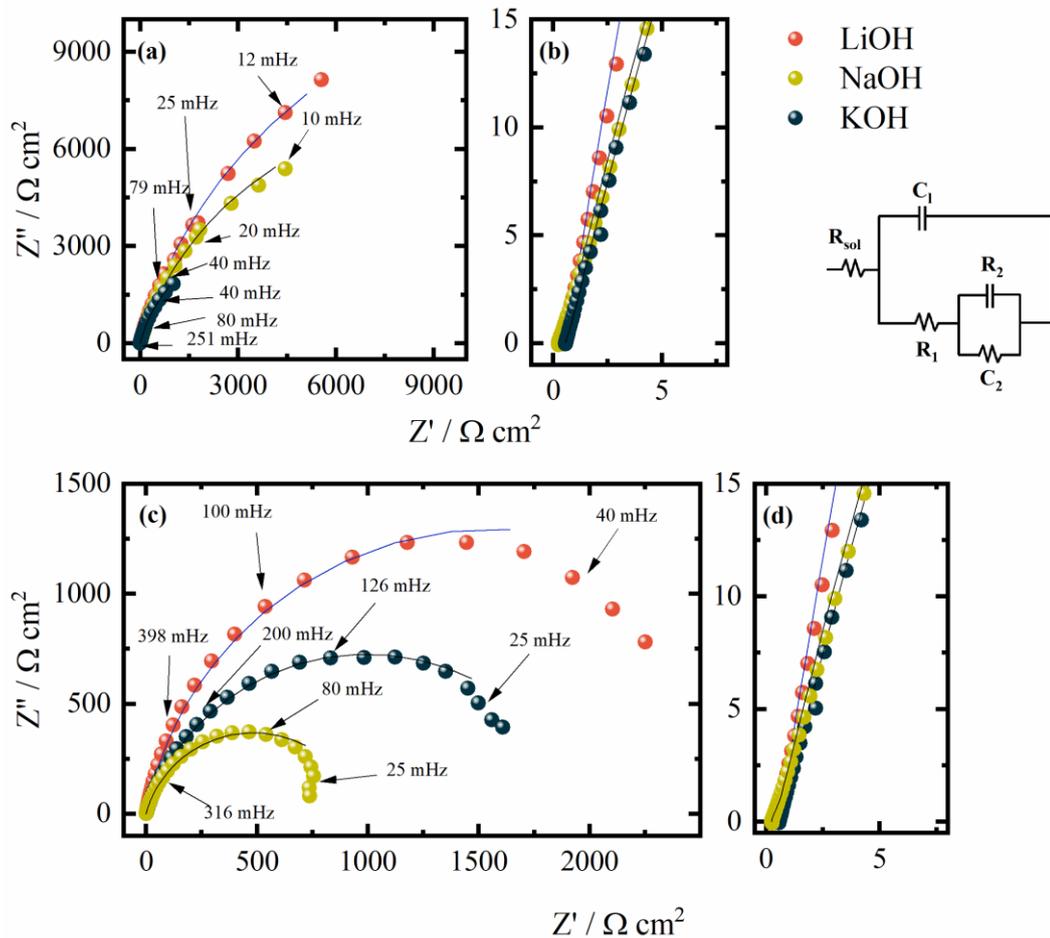
Considerando que os cátions alcalinos são ácidos de Lewis, quanto maior seu caráter ácido, menor a ligação X-O. Isso dificulta a atividade de RDO, pois, em ligações mais fortes, as moléculas de H-O dentro das camadas podem interagir com intermediários adsorvidos da reação. Esse fenômeno é observado tanto para eletrodos de NiOOH quanto para eletrodos dopados com Fe. Além disso, o tamanho do cátion afeta a atividade do eletrodo alterando a estabilidade de alguns intermediários e levando a reação a sobrepotenciais mais altos ⁷¹.

4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para melhor compreender os processos no eletrodo, foram realizadas medidas de EIS no eletrodo SS310 tanto com quanto sem etanol. A $1,4 V_{ERH}$, o diagrama de Nyquist, representado na Figura 14, começa a exibir um semicírculo, e o diagrama de Bode revela duas constantes de tempo (Figura 15), indicando a presença de duas componentes no circuito equivalente e sugerindo que a reação é iniciada a esse potencial.

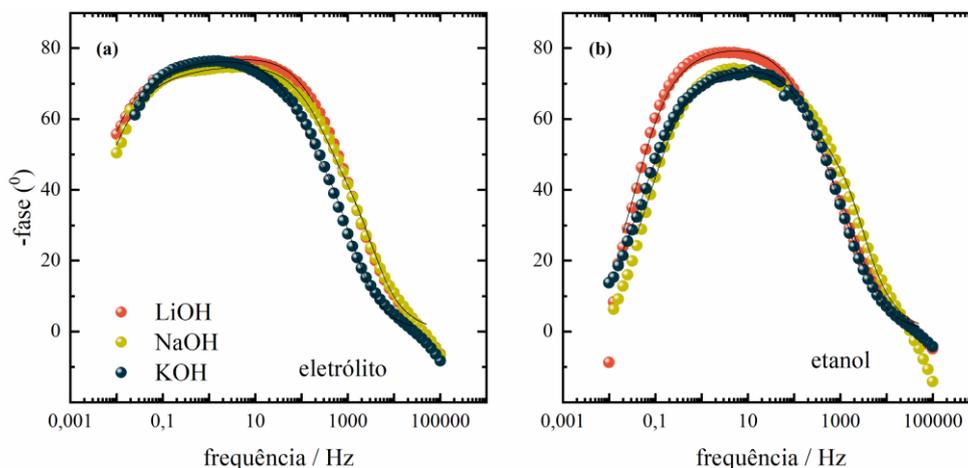
No diagrama de Bode, duas constantes de tempo tornam-se evidentes, e o circuito que melhor se ajusta tanto aos diagramas de Nyquist quanto aos de Bode é a configuração da associação R-C com R-CPE, e o circuito equivalente proposto é representado na Figura 14. Seguindo o modelo de Armstrong-Henderson⁸⁷, que foi aplicado para RDO no eletrodo de Ni por Garcia *et al.*⁷⁰. Em altas frequências, o componente de dupla camada predomina, enquanto o componente de adsorção se torna aparente em baixas frequências. No entanto, para o aço inoxidável, Freire associa as frequências baixas a médias com os processos reversíveis ocorrendo na superfície⁸⁸, sugerindo a possibilidade da conversão $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ no potencial aplicado.

Figura 14: Diagrama de Nyquist da EIS de SS310 em $1,4 V_{\text{ERH}}$ para diferentes eletrólitos, (a) apenas eletrólitos com concentração de 1 mol L^{-1} ; (b) explicitando a região de alta frequência em (a); (c) com etanol em concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (d) explicitando a região de alta frequência em (b). As linhas representam o espectro ajustado a partir do circuito equivalente representado ao lado direito da figura. Os insetos exibem o espectro em altas frequências.



Fonte: Autoria própria

Figura 15: Diagrama de Bode obtido a partir de medidas de EIS de SS310 em 1,4 V_{ERH} para diferentes eletrólitos, (a) apenas eletrólitos com concentração de 1 mol L⁻¹; (b) com etanol em concentração de 0,5 mol L⁻¹. As linhas representam o espectro ajustado do circuito equivalente discutido na Figura 14.



Fonte: autoria própria.

Devido à complexidade da reação, uma pseudo-capacitância é usada no elemento da adsorção, que foi convertida em uma capacitância pura através da equação de Brugg, Equação 6, como descrito por Garcia *et al.*^{70,89}. No entanto, este componente produz uma capacitância de adsorção maior do que o valor real e requer um cálculo mais complexo para determinar a capacitância real.

$$C_i = \left[\frac{C r_i}{((R_{el}^{-1} + R_i^{-1})^{1-n_i})} \right]^{\frac{1}{n_i}} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

C'i = Elemento de fase constante;

R_i = Resistência ou da dupla camada ou de adsorção;

R_{el} = Resistência do eletrólito;

n_i = Expoente adimensional do CPE, que varia entre 0 e 1, onde n_i = 1 representa um capacitor ideal.

A Figura 14(a) indica que a tendência da resistência de adsorção segue a mesma das VCs na Figura 12, seguindo a tendência LiOH > NaOH > KOH. Estes resultados corroboram as discussões anteriores sobre a influência dos cátions na resposta do sistema. Como Li⁺ possui um raio hidratado maior, ele enfrenta maior dificuldade em penetrar entre as camadas de óxido para neutralizar a carga, bloqueando assim o eletrodo para a adsorção de intermediários

necessários para a reação prosseguir ⁷⁰. A Figura 14(c) confirma que a presença de etanol melhora a atividade e reduz o R_2 , com o semicírculo se tornando mais pronunciado e a tendência correspondendo a observações anteriores e ao que é visto na VC, como $R_{2(KOH)} > R_{2(NaOH)}$.

Valores mais altos de CPE_2 indicam uma quantidade maior de cargas susceptíveis de participar na reação, enquanto valores mais altos de R_2 sugerem a formação de um filme mais estável em aço inoxidável, o que impede o eletrodo de passar pela reação dada ⁸⁸. No potencial estudado, as espécies de $Ni(OH)_2$ começam a ser convertidas a $NiOOH$ ⁶⁹. Portanto, R_2 pode ser associado à conversão redox Ni^{2+}/Ni^{3+} . Na ausência de etanol, esta conversão é facilitada quando KOH é o eletrólito, como mostrado pelos valores de R_2 . No entanto, na presença de etanol, a reação é favorecida em NaOH como o eletrólito, que, além de apresentar os valores mais baixos de R_2 , exibe a maior CPE, indicando uma maior quantidade de carga disponível para ser transformada ⁸⁸.

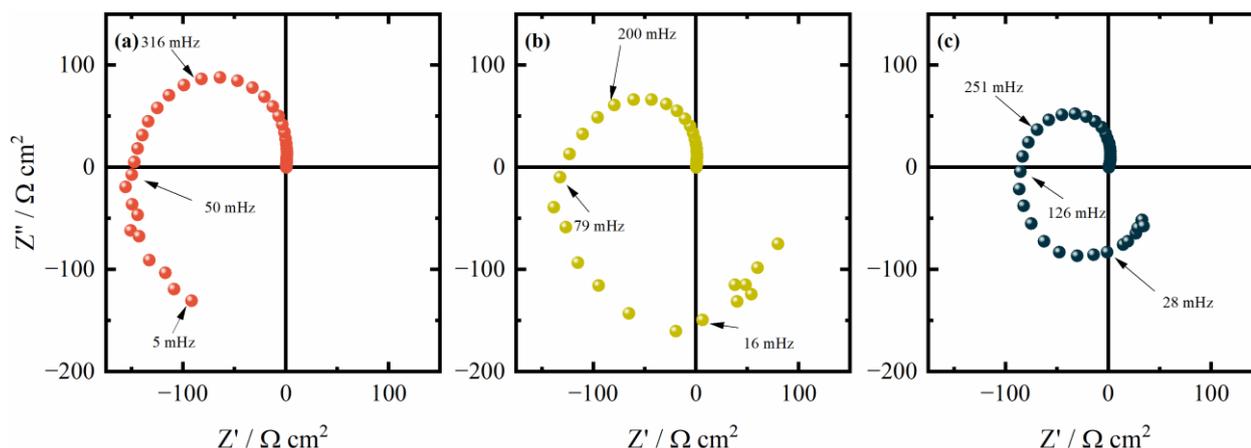
Tabela 3: Capacitâncias e resistências calculadas a partir dos resultados de EIS à 1,4 V_{ERH} nas condições descritas na Figura 14.

	LiOH		NaOH		KOH	
	Eletrólito	Etanol	Eletrólito	Etanol	Eletrólito	Etanol
R_{sol} (Ω cm^2)	$0,50 \pm 3 \times 10^{-3}$	$0,45 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0,42 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,003$	$0,52 \pm 0,003$	$0,50 \pm 0,002$
R_1 (Ω cm^2)	$0,90 \pm 9 \times 10^{-2}$	$0,90 \pm 6 \times 10^{-2}$	$0,96 \pm 0,07$	$0,96 \pm 0,1$	$0,73 \pm 0,09$	$0,84 \pm 0,07$
R_2 (Ω cm^2)	22232 ± 1137	3153 ± 50	18144 ± 1791	974 ± 26	6031 ± 921	2124 ± 12
C_1 (μF cm^{-2})	234 ± 7	305 ± 6	221 ± 5	342 ± 11	592 ± 9	202 ± 6
C_2 (μF cm^{-2})	149 ± 60	277 ± 40	228 ± 50	335 ± 63	429 ± 58	133 ± 32
CPE ($mF/s^{1-\alpha}$ cm^2)	$1,0 \pm 9 \times 10^{-3}$	$0,9 \pm 9 \times 10^{-3}$	$1,3 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,03$	$3,8 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,08$
n	$0,80 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0,84 \pm 2 \times 10^{-2}$	$0,79 \pm 0,002$	$0,79 \pm 0,005$	$0,93 \pm 0,003$	$0,77 \pm 0,002$

Fonte: Autoria própria

No diagrama de Nyquist, Figura 16, a bifurcação de Hopf é identificado quando a impedância cruza o eixo da impedância real em frequência diferente de zero ⁹⁰⁻⁹², sendo os valores de 50, 79 e 126 mHz para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente. Uma bifurcação representa um ponto de transição no qual o sistema passa por uma mudança na dinâmica, sugerindo oscilações autocatalíticas ^{90,93}. Portanto, em KOH, medidas de impedância foram conduzidas entre 1,4 e 1,48 V_{ERH} para elucidar alterações superficiais que levam à bifurcação de Hopf.

Figura 16: Diagrama de Nyquist obtido através de medidas de EIS à $1,5 V_{ERH}$ durante ROE em SS310 nas condições (a) LiOH; (b) NaOH; (c) KOH.

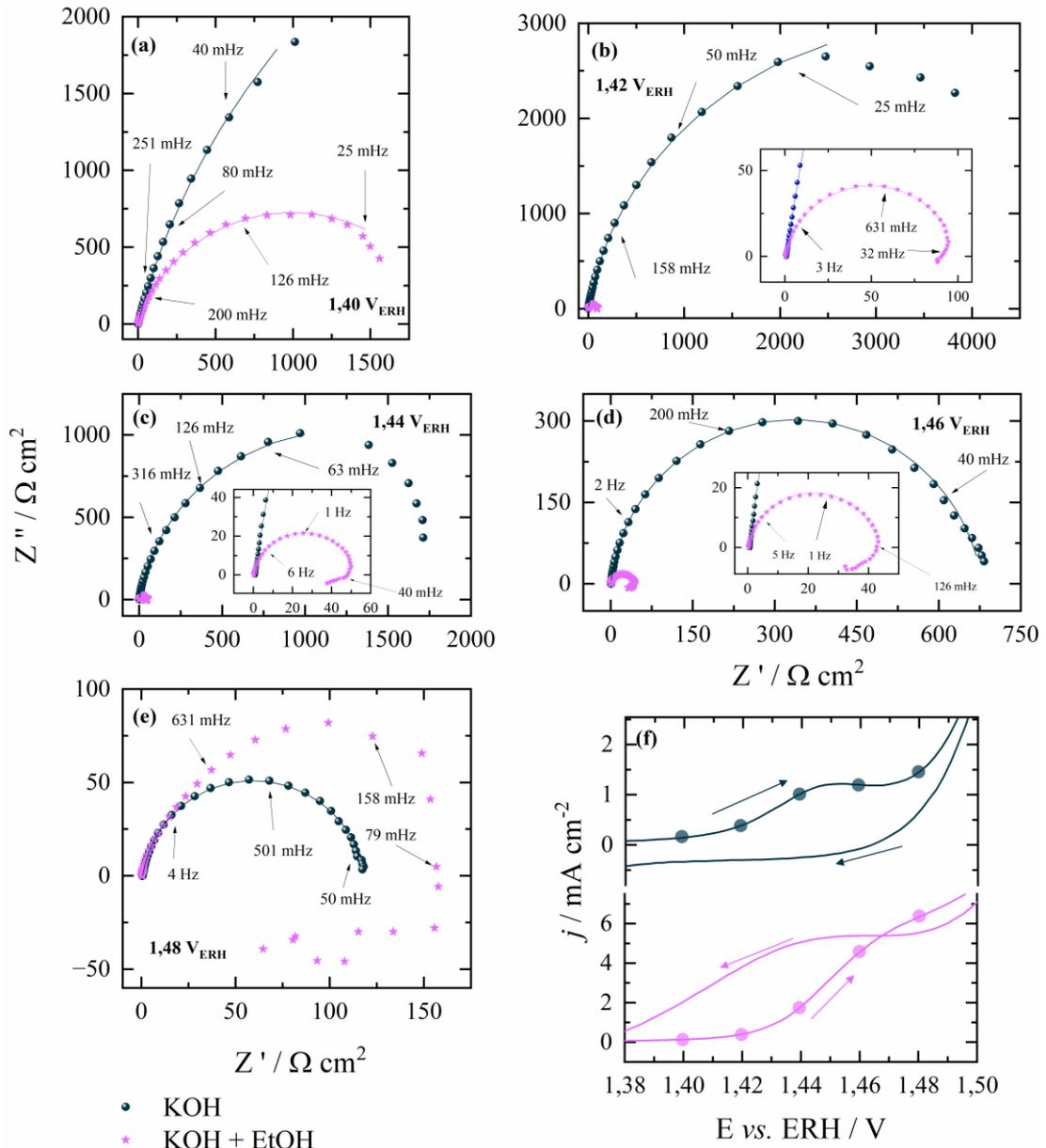


Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 indica que em $1,42 V_{ERH}$, um efeito indutivo surge no diagrama de Nyquist em baixas frequências durante a oxidação do etanol, tornando-se progressivamente mais pronunciado com o aumento do potencial ⁹⁴. No diagrama de Bode, à medida que o potencial aumenta, as constantes de tempo migram para frequências mais altas até $1,44 V_{ERH}$, após o qual se deslocam ligeiramente para frequências mais altas em $1,46 V_{ERH}$. Em $1,48 V_{ERH}$, além desse deslocamento, uma nova constante de tempo aparece em torno de 600 mHz, indicativo de um diferente processo. Esse deslocamento sugere a adsorção de certas espécies que bloqueiam sítios ativos, potencialmente uma adsorção de um intermediário parcialmente oxidada ⁷³.

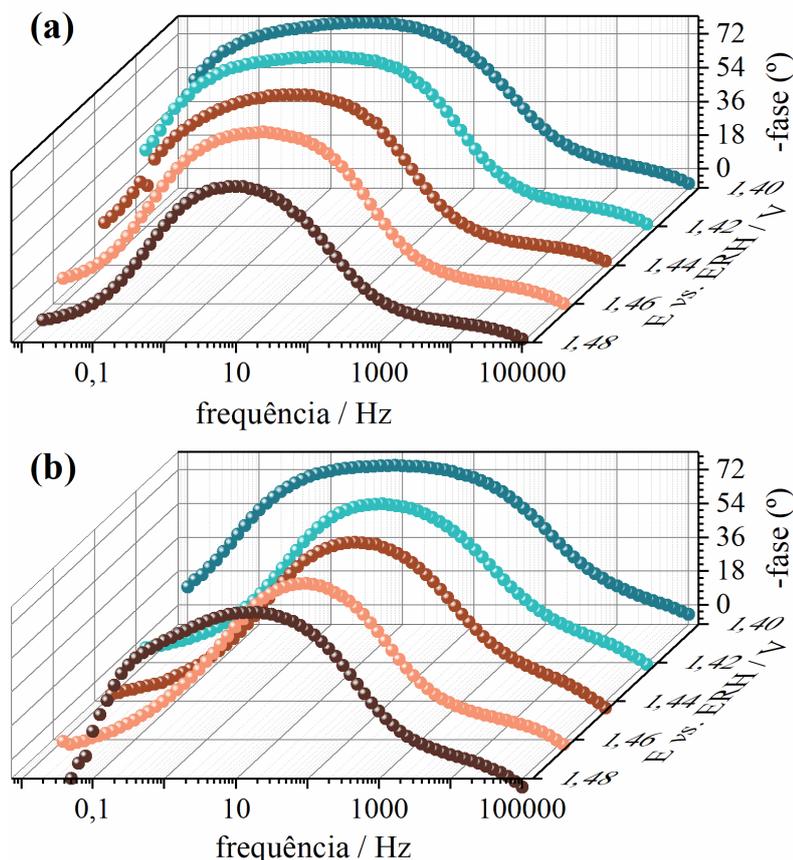
Em $1,48 V_{ERH}$, além do efeito indutivo, a resistência aumenta significativamente, inclusive comparando com o mesmo potencial na ausência de etanol. Esse comportamento indutivo sugere a presença de um componente de dissolução junto com a adsorção ⁹⁴⁻⁹⁶. De acordo com o diagrama de Pourbaix ⁹⁷, em $1,4 V_{ERH}$ e potenciais altos, Cr e Fe complexados na forma de óxido de se dissolvem, como descrito em nas Reações 9 e 10, enquanto Ni se estabiliza na fase de NiOOH.

Figura 17: Diagrama de Nyquist obtido a partir de medidas de EIS para o eletrodo de SS310 e eletrólito de 1 mol L⁻¹ de KOH nos potenciais (a) 1,40 V_{ERH}; (b) 1,42 V_{ERH}; (c) 1,44 V_{ERH}; (d) 1,46 V_{ERH}; (e) 1,48 V_{ERH}; (f) voltametrias do SS310 na presença e na ausência de etanol para explicitar a região na qual as impedâncias foram feitas.



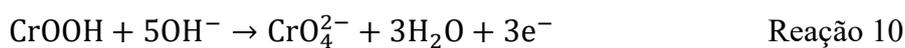
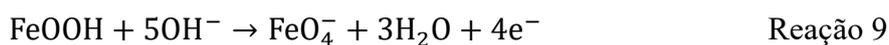
Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Diagramas de Bode correspondentes aos diagramas de Nyquist da Figura 17 sendo (a) apenas em eletrólito e (b) com etanol.



Fonte: Autoria própria

À medida que o potencial aumenta, a velocidade de dissolução aumenta, potencialmente levando a um passo inibitório que precipita a bifurcação de Hopf⁹⁸. As bifurcações de Hopf induzidas por dissolução em metais têm sido amplamente documentadas desde a década de 1980, com correlações matemáticas associadas⁹⁹⁻¹⁰¹. No entanto, todos os casos relatados até agora envolveram meios ácidos, e os mecanismos podem diferir do aqui discutido.



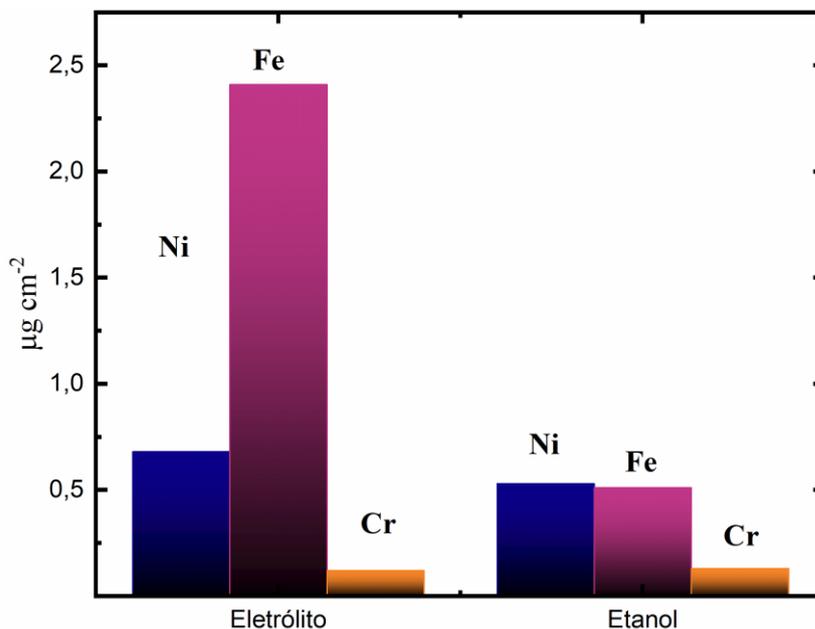
No caso do Ni em H₂SO₄, bisulfato, óxido e hidróxido de níquel fazem parte da reação. Em potenciais mais altos, a dissolução de níquel é impedida pela adsorção de bisulfato, enquanto as oscilações surgem da modificação gradual de espécies de óxido e hidróxido¹⁰⁰.

Uma observação importante é que tanto a bifurcação de Hopf quanto as oscilações dependem da presença de etanol. Durante a oxidação do etanol, ocorre uma mudança de pH devido à liberação de espécies de prótons e à formação de ácido acético. Esse processo pode

perturbar o equilíbrio superficial, aumentando a taxa de dissolução, o que, juntamente com muitas outras razões, pode explicar por que o elemento indutivo está ausente na ausência de compostos orgânicos.

Para analisar a possível dissolução dos metais, análises de AAS foram realizadas na solução após 24 horas de eletrólise em $1,48 V_{ERH}$. Esse potencial foi escolhido por seu alto caráter indutivo e por anteceder a bifurcação de Hopf. A Figura 19 exibe as quantidades de Fe, Cr e Ni detectadas nas soluções em ambas as situações. Claramente, há dissolução de metais durante a eletrólise, com diferenças dependendo da composição do eletrólito. Na presença de etanol, 0,13, 0,51 e 0,52 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de espécies de Cr, Fe e Ni são dissolvidas, respectivamente, enquanto em KOH sozinho 0,11, 2,41 e 0,68 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de espécies de Cr, Fe e Ni são detectadas na solução. Esses resultados indicam mais espécies de Ni na superfície durante os experimentos em comparação com a ausência de etanol. No entanto, a diferença principal permanece na dissolução de Fe em ambos os casos, onde a liberação em etanol é consideravelmente menor.

Figura 19: Metais dissolvidos na solução durante eletrólise de 24 horas à $1,48 V_{ERH}$ apenas em eletrólito e também durante oxidação de etanol.



Fonte: Autoria própria.

A questão que fica é: se há maior dissolução de metal apenas em eletrólito base, i. e. sem etanol, por que o fenômeno de indutância aparece apenas em etanol? Em um estudo de oxidação de metanol em Ni em meio alcalino, Gobal *et al.*¹⁰² também observaram indutância no diagrama de Nyquist em medidas de EIS. Eles atribuem esse comportamento à remoção de intermediários adsorvidos e criação de sítios para adsorção e reação adicionais. Além disso, eles observaram

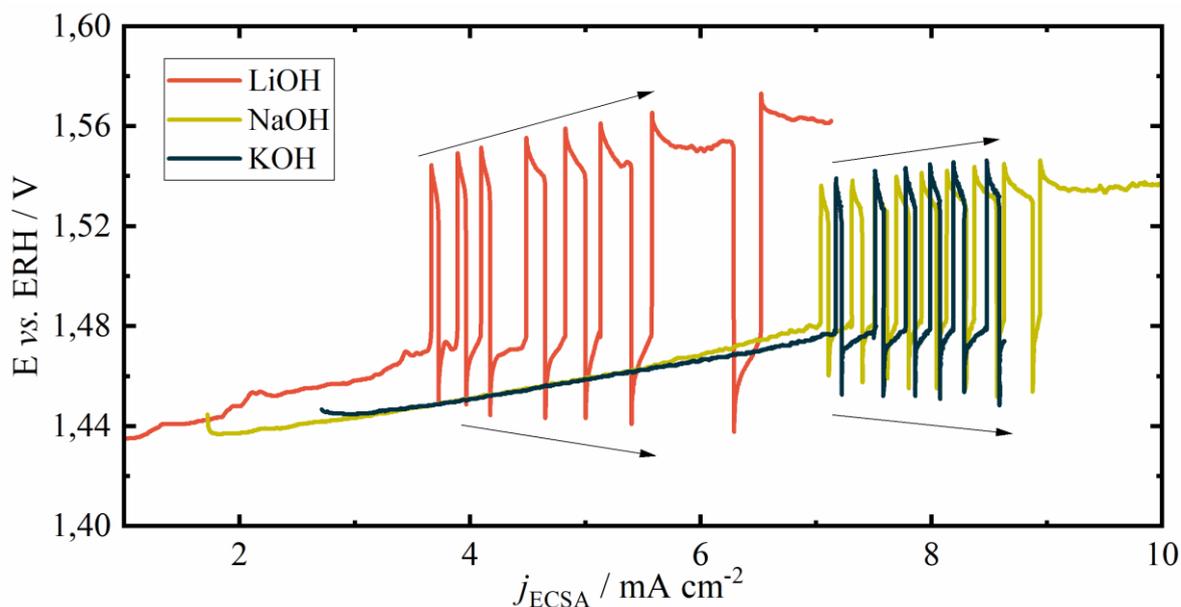
que os grupos hidroxila competem com o metanol pelos sítios e que a resistência negativa é causada pela alta cobertura do catalisador por OH^- e pela dificuldade do metanol de se adsorver na superfície.

4.1.3. Oscilações de potencial em modo galvanostático

O estudo das reações em regime oscilatório apresenta uma grande relevância na eletroquímica, tanto para melhor compreensão de mecanismos, quanto para aplicações práticas em conversão de energia. Tais estudos permitem o estudo de parâmetros críticos, como taxa de envenenamento, janela de potencial e frequência, que refletem na natureza e população das espécies adsorvidas, assim como as velocidades das reações das espécies adsorvidas, que são difíceis de detectar em medidas eletroquímicas convencionais⁴⁴. Além, a literatura mostra que as oscilações podem melhorar significativamente o desempenho de células a combustível, reduzindo sobrepotenciais e aumentando a eficiência através da auto-limpeza periódica de espécies envenenadoras⁹². Dessa forma, reações sob condições oscilatórias não só contribui para uma interpretação mais aprofundada dos mecanismos, mas também se mostra como uma forte ferramenta na transição energética.

A Figura 20 ilustra a resposta de potencial em uma varredura lenta de corrente durante a oxidação de etanol. Notavelmente, oscilações de potencial surgem em densidades de corrente de 3,6, 7,0 e 7,2 mA cm^{-2} para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente. A faixa de potencial para NaOH e KOH varia entre 1,45 e 1,54 V_{ERH} , enquanto o LiOH exibe uma janela de potencial mais ampla, variando de 1,44 a 1,57 V_{ERH} .

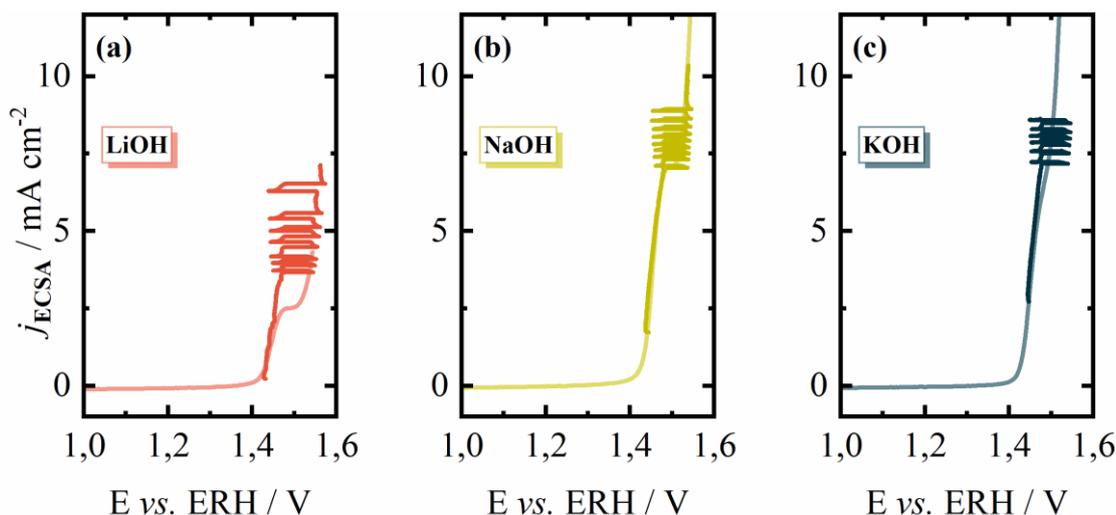
Figura 20: Varredura linear de corrente da oxidação de etanol em LiOH; NaOH e KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo $[\text{MOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo $M = \text{Li, Na ou K}$ e $[\text{EtOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 1, 1,2 \text{ e } 1,5 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 21 facilita uma comparação entre o comportamento galvanodinâmico e a varredura anódica da voltametria cíclica para elucidar a região específica onde essas oscilações se manifestam. O que chama atenção é a diferença nos processos observados durante uma voltametria, comparado a regiões nas quais as oscilações se manifestam, como bem evidenciado na Figura 21. No caso do LiOH, essas oscilações surgem em alta corrente, acima do pico da oxidação do etanol já na região de desprendimento de oxigênio. Enquanto isso, em NaOH as oscilações emergem em menor corrente relativa à voltametria no pico de oxidação do etanol enquanto em KOH, as oscilações iniciam logo após o pico. A partir das regiões nas quais oscilações são vistas, correntes constantes foram aplicadas e as oscilações de potencial foram registradas ao longo do tempo.

Figura 21: Comparação da varredura anódica das voltametrias cíclicas com as curvas galvanodinâmicas da reação de oxidação do etanol sendo: (a) LiOH; (b) NaOH e (c) KOH. Eletrólito: solução aquosa contendo $[MOH] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo M = Li, Na ou K e $[EtOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $dI/dt = 1, 1,2$ e $1.5 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para LiOH, NaOH e KOH, respectivamente enquanto que $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

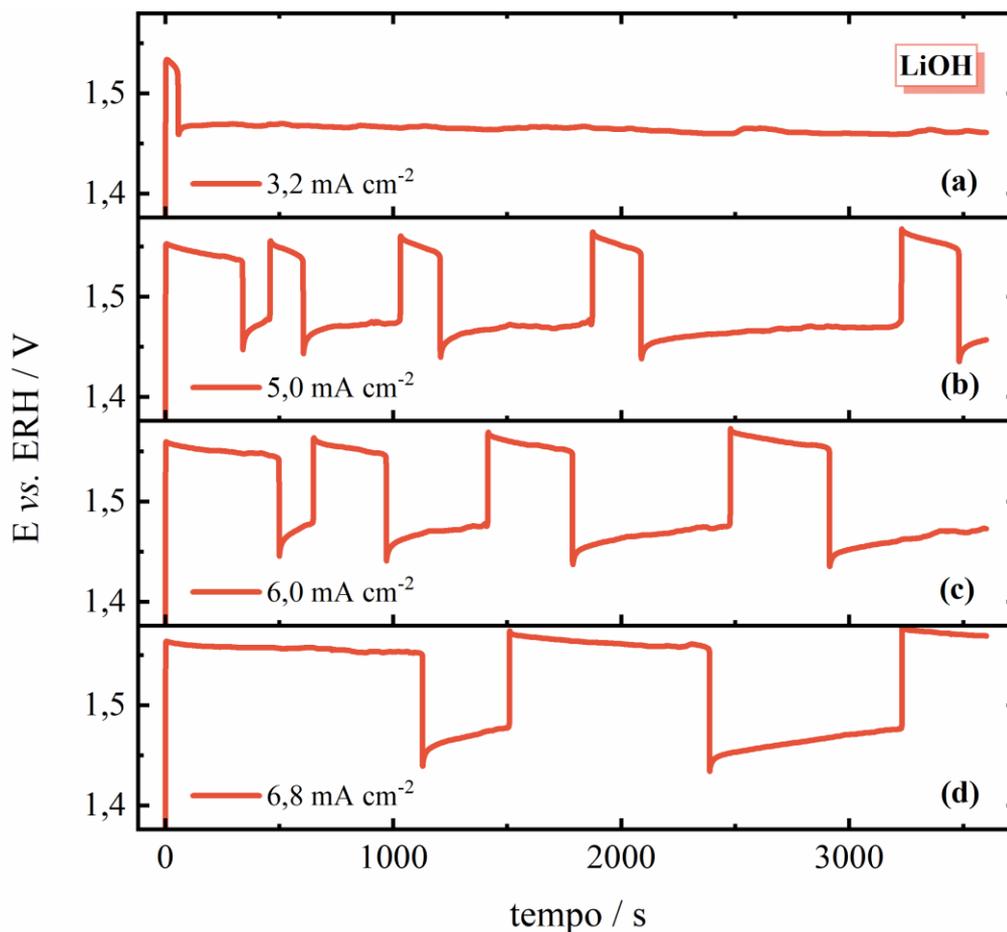


Fonte: Autoria própria

A partir da Figura 20, foram aplicadas correntes para avaliar as oscilações de potencial em função do tempo. Embora os perfis sejam semelhantes, como demonstram as Figuras 22, 23 e 24, onde podemos ver a influência da densidade de corrente aplicada, detalhes específicos surgem com base no cátion estudado. Em todos os cenários, as oscilações seguem uma tendência comum: o período entre um ciclo e outro diminui à medida que a corrente aplicada aumenta, enquanto a duração em altos potenciais aumenta.

A Figura 22 ilustra claramente o impacto da corrente aplicada na presença de Li^+ . Na corrente correspondente ao início das oscilações na galvanodinâmica, $3,2 \text{ mA cm}^{-2}$, o potencial diminui rapidamente e permanece constante em $1,46 \text{ V}_{\text{ERH}}$ até o final da medida. Com o aumento da corrente aplicada, mais ciclos são vistos e a duração das ondas aumenta. No entanto, a amplitude das ondas não parece ser dependentes da densidade de corrente aplicada permanecendo em 15 mV . A região de potencial onde ocorrem as oscilações é mais visível no gráfico da derivada do potencial ao longo do tempo em função do potencial, Figura 26(a). Enquanto isso, os períodos das oscilações aumentam significativamente ciclo após ciclo. Na Figura 22(b), à densidade de corrente de $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, o intervalo entre a primeira e a segunda onda é de 266 segundos, enquanto no último ciclo, o período é de 1394 segundos. Essa tendência persiste em todas as correntes estudadas, onde o período entre os dois primeiros ciclos na Figura 22(c) é de 470 segundos e entre os dois últimos é de 1127 segundos. Portanto, as frequências calculadas correspondem às médias, sendo em (b) $1,8 \text{ mHz}$ e em (c) $1,4 \text{ mHz}$.

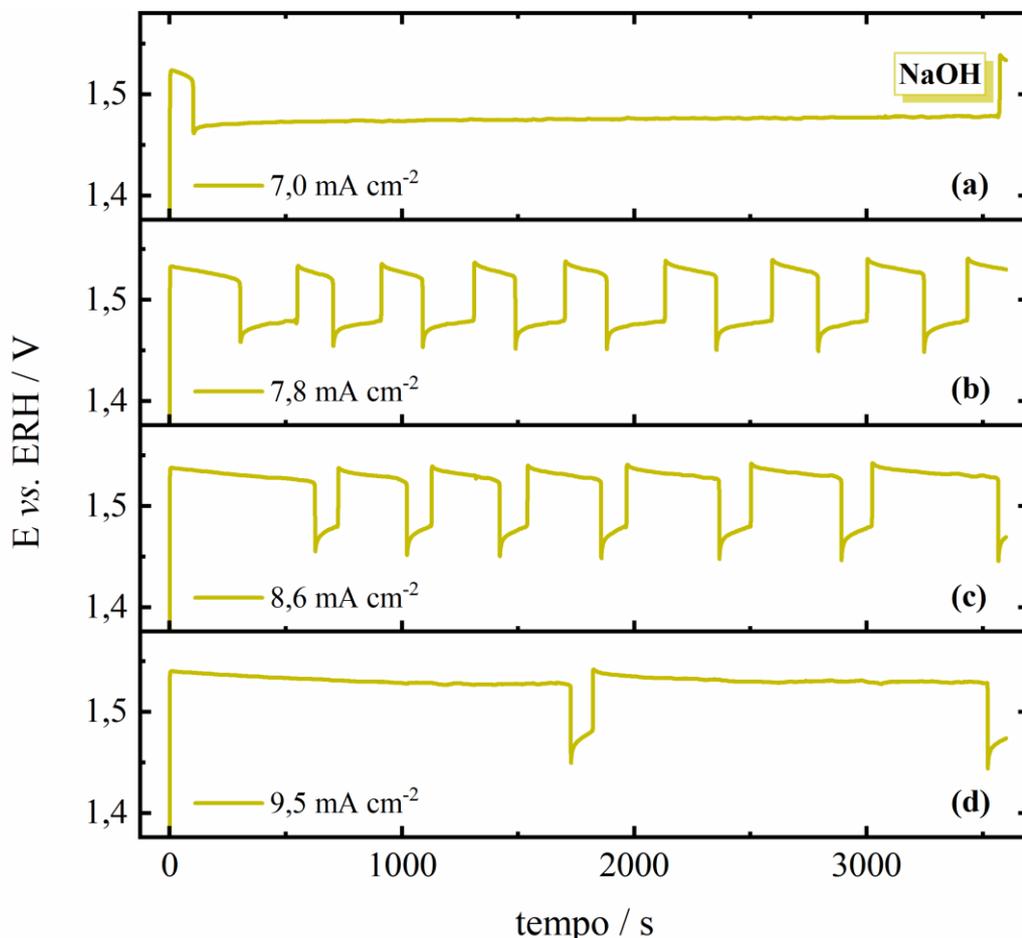
Figura 22: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em aço SS310 e em 1 mol L^{-1} de LiOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) $3,2 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$; (c) $6,0 \text{ mA cm}^{-2}$; (d) $6,8 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 23, onde íons de Na^+ estão presentes na solução, um comportamento distinto é observado em comparação com o observado com o lítio. Ao aplicar uma corrente de $7,0 \text{ mA cm}^{-2}$, observa-se um comportamento semelhante ao descrito para LiOH, onde o potencial diminui rapidamente. No entanto, neste caso, o potencial aumenta ao longo do tempo, variando de $1,46$ a $1,48 \text{ V}_{\text{ERH}}$, até que um novo ciclo surge no final da medida. Novamente, as amplitudes das ondas permanecem praticamente inalteradas e são menores que para o LiOH, ficando em torno de 10 mV . Os períodos das oscilações também não mostram variações significativas ao longo do tempo. À densidade de corrente de $7,8 \text{ mA cm}^{-2}$, Figura 23(b), período do primeiro ciclo é de 385 segundos e, no final, é de 456 segundos. A frequência média das oscilações a $7,8 \text{ mA cm}^{-2}$ é de $2,4 \text{ mHz}$, o que não difere muito da obtida a $8,6 \text{ mA cm}^{-2}$, que é de $2,1 \text{ mHz}$.

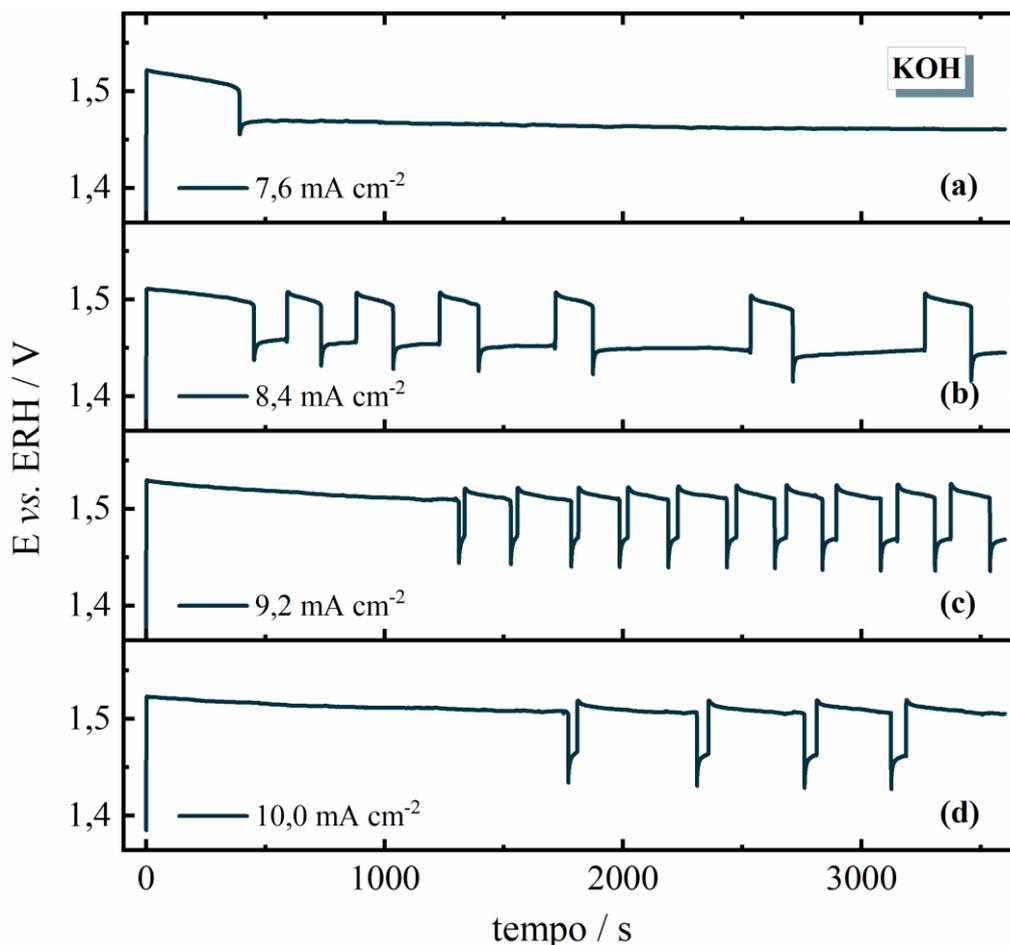
Figura 23: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol 0,5 M em aço SS310 e em 1 mol L⁻¹ de NaOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) 7,0 mA cm⁻²; (b) 7,8 mA cm⁻²; (c) 8,6 mA cm⁻²; (d) 9,5 mA cm⁻².



Fonte: Autoria própria

Já em KOH, assim como nos outros dois casos, em menor corrente apenas um ciclo é visto e então o potencial permanece constante. À 8,4 mA cm⁻², Figura 24(b), mais de um ciclo é observado sendo que o potencial permanece por longos períodos em 1,48 V_{ERH} até que o valor aumenta. Ao aumentar a densidade de corrente aplicada, o potencial evolui mais rapidamente para seu ponto de máximo permanecendo por mais tempo em alto potencial. Em densidade de corrente de 8,4 mA cm⁻², o potencial varia de 1,51 a 1,41 V_{ERH}, enquanto à 9,2 mA cm⁻², a faixa de potencial se desloca para 1,53 a 1,44 V_{ERH}. Ao aumentar a densidade de corrente para 10,0 mA cm⁻², a janela de potencial diminui novamente, variando entre 1,52 e 1,43 V_{ERH}. Os períodos não tendem a sofrer mudanças significativas ao longo da medida, com as frequências estimadas sendo (b) 2,4 mHz, (c) 4,5 mHz e (d) 2,3 mHz.

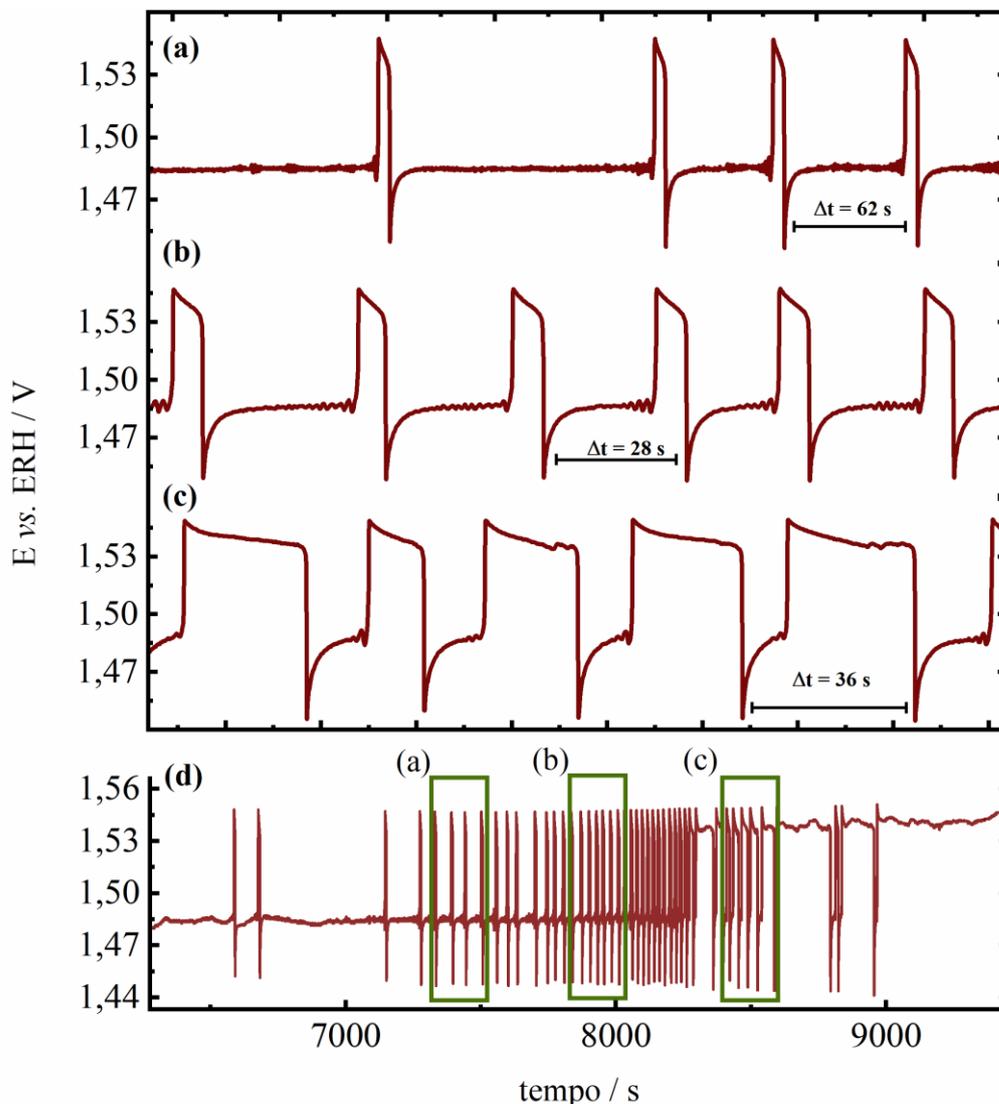
Figura 24: Medidas galvanostáticas durante reação de oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em aço SS310 e em 1 mol L^{-1} de KOH. As correntes aplicadas foram determinadas atrás da medida de galvanodinâmica e são (a) $7,6 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $8,4 \text{ mA cm}^{-2}$; (c) $9,2 \text{ mA cm}^{-2}$; (d) $10,0 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria

O mesmo foi estudado em eletrodo de Ni e algumas diferenças são notáveis. A Figura 25 mostra que as oscilações levam mais tempo para iniciar, quase 2 horas e que ao invés de dar início a partir de potencial alto, como visto no aço, as oscilações iniciam por potenciais menores. As Figuras 25(a), (b) e (c) representam aproximações das regiões que estão marcadas na Figura 25(d). As frequências das oscilações são maiores do que as observadas para o aço ($\sim 30 \text{ mHz}$) e pequenas modulações surgem entre os ciclos. Porém, a discussão será mais detalhada na próxima seção.

Figura 25: Medidas galvanostáticas durante a reação de oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em Ni e em 1 mol L^{-1} de KOH. (a), (b) e (c) são áreas detalhadas das regiões selecionadas em (d).



Fonte: Autoria própria.

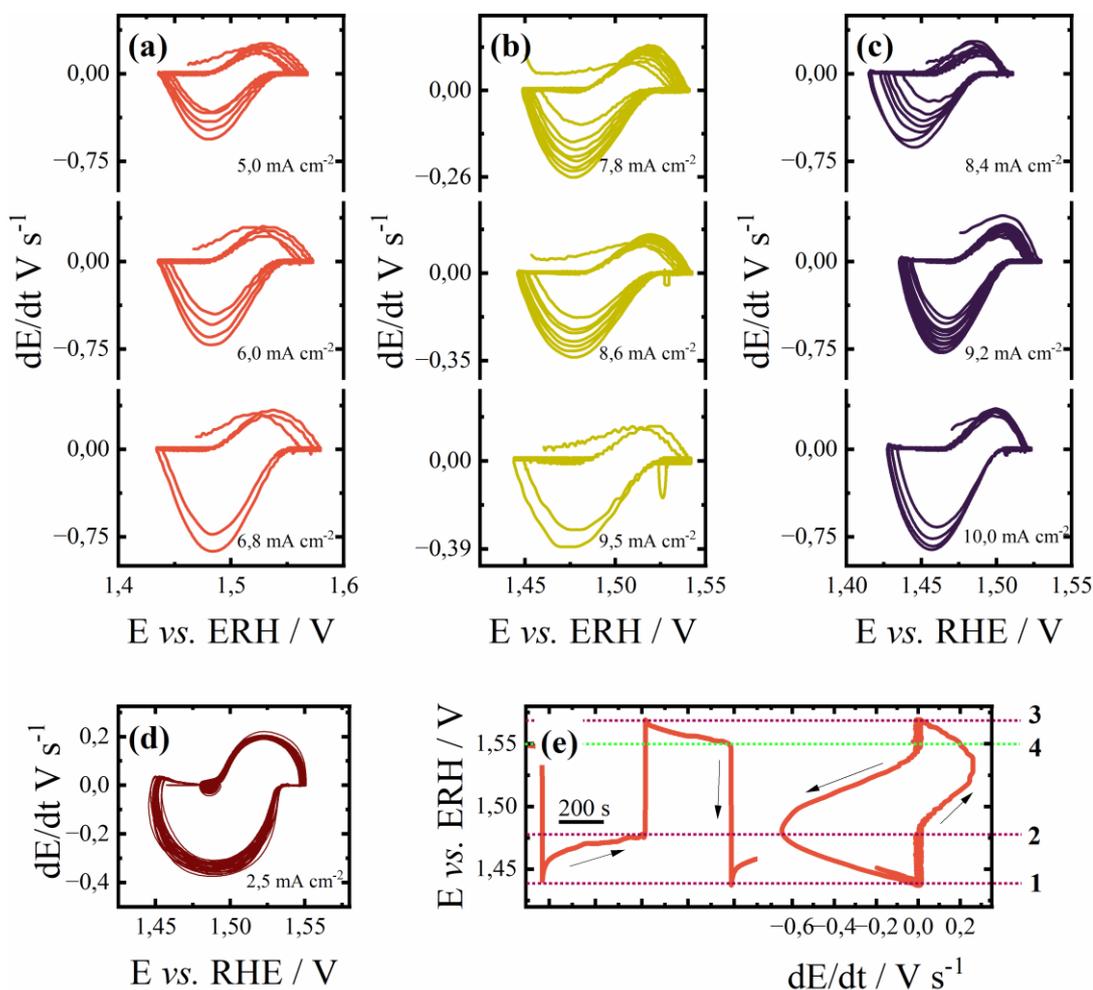
A Figura 26 apresenta as velocidades de dE/dt referente às oscilações no eletrodo de SS310 (Figuras (a)-(c)) e do eletrodo de Ni (Figura 24(d)). Para eletrodos de platina, dE/dt está relacionado à taxa de envenenamento, pois a reação entre moléculas orgânicas e o catalisador produz intermediários ativos que adsorvem na superfície bloqueando os sítios ativos ¹⁰³. No entanto, em nosso cenário, a superfície ativa é uma camada de óxido e não há transferência de elétrons entre o metal e a molécula, e nenhum intermediário permanece adsorvido bloqueando as espécies ativas. Atualmente, não iremos relacionar os dados com a taxa de envenenamento, mas sim com o aumento ($dE/dt > 0$) e a diminuição do potencial ($dE/dt < 0$).

A Figura 26(e) compara um gráfico de dE/dt versus E com um ciclo da oscilação. Desta forma é facilitada a visualização de cada região que é representada pela derivada. As

velocidades de oxidação de etanol e intermediários reativos permanecem mínimas, quase zero (1 a 2 na Figura 26(e)). Posteriormente, há um aumento na derivada correspondente ao rápido aumento de potencial (2 a 3 na Figura 26(e)), seguido por uma leve diminuição do potencial (3 a 4 na Figura 26(e)), associada à conversão $-(OH)_2/-OOH$, e finalmente, uma rápida diminuição do potencial (4 a 1 na Figura 26(e)), o que indica a regeneração dos sítios ativos.

Em todas os casos, observa-se um aumento mínimo na taxa de potencial até aproximadamente 1,48 V_{ERH}, onde surge um ponto de inflexão, seguido por um aumento repentino no potencial e subsequente diminuição. Em KOH em SS310, a frequência da reação é máxima, com um valor de 4,5 mHz, enquanto é de 2,1 e 1,4 mHz com NaOH e LiOH, respectivamente.

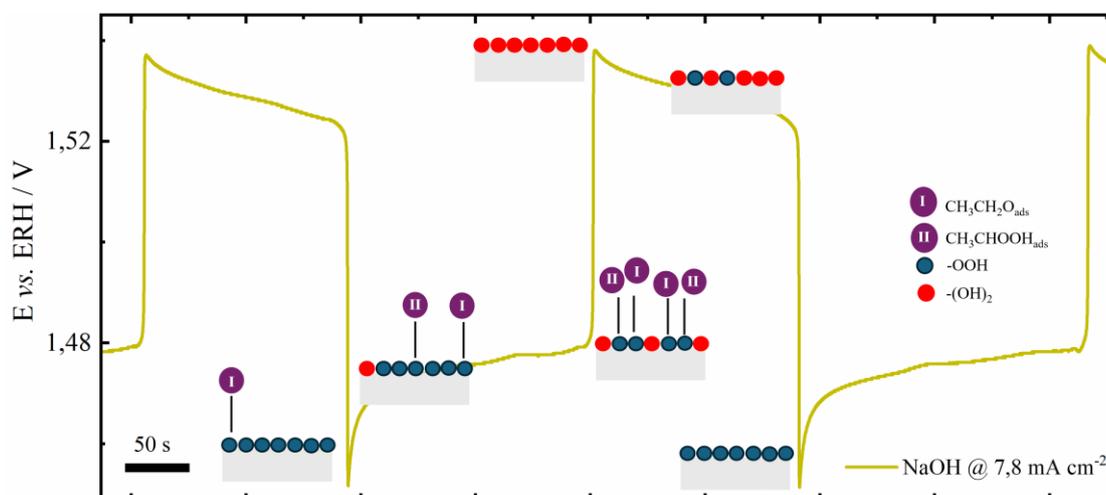
Figura 26: Derivadas dE/dt em relação ao potencial obtidos através das Figuras 20, 21 e 22. As derivadas foram calculadas a partir da série temporal completa, sendo (a) LiOH; (b) NaOH e (c) KOH e (d) em um eletrodo de Ni e KOH. As densidades de corrente de cada está indicada na figura. (e) Comparação de um ciclo de oscilação de potencial com dE/dt . Os dados são extraídos da oxidação de etanol em SS310 e LiOH como eletrólito e $j = 6 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria.

Curiosamente, o ponto de inflexão se alinha com observações no diagrama de Bode da EIS para a oxidação do etanol em SS310 e KOH (ver Figura 18). À medida que o potencial aumenta, a constante de tempo se desloca para frequências menores, significando a oxidação do etanol. No entanto, em 1,48 V_{ERH}, a constante de tempo reaparece em frequências mais altas, acompanhada por um aumento na resistência à adsorção no diagrama de Nyquist (Figura 17). Isso sugere a adsorção de intermediários parcialmente oxidados que reagem com a superfície¹⁰⁴, e essa relação pode ser acompanhada pela Figura 27. As espécies I e II são formadas nas Reações 4 e 6. Como esses intermediários também oxidam em sítios -OOH, convertendo-os a -(OH)₂, há uma escassez de sítios ativos, provocando um aumento no potencial para compensar a corrente aplicada. À medida que o potencial permanece alto, -(OH)₂ pode ser convertido para -OOH, regenerando sítios ativos, diminuindo assim o potencial e permitindo que novas moléculas de etanol sejam oxidadas.

Figura 27: Esquema do mecanismo proposto que dá origem às oscilações durante a oxidação de etanol em SS310 e NaOH como eletrólito. $j = 7,8 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria.

Os valores das derivadas para cada caso estão delineados na Tabela 4. A reação em SS310 com NaOH e Ni com KOH exibem as menores velocidades tanto de aumento quanto de diminuição de potencial. No último caso, em torno de 1,5 V_{ERH}, pequenos ciclos surgem, provavelmente atribuídos a pequenas modulações durante as oscilações, representando a interação de intermediários reativos com o catalisador. Esse processo implica no consumo contínuo de espécies ativas, resultando em menos espécies disponíveis para a conversão responsável pelas mudanças rápidas de potencial e, conseqüentemente, uma taxa de conversão reduzida. No caso do NaOH, parece haver menos espécies ativas envolvidas na reação, diminuindo as espécies disponíveis para oxidação e redução.

Mais uma vez, uma peculiaridade relacionada à presença do sódio é observada. Além de sua maior atividade na reação de oxidação de etanol e resistência reduzida na EIS, a velocidade de transição nas oscilações é notavelmente menor em comparação com outros cátions, embora seja comparável à do eletrodo de Ni. Estudos conduzidos por Faria *et al.* indicaram uma redução mínima no parâmetro de rede pelo Na⁺, sugerindo densidade eletrônica similar à do Ni e um efeito de estresse menor, além de uma menor lixiviação do metal^{83,84}. Se o mecanismo proposto estiver correto, o rápido aumento de potencial durante as oscilações está relacionado à escassez de espécies ativas que não são regeneradas. No eletrodo de níquel, espécies de Ni mais elevadas estão disponíveis para ROE em comparação com o SS310, permitindo tempo suficiente para a regeneração de espécies -OOH e, portanto, levando a uma taxa menor de aumento de potencial. Um fenômeno semelhante parece ocorrer no SS310 em NaOH, com a mudança mínima no parâmetro de rede possivelmente estando associada a isso.

Tabela 4: Valores das derivadas calculadas pelas oscilações de potencial.

	$dE/dt / V s^{-1}$ (valores máximos)	$dE/dt / V s^{-1}$ (valores mínimos)
SS310 LiOH	0,29	-0,71
SS310 NaOH	0,15	-0,33
SS310 KOH	0,29	-0,79
Ni KOH	0,22	-0,38

Fonte: Autoria própria.

Em eletrodos de Ni, oscilações foram relatadas durante a oxidação de metanol^{105,106} e ureia¹⁰⁷. No caso da ureia, essas oscilações são atribuídas à formação e ao consumo periódicos de espécies -OOH, como proposto anteriormente para eletrodos SS310. No entanto, no caso do metanol, Huang e colaboradores¹⁰⁶ estudaram oscilações em um eletrodo de filme de hidróxido de níquel nanoestruturado (NNHF). Eles atribuem as oscilações a reações eletroquímicas envolvendo difusão e convecção de massa. Estudos adicionais em um eletrodo SS310 rotativo ajudariam a responder se presente caso, seria esse o mecanismo.

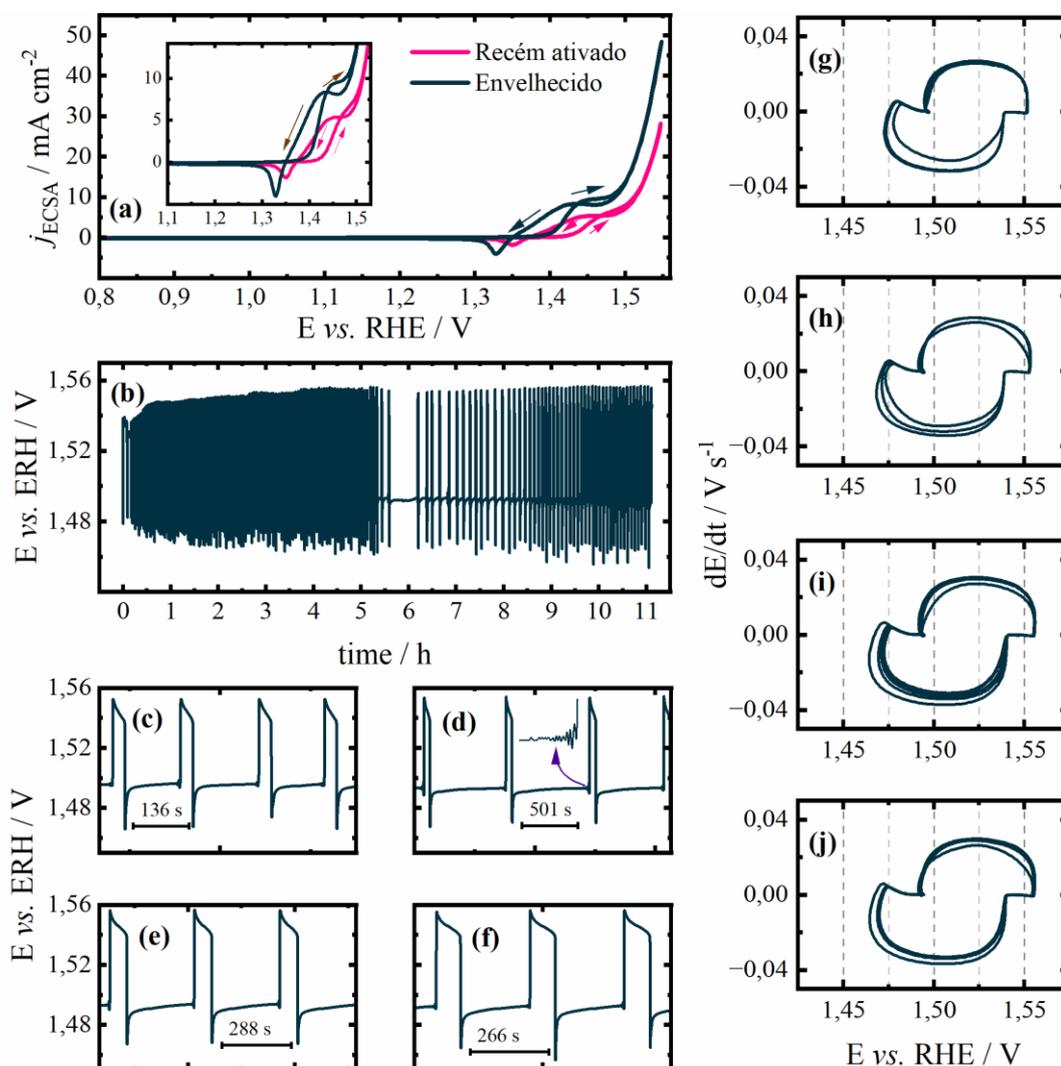
4.1.4. Efeito da evolução da superfície

Conforme as medidas eletroquímicas são realizadas, o eletrodo passa por mudanças em sua superfície. Ao final dos experimentos, foi registrada uma medida galvanostática de 12 horas (Fig. 28(b)) durante a oxidação do etanol em KOH e SS310, seguida por uma voltametria cíclica (Fig. 28(a)). Comparando esses dados com um eletrodo recém-preparado, diferenças

significativas podem ser pontuadas. Enquanto as frequências permanecem inalteradas durante as oscilações, a faixa de potencial muda de 1,43-1,43 V_{ERH} para 1,47-1,55 V_{ERH} e as velocidade dE/dt sofrem uma diminuição significativa para cerca de 0,035 $V s^{-1}$. Os valores de $dE/dt > 0$ e $dE/dt < 0$ são comparáveis (0,035 e -0,037 $V s^{-1}$, respectivamente), ao contrário do cenário anterior, onde a velocidade de diminuição era quase o dobro a de aumento.

Nota-se que o perfil das oscilações exibe um comportamento similar ao do Ni, na Figura 25. O tempo no qual o potencial permanece constante aumenta, enquanto o intervalo entre o aumento e a diminuição do potencial é menor. No entanto, o ponto de inflexão neste caso é em 1,49 V_{ERH} , em vez de 1,48 V_{ERH} . Além disso, pequenas modulações são observadas antes do aumento do potencial e os perfis de derivada também são semelhantes aos observados no Ni, apresentando transições mais suaves durante as variações de potencial.

Figura 28: (a) Voltametria cíclica da oxidação de etanol no eletrodo SS310 em KOH comparando o eletrodo recém-preparado com um eletrodo envelhecido; (b) 12 horas de uma medida galvanostática realizadas no eletrodo envelhecido a 18 mA cm^{-2} . (c)-(f) oscilações detalhadas de diferentes regiões de (d); (g)-(j) derivada dE/dt dos dados galvanostáticos respectivos.



Fonte: Autoria própria.

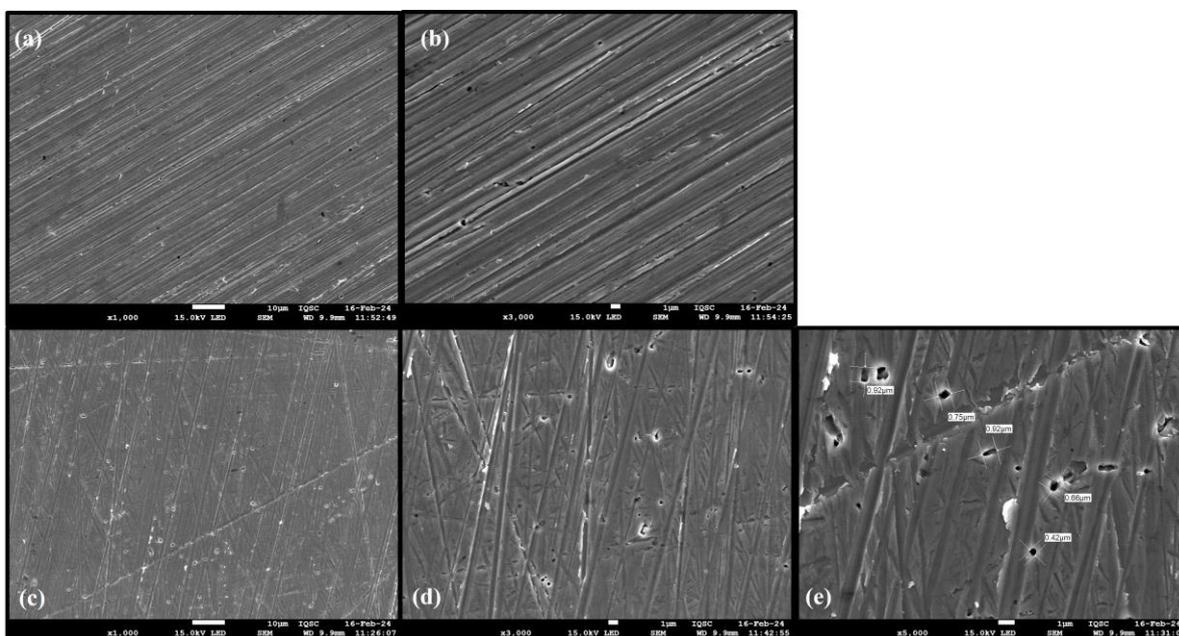
Inicialmente, acreditava-se que uma possível razão poderia ser a maior dissolução de Cr em presença de etanol e o enriquecimento de Ni. Esse enriquecimento daria ao catalisador um caráter semelhante ao de Ni e as oscilações de potencial acessariam essa característica. No entanto, os resultados de AAS mostram maior dissolução de Ni do que de Cr. Considerando o enriquecimento de Ni durante a ativação, é plausível que mais Ni seja liberado e menos Cr.

A dissolução de metal também é considerada como um mecanismo plausível ao comportamento oscilatório. A presença de um elemento indutor no gráfico de Nyquist, correlacionado com a diminuição da dissolução de metal no etanol descrita no AAS, pode indicar dissolução e redeposição de metais na superfície. No entanto, a ausência do parâmetro indutor sem etanol reforça a ideia de que o mecanismo está associado à oxidação do etanol e à

escassez de espécies ativas. Investigações adicionais detalhando a influência de cada metal poderiam ser conduzidas controlando a composição de cada um e a influência na reação.

A voltametria cíclica (Fig. 28(a)) mostra que a atividade do eletrodo aumenta para a ROE, enquanto o potencial de início é deslocado para valores menores. Medidas de microscopia foram realizadas para responder se o aumento da atividade é consequência de um aumento da área via corrosão. A Figura 29 mostra as mudanças na após eletrólise de 24 horas em 1,48 V_{ERH} (Figuras (c)-(e)). A imagem mostra presença de pontos de corrosão após a eletrólise, indicativo de corrosão em eletrodos envelhecidos na presença de etanol e, como consequência, aumento na área do eletrodo, o que pode explica o aumento da atividade. Por outro lado, os eletrodos de Ni perdem sua atividade ao longo das medidas e nenhuma oscilação foi acessada após uma única galvanostática.

Figura 29: Imagens de MEV para SS310 (a)-(b) apenas eletrodo polido (c)-(e) em KOH e etanol após 12h de eletrólise a 1,48 VRHE em diferentes ampliações: x1000, x3000 e x5000.



Fonte: Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI

As observações intrigantes relacionadas ao eletrodo envelhecido contradizem o comportamento esperado para um eletrodo de aço inoxidável, no qual é esperada passivação e perda da atividade com o decorrer dos estudos. Apesar das expectativas, a atividade persiste e é até mesmo maior em comparação com um eletrodo recém-preparado. Além disso, as oscilações exibem uma notável estabilidade, com a superfície sendo regenerada autocataliticamente ciclo após ciclo, mesmo após 12 horas de medida.

4.2. A influência da pureza do eletrólito de KOH nas respostas oscilatórias durante a reação de oxidação de etanol em um eletrodo de Níquel

4.2.1 Caracterização eletroquímica

Durante os estudos em aço inoxidável, testes com eletrodo de Ni foram conduzidos para associar os comportamentos com o Ni puro. No entanto, diferenças eletroquímicas foram observadas dependendo da pureza do eletrólito, sendo que as oscilações se mostraram muito mais sensíveis a tais mudanças. A partir disso, foi despertado um interesse em estudar as oscilações em tais condições.

A Figura 30 explicita o comportamento do Ni em KOH de diferentes purezas assim como a influência destes na oxidação de etanol.

As voltametrias cíclicas mostram claras diferenças no comportamento do Ni com o eletrólito. Conforme os ciclos vão aumentando, as cargas dos picos também aumentam resultado do Ni metálico ser progressivamente oxidado e convertido à espécie hidratada NiO_xH_y que faz parte da reação reversível $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ¹⁰⁸. Como discutido no capítulo anterior, os picos reversíveis que aparecem na Figura 30 dizem respeito à transição do Ni a espécies de maior número de oxidação (Reação 3).

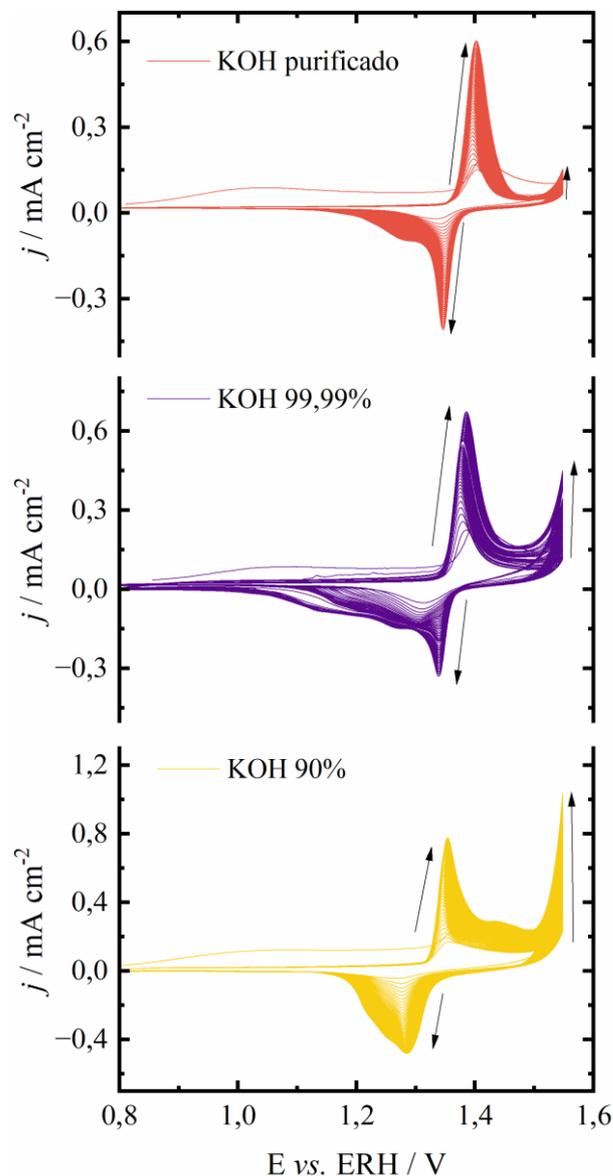
No entanto, diferentes processos surgem nas voltametrias conforme o eletrólito diminui de pureza da mesma forma que quanto mais puro o eletrólito, menor a atividade para RDO e provavelmente são devido às mudanças nas estruturas cristalinas do hidróxido de níquel e dos constituintes oxihidróxidos de níquel do filme superficial formado eletroquimicamente. ^{109,110}

O pico da oxidação do Ni^{2+} para Ni^{3+} desloca a menores potenciais conforme a pureza do eletrólito diminui, variando de 1,40 V_{ERH} em KOH purificado, para 1,38 V_{ERH} em 99,99% e enfim 1,35 V_{ERH} em KOH 90%. Além, neste último um novo processo emerge entre 1,40 e 1,49 V_{ERH} . A RDO prossegue a oxidação do metal e é nítido que a pureza do eletrólito prejudica a atividade do eletrodo para a reação. Em 1,55 V_{ERH} a corrente atingida em KOH purificado é 0,16 mA cm^{-2} , enquanto em KOH 99,99% é 0,47 mA cm^{-2} e em 90% a densidade de corrente atingida é 1,10 mA cm^{-2} .

Durante a varredura catódica dois processos ficam evidentes em regiões de potencial distintas. Um pico bem definido em 1,34 V_{ERH} aparece em KOH purificado e 99,99% seguido de um processo entre 1,30 e 1,22 V_{ERH} em para o primeiro caso, e 1,30 e 1,13 V_{ERH} no segundo.

Em KOH 90%, há sobreposição de todos os processos catódicos entre 1,34 e 1,17 V_{ERH}. O primeiro processo catódico corresponde à redução da espécie β -NiOOH para β -Ni(OH)₂, enquanto o segundo diz respeito à redução de γ -NiOOH para α -Ni(OH)₂¹¹¹. A Figura 30 deixa claro que o segundo pico vai surgindo e aumentando conforme a evolução dos ciclos.

Figura 30: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de Ni em solução de diferentes purezas de KOH. São apresentados todos os 50 ciclos. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga abaixo do pico reversível. [KOH] = 1 mol L⁻¹; [EtOH] = 0,5 mol L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

Segundo o fabricante, a pureza do eletrólito é descrita em relação a contaminações de metais. No caso do KOH 99,99% há < 1 ppm de Fe, porém do de 90% não há descrição dos metais contaminantes. O processo anódico que aparece neste caso junto ao catódico após redução do Ni parecem fazer parte de um par de uma reação reversível.

O aumento progressivo das densidades de corrente de RDO nos eletrólitos menos puros tem relação com a constante inserção de íons entre as camadas de óxido no Ni. Conforme proposto por Bode, os eletrodos à base de Ni podem existir em quatro estados diferentes, dependendo do estado de oxidação^{32,33}. As espécies α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ correspondem ao estado de oxidação mais baixo (2,0-2,2), sendo a principal diferença a organização das camadas. Em potenciais mais elevados, as espécies convertem-se em β -NiOOH, com um estado de oxidação de +3, e subsequentemente para a fase γ -NiOOH com o maior estado de oxidação entre 3,5 e 3,7. À medida que o potencial aumenta e camadas se separam, íons intercalam entre as camadas para compensar a carga da separação das camadas e manter a neutralidade, potencialmente melhorando a transferência de carga e a atividade^{33,71,112}.

A inserção progressiva de Fe no Ni em KOH 99,99% é acompanhada pelo aumento da carga nos picos reversíveis, mostrado na Tabela 5. Ambas as cargas dos dois picos apresenta valores duas vezes maiores que em eletrólito purificado. Porém, em KOH 90% a carga do pico anódico diminui enquanto a do catódico aumenta. Mesmo a carga do pico anódico em KOH 90% sendo menor que em 99,99%, ainda assim é maior que no eletrólito purificado, confirmando inserção maior de espécies nas lamelas.

Tabela 5: Relação das cargas calculadas dos picos reversíveis do Ni em KOH 1 mol L⁻¹ purificado, 99,99% e 90%.

	Q pico anódico (μC)	Q pico catódico (μC)
Purificado	379	304
99,99%	766	675
90,00%	660	716

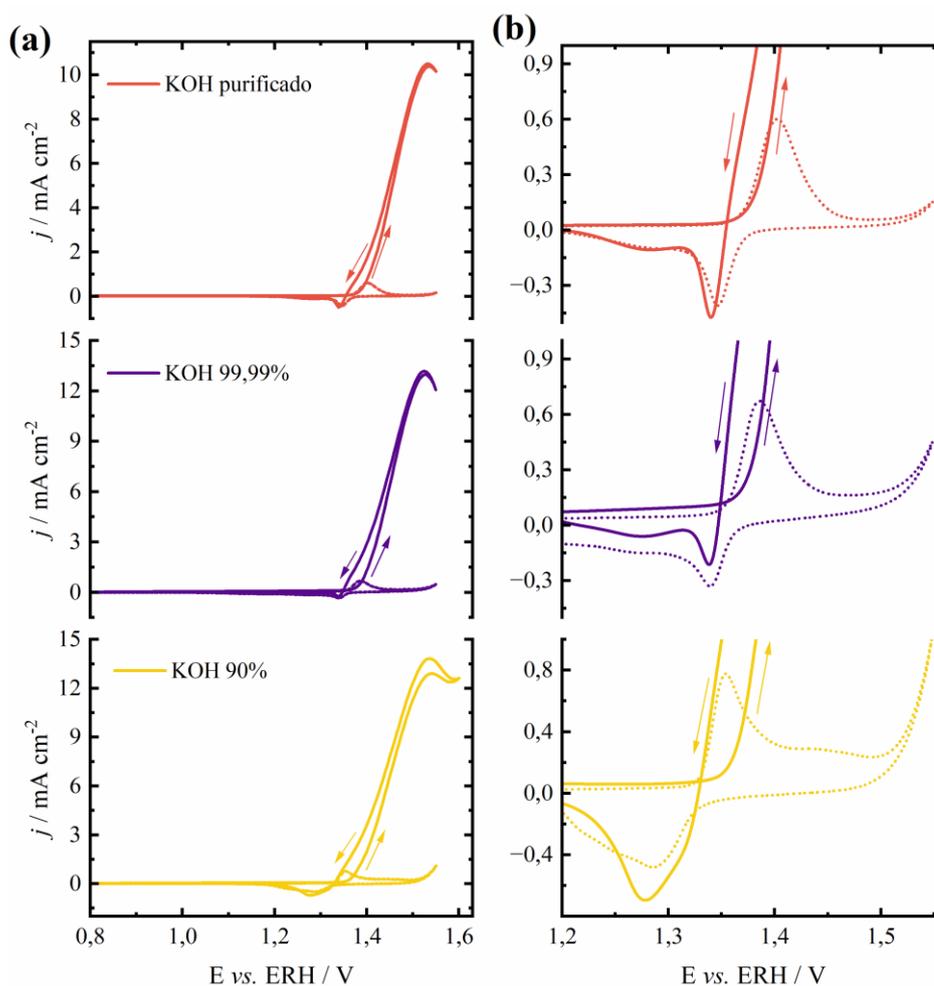
Fonte: Autoria própria.

Após o estudo dos processos do Ni em KOH, foi estudada a reação de oxidação de etanol nas mesmas situações. Um claro aumento da densidade na corrente, visualizado na Figura 31, indica a oxidação do orgânico e um pico anódico aparece na varredura catódica, seguido de um processo de redução. As atividades nos eletrólitos não purificados são muito próximas, em torno de 13 mA cm⁻², enquanto no eletrólito purificado a densidade de corrente é de 10 mA cm⁻².

A reação é favorecida no eletrólito menos puro sendo que o início é em 1,35 V_{ERH}, enquanto o potencial no qual a reação se inicia em KOH 99,99% e purificado é 1,37 V_{ERH}. No entanto, fica evidente que em cada situação a reação é dependente de diferentes espécies ativas. No eletrólito purificado a oxidação do etanol tem início exatamente no mesmo potencial no qual Ni(OH)₂ começa a ser convertido a NiOOH, enquanto que em 99,99% a reação inicia em potencial pouco acima, estando de acordo com a literatura^{33,73,112}, e em 90% a reação inicia

mais tardiamente. Tal observação sugere que no primeiro caso, a oxidação do etanol acontece simultaneamente à oxidação do Ni, enquanto nos dois últimos, primeiramente há a formação de Ni^{3+} e posteriormente a reação de oxidação do etanol. Nestes dois últimos casos é confirmado o relatado na literatura, no qual NiOOH é descrita como a espécie ativa para oxidar etanol.

Figura 31: (a) Voltamogramas cíclicos representando a oxidação de etanol comparado com voltametrias apenas no eletrólito de Ni em soluções de diferentes purezas de KOH; (b) Aproximação das regiões de (a). Eletrólito: solução aquosa contendo $[\text{KOH}] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$, e, quando aplicável, $[\text{EtOH}] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Os ciclos exibidos correspondem ao 50º ciclo da varredura. As densidades de corrente são corrigidas pela ECSA calculada a partir da carga abaixo do pico de oxidação do Ni.



Fonte: Autoria própria.

Na voltametria do Ni em KOH, o processo catódico diz respeito à reação de redução das espécies de Ni oxidadas. Durante a oxidação de etanol, essas espécies oxidadas ($-\text{OOH}$) são consumidas e convertidas a $-(\text{OH})_2$ ⁵⁶. Por essa razão, é esperado que o pico de redução na presença de etanol seja menor que em sua ausência, pois há menos espécies disponíveis a serem reduzidas. Isso é visto em KOH 99,99% (-0,34 versus -0,24 mA cm^{-2}) enquanto no purificado a densidade de corrente é ligeiramente maior (-0,45 versus -0,5 mA cm^{-2}) e em 90%, em

presença de etanol o pico de redução é consideravelmente maior (-0,48 versus -0,70 mA cm⁻²). Portanto, ao que parece nestes dois últimos casos mais espécies estão disponíveis a serem reduzidas.

4.2.2. Oscilações em modo galvanostático

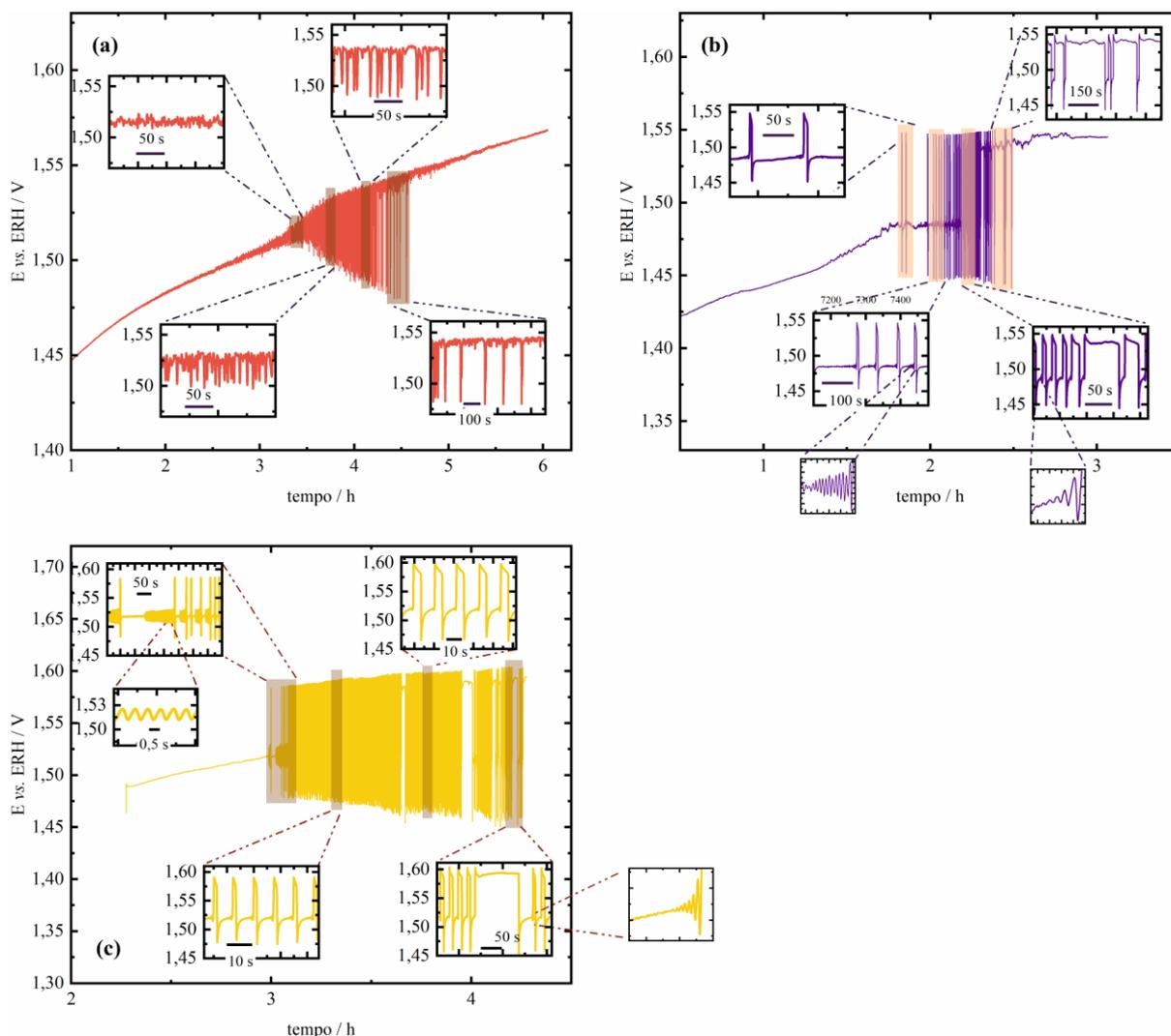
Fora mudanças na atividade da ROE, a pureza do eletrólito não causa grandes impactos nos perfis da oxidação na Figura 32, o que nos faz entender que não há mudança mecanística. Porém, a Figura 33 mostra grandes diferenças nos padrões oscilatórios.

Em eletrólito purificado as oscilações iniciam após 3 horas com comportamento caótico, evidenciado na Figura 32(a), e evoluem para oscilações mais bem comportadas em alternância entre períodos de baixa amplitude seguido de picos agudos de maior amplitude. A amplitude das oscilações aumenta com o tempo, porém com valores baixos, chegando no máximo de 6,3 mV, e frequência média de 87 mHz.

Conforme a pureza do eletrólito diminui, mais ordenadas são as oscilações. Em KOH 99,99%, Figura 32(b), já não é observado comportamento caótico, e apresenta comportamento semelhante ao reportado para o aço inoxidável. As oscilações levam quase 2 horas a começarem e duram pouco mais que 1 hora. Entre os ciclos, um período de potencial constante é observado e então um salto potencial ocorre, onde há um lento decréscimo seguido de um novo salto para valores menores de potencial. À medida que o tempo evolui, surgem ciclos onde o período no qual o potencial permanece em valores altos aumenta, seguido por ciclos de menor período. A amplitude é constante durante a medida e maior que o caso anterior, sendo de 10 mV enquanto a frequência média das oscilações é 97 mHz. Pequenas modulações aparecem nos ciclos logo antes do aumento de potencial que diminuem ao longo do tempo.

Em KOH 90%, Figura 32(c), as oscilações iniciam de forma harmônica por curto período de tempo ¹¹³, havendo um salto de potencial evoluindo para um novo período de oscilação harmônica antes do próximo salto de potencial. As ondas de baixa amplitude entre os ciclos tem frequência média de 1,58 Hz. O comportamento das oscilações é similar ao de 99,99%, porém a frequência é maior que nos casos anteriores, ficando na média de 763 mHz e amplitude próxima a 15 mV.

Figura 32: Oscilações em modo galvanostático da oxidação de etanol sobre eletrodo de Ni em KOH (a) purificado $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) 99,99% $2,52 \text{ mA cm}^{-2}$ e (c) 90% $8,4 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria.

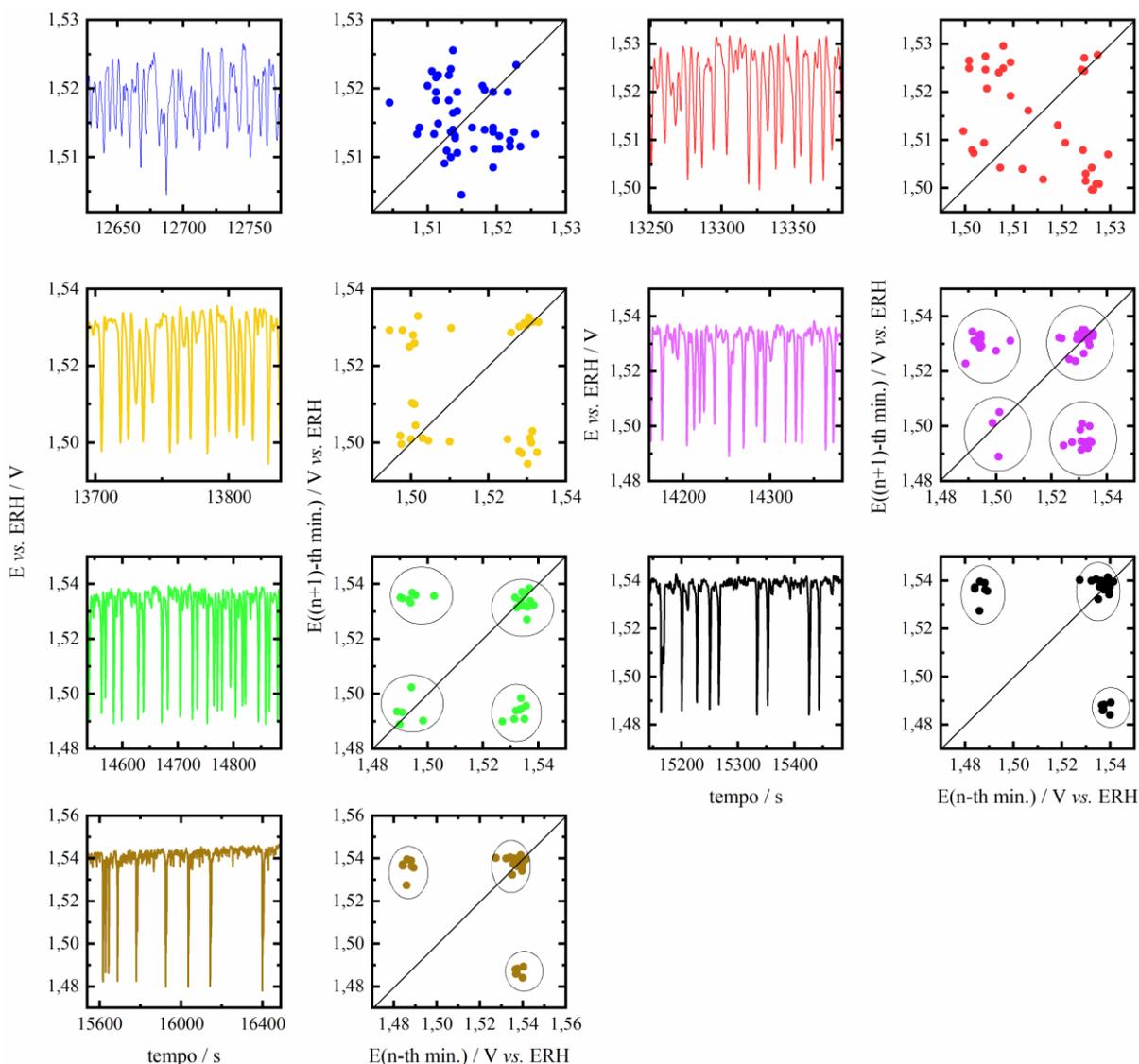
Para auxiliar nas discussões e detecções de regiões de caos, mapas de Lorenz foram traçados em diferentes regiões das oscilações. O mapa de Lorenz, ou mapa de retorno, é um mapa de Poincaré unidimensional e é construído a partir dos pontos mínimos de potencial versus o próximo ponto de mínimo^{90,114}. A partir dele é possível determinar se as oscilações são de fato caóticas ou periódicas. As Figuras 33, 34 e 35 mostram padrões das oscilações seguidos de seus respectivos mapas de Lorenz em KOH purificado, KOH 99,99% e KOH 90%, respectivamente.

A Figura 33 mostra que no início das oscilações de etanol em KOH purificado o mapa de mínimos representa conjunto de pontos muito dispersos em relação à bissetriz. Tal observação comprova o comportamento caótico sugerido, e permanece em tal padrão até os 14000 segundos¹¹⁴. A partir daí o sistema começa a apresentar padrão mais bem definido onde pode se ver 4

diferentes regiões, mostrando que evolui para oscilações de período 4. Para facilitar, as regiões estão destacadas nos mapas de Lorenz.

Apesar de ficar claro as 4 diferentes regiões nos mapas, os pontos não estão tão próximos uns aos outros, estando ligeiramente dispersos. Tal observação sugere que entre os ciclos periódicos, há modulações caóticas. No decorrer do tempo os pontos vão gradualmente se ordenando e agrupando em 3 diferentes regiões bem definidas.

Figura 33: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH purificado em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 2,50 \text{ mA cm}^{-2}$.



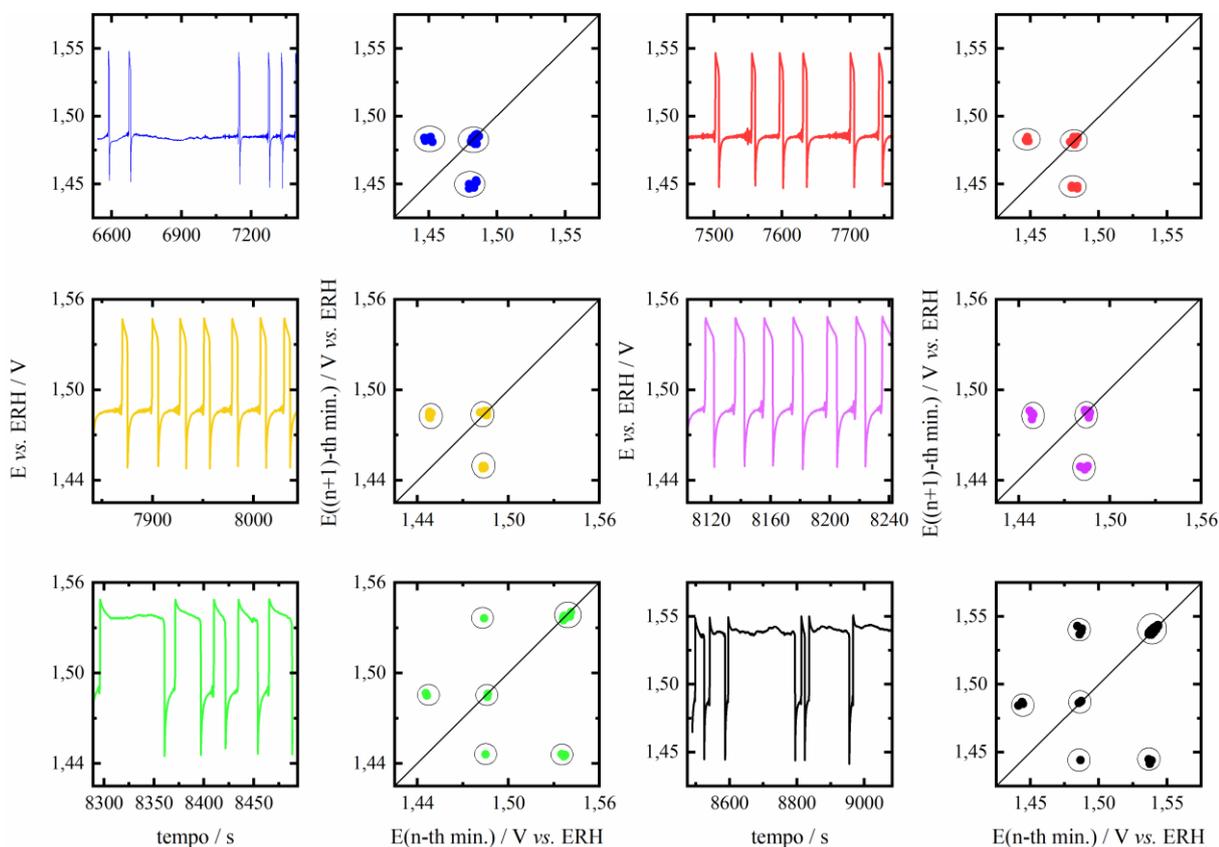
Fonte: Autoria própria.

Com a diminuição da pureza do eletrólito, não é mais observado comportamento caótico, claramente visto na Figura 34. Em KOH 99,99% as oscilações iniciam com padrão de período 3, como podemos ver em 3 diferentes regiões do mapa de Lorenz. A forma de interpretar tal

dado, é que quando o mínimo é em 1,47 V_{ERH}, por exemplo, o próximo será em 1,48 V_{ERH}. Com isso, no primeiro mapa, que demonstra o início das oscilações, diz que temos 3 diferentes pontos de mínimo.

Tal padrão permanece até 8200 segundos, aproximadamente. Após, novos padrões emergem nos mapas. As oscilações evoluem para padrões de período 6 e posteriormente, 5 períodos. Tais padrões se repetem formando regiões bem definidas nos mapas, explicitadas por círculos. É interessante observar nestes dois últimos casos, mínimos que aparecem em altas amplitudes, enquanto o padrão com 3 períodos aparece apenas em baixos potenciais.

Figura 34: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH 99,99% em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 2,52 \text{ mA cm}^{-2}$



Fonte: Autoria própria.

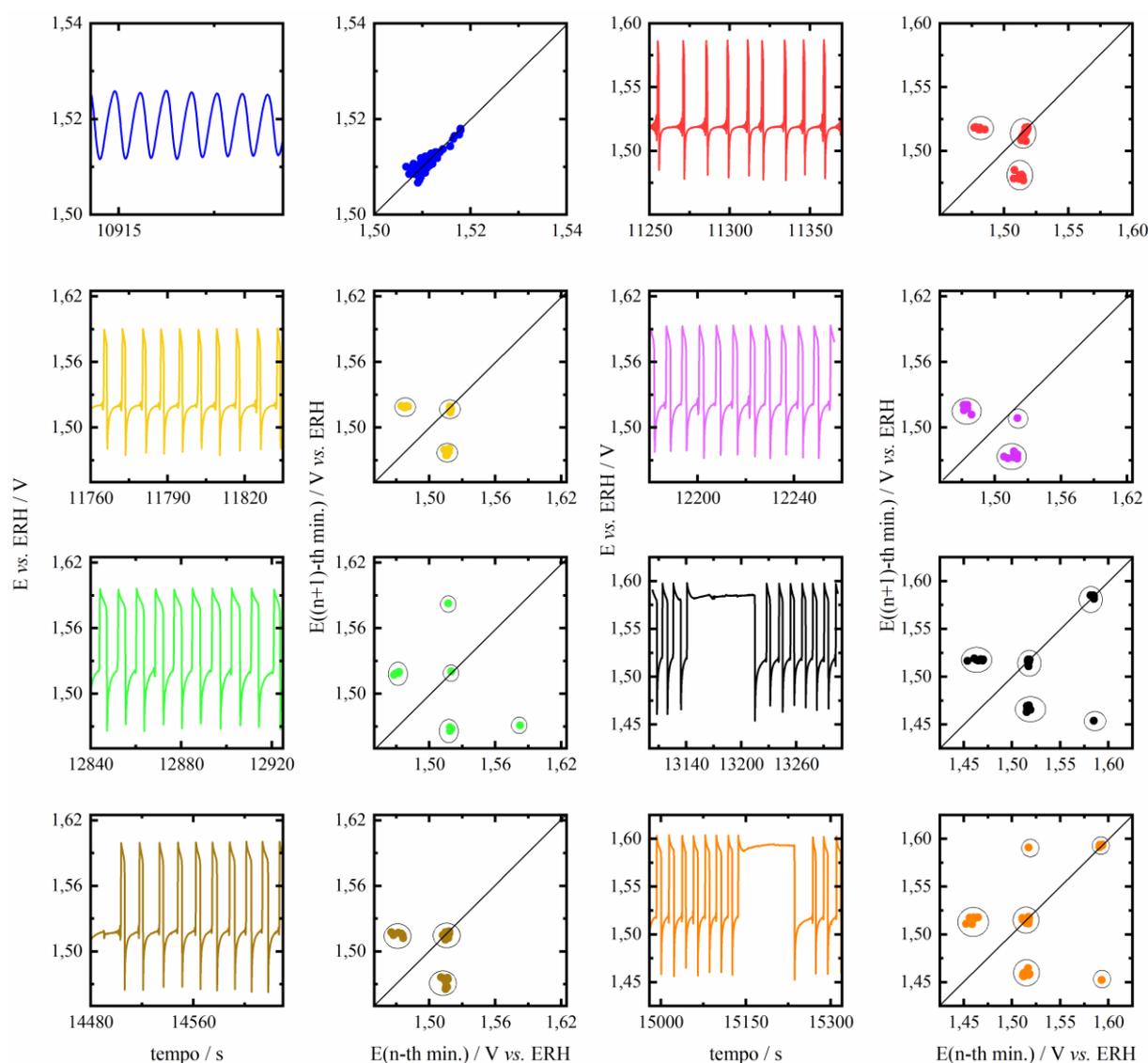
O mapa de Lorenz das oscilações quando o eletrólito é de pureza de 90% traz uma riqueza maior de diferentes padrões que nos dois casos acima (Figura 35).

As oscilações iniciam de forma harmônica, como fica evidente na concentração de pontos ao longo da bissetriz em torno dos 10000 segundos. À partir dos 11000 segundos as oscilações evoluem para padrões de período 3, permanecendo pelos próximos 1000 segundos. Após esse período, o sistema passa a apresentar 5 padrões, sendo um deles em alto potencial. Essa aparição

de padrões em altos potenciais dizem respeito à oscilações do tipo mistas, onde modulações de baixas amplitudes tomam lugar entre duas ondas.

O sistema então volta a apresentar 3 padrões, a partir de 14400 segundos, evoluindo, para padrão de 5 períodos, aos 15000 segundos, onde após terminam as oscilações. É importante destacar que todos os pontos nos mapas que se encontram ao longo da bissetriz correspondem à pequenas modulações harmônicas que aparecem antes de cada salta de potencial a valores maiores ¹¹⁴.

Figura 35: Diferentes padrões de oscilação da oxidação de etanol em KOH 90% em regime galvanostático e os respectivos mapas de Lorenz. $j = 8,43 \text{ mA cm}^{-2}$

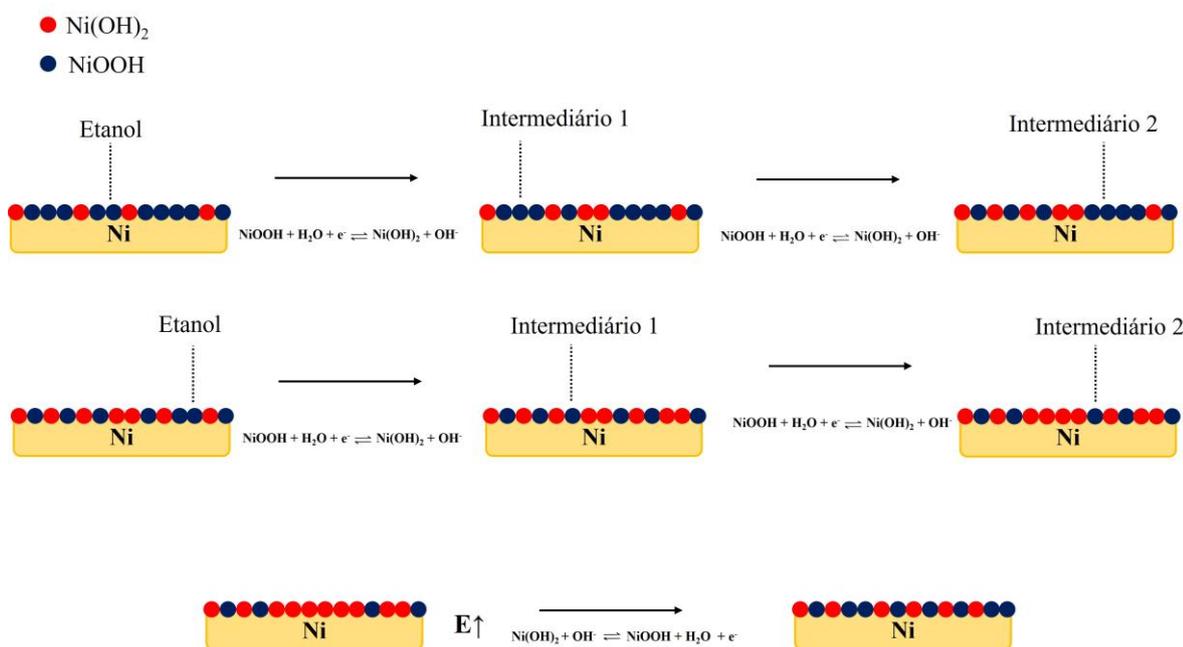


Fonte: Autoria própria.

É interessante notar todas as diferenças que surgem com a procedência do eletrólito. Essas diferenças pontuadas pelos mapas de Lorenz dizem respeito a mudanças no mecanismo que dá origem às oscilações. Essa mudança mecanística pode ter relação com as mudanças nas estruturas cristalinas no filme hidróxido de Ni, que a presença do Fe causa, e fica claro nas voltametrias. Essas mudanças podem interferir na forma que os intermediários interagem com o óxido para a oxidação, e causa grande influência nas oscilações.

Como foi proposto para o eletrodo SS310, acredita-se que o mecanismo seja resultado do consumo de espécies -OOH através da oxidação do etanol. As espécies ativas seriam regeneradas visto que o potencial continua em alto potencial, ocorrendo a conversão do Ni^{2+} para Ni^{3+} . Então as oscilações seriam originárias da conversão do par reversível $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. Tal mecanismo está colocado no esquema abaixo, Figura 36.

Figura 36: Esquema do possível mecanismo responsável pelas oscilações durante oxidação de etanol em eletrodo de Ni e meio alcalino. A imagem mostra a conversão de NiOOH, espécie ativa para a reação, para $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e a escassez de sítios ativos que ocorre conforme a reação prossegue.



Fonte: Autoria própria.

Apesar do eletrodo de Ni ser dividido em fases, a depender do potencial e tratamento prévio, a verdade é que todas elas existem em todas as situações, diferenciando suas proporções³⁰. As impurezas provenientes do eletrólito (relacionadas a metais – Fe), como explicado anteriormente, podem intercalar entre as camadas do óxido de níquel mudando algumas propriedades. Essas diferenças já aparecem nas voltametrias, ditando a atividade de cada caso para oxidação de etanol, assim como o potencial de início.

As oscilações demonstram maior sensibilidade a essas mudanças. Qualquer proposta de mecanismo aqui descrita será apenas uma primeira abordagem. Para entender melhor essas mudanças, estudos mais profundos e melhor detalhados precisam ser conduzidos.

A possível dissolução do Ni não é descartada quando o eletrólito é purificado. A presença do Fe melhora a estabilidade do Ni na superfície por mudar seu estado eletrônico e a espécie ativa ¹¹⁵. Em sua ausência, a dissolução do Ni seria mais facilitada e daria origem ao comportamento caótico, que progressivamente evolui para um sistema ordenado, com perfil distinto ao visto nos eletrólitos menos puros.

Já em KOH 99,99%, fica claro como a presença do Fe, mesmo que em pequena quantidade, influencia na dinâmica oscilatória. Os mapas de Lorenz mostram que não há região caótica, e que há mudanças mecânicas ao longo da medida, tendo em vista as variações periódicas observadas. Os intermediários parecem exercer papel fundamental no perfil das oscilações. Tanto em KOH 99,99% quanto em 90% apresentam períodos em amplitude média, que são as modulações que aparecem em torno de $1,53 V_{ERH}$. Essas regiões de oscilações do tipo mista sugerem oxidação dos intermediários ao mesmo tempo que as espécies são regeneradas, até o ponto em que há escassez destas espécies seguido do salto de potencial.

No entanto, em eletrólito purificado não há essa região de oscilação. Portanto, em eletrólito purificado as espécies ativas são rapidamente consumidas, e não há sua regeneração em potencial médio, como visto acima. Dos Santos e colaboradores estudaram a dissolução oscilatória de ligas de Ni-Fe e detectaram que pequenas quantidades de Fe em Ni muda drasticamente a dinâmica das oscilações. Isso ocorre, pois, a presença do Fe suprime a transpassivação do Ni, interferindo em sua dissolução ¹¹⁶.

As oscilações, muito mais que as voltametrias, mostram a importância da pureza do eletrólito quando usado um eletrodo de Ni. Ao passo que a oxidação de etanol nas voltametrias não apresenta grandes diferenças no perfil, as oscilações mostram mudanças significativas em sua dinâmica com diferentes purezas de KOH.

5. Conclusões

A primeira parte do trabalho explora o potencial de um aço inoxidável rico em Ni (SS310) como catalisador para a reação de oxidação de etanol (ROE) e examina a influência de diferentes cátions nas respostas eletroquímicas. O eletrodo claramente exhibe atividade para ROE, com a dinâmica da reação sendo sensível aos cátions do eletrólito. É esperado que a reação seja sensível ao cátion devido à estrutura lamelar do óxido de Ni, mesmo quando combinado com Fe. Essa estrutura torna capaz a inserção de íons entre as camadas conforme o eletrodo é ciclado a altos potenciais.

Curiosamente, o NaOH demonstra maior atividade para a reação de oxidação de etanol que o KOH, enquanto na ausência de etanol, o pico reversível é maior em KOH, e em ambos os casos o LiOH apresenta a menor atividade. Esse fato pode ser relacionado aos resultados de stress das camadas discutido na literatura. O Na^+ é reportado por causar menor stress que o KOH e o LiOH, devido a seu parâmetro de rede ser parecido com o do Ni. Para fornecer uma análise comparativa, a reação foi conduzida usando um eletrodo de placa de Ni em eletrólito de KOH.

Curva de Tafel foi construída tendo inclinação aproximadamente de 30 mV dec^{-1} tanto para SS310 como eletrodo, quanto para o Ni, sugerindo o mesmo mecanismo de ROE em ambos os casos. Consequentemente, concluímos mesmo sítio catalítico para o aço e o Ni, sendo $-\text{OOH}$. Além disso, foram observadas oscilações de potencial, e um mecanismo preliminar é proposto, relacionando a oxidação de etanol à conversão das espécies de NiOOH em $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que são inativas para ROE. No entanto, o mecanismo de dissolução não pode ser descartado, conforme evidenciado pela aparência de um elemento indutivo no gráfico de Nyquist durante a espectroscopia de impedância eletroquímica potenciostática.

Apesar da influência bem estabelecida dos eletrólitos de hidróxido na resposta do Ni devido à presença de Fe, nosso estudo foi conduzido usando uma solução não purificada, e investigações adicionais explorando a relação entre a pureza do eletrólito e as oscilações serão discutidas na Parte 2 do trabalho. As descobertas apresentadas neste trabalho abrem a perspectiva para eletrodos de aço inoxidável na oxidação de moléculas orgânicas e permitem explorar experimentos adicionais para entender os mecanismos que governam o regime oscilatório.

A pureza do eletrólito mostrou grande impacto nas respostas eletroquímicas em Ni como eletrodo. As voltametrias cíclicas revelam uma clara influência da pureza do eletrólito no

comportamento do Ni, indicando que eletrólitos menos puros apresentam maior atividade para ROE e menor potencial de início. Essa influência é relacionada ao fato de íons poderem intercalar entre as camadas de óxidos do Ni que podem melhorar a transferência eletrônica.

As oscilações de potencial durante a ROE revelam uma sensibilidade ainda maior à pureza do eletrólito, com oscilações mais caóticas e complexas observadas em eletrólitos mais puros. A análise dos mapas de Lorenz sugere mudanças nos mecanismos envolvidos nas oscilações, com a presença de intermediários e a possível dissolução do Ni desempenhando papéis importantes na dinâmica observada. A presença do Fe na solução muda a dinâmica das oscilações, destacando a importância da composição do eletrólito na estabilidade e na cinética das reações eletroquímicas.

Esses resultados enfatizam a necessidade de considerar não apenas o material do eletrodo, mas também a pureza do eletrólito ao projetar e interpretar experimentos eletroquímicos. Estudos futuros mais detalhados são necessários para elucidar completamente os mecanismos que dão origem às oscilações observadas e para explorar ainda mais o potencial de eletrodos de Ni em aplicações de oxidação de moléculas orgânicas.

6. Perspectivas

Comportamentos complexos em reações eletroquímicas tem se mostrado cada vez mais como uma técnica poderosa para compreender os mecanismos reacionais e as mudanças na interface do eletrodo. Trabalhos de nosso grupo já exploraram a capacidade das oscilações como uma sonda para detectar defeitos em eletrodos de platina monocristalina, muito mais sensíveis que as próprias voltametrias cíclicas. A tese aqui apresentada reforça esse poder das oscilações, demonstrando uma sensibilidade ainda maior a mudanças reacionais que qualquer outra técnica eletroquímica.

Este estudo mostra uma nova abordagem na utilização de aços inoxidáveis na produção de energia limpa, abrindo perspectivas no uso de um eletrodo relativamente barato e abundante. No entanto, são necessários estudos adicionais para elucidar os mecanismos e, assim, alcançar maior eficiência das ligas de aço inoxidáveis na oxidação de moléculas orgânicas, o que sugere novas direções de pesquisa para o grupo. Desenvolvimentos futuros nesta linha de pesquisa incluem a análise da contribuição dos elementos presentes afim de compreender o sítio ativo e a origem das oscilações.

Para responder às perguntas em aberto do trabalho, experimentos controlando a proporção de cada metal (cromo, níquel e ferro) podem ser conduzidos, observando as diferenças nos perfis oscilatórios em cada caso. Tais experimentos podem ajudar a esclarecer o sítio ativo o real mecanismo envolvido nas oscilações. Outro estudo envolveria o uso de um eletrodo rotativo para investigar se as oscilações são resultado de limitação pelo transporte de massa da reação.

7. Referências

- ¹SOUSA, R. **Segunda revolução industrial**. Brasil Escola, [S. l.: s. n.], [20--?]. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/historiag/segunda-revolucao-industrial.htm>. Acesso em: 12 mar. 2024.
- ²RITCHIE, H.; ROSADO, P.; ROSER, M. **Energy**. Oxford: Our World in Data, 2023. Disponível em: <https://ourworldindata.org/energy>. Acesso em: 03 set. 2023.
- ³INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy statistics data browser**. Paris: IEA, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>. Acesso em: 20 set. 2023.
- ⁴BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Nacional de Transição Energética e Planejamento. **Balanco energético nacional**. Brasília, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/sntep/publicacoes/balanco-energetico-nacional/ben-2023/relatorio-final/ben2023.pdf/view>. Acesso em: 26 mar. 2024.
- ⁵ENERDATA. World energy & climate statistics – Yearbook 2023. **Share of renewables in electricity production**. Grenoble, 2023. Disponível em: <https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html>. Acesso em: 26 mar. 2024.
- ⁶CALIFORNIA INDEPENDENT SYSTEM OPERATOR. **Energy and environmental goals drive change**. Folsom: CAISO, 2016. Disponível em: https://www.caiso.com/documents/flexibleresourceshelprenewables_fastfacts.pdf. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ⁷SATYAPAL, S.; PETROVIC, J.; READ, C.; THOMAS, G.; ORDAZ, G. The U.S. department of energy’s national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 120, n. 3-4, p. 246-256, 2007. ISSN 0920-5861. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ⁸LEVIE, R. Theory of the electrolysis of water. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 476, p. 92-93, 2008. ISSN 1572-6657.

- ⁹CHURCHARD, A. J.; BANACH, E.; BORGSCHULTE, A.; CAPUTO, R.; CHEN, J. C.; CLARY, D.; FIJALKOWSKI, K. J.; GEERLINGS, H.; GENOVA, R. V.; GROCHALA, W.; JAROŃ, T.; JUANES-MARCOS, J. C.; KASEMO, B.; KROES, G. J.; LJUBIĆ, I.; NAUJOKS, N.; NØRSKOV, J. K.; OLSEN, R. A.; PENDOLINO, F.; REMHOF, A.; ROMÁNSZKI, L.; TEKIN, A.; VEGGE, T.; ZÄCH, M.; ZÜTTEL, A. A. Multifaceted approach to hydrogen storage. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 38, p. 16955-16972, 2011. ISSN 1463-9076. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1cp22312g>. Acesso em: 20 fev. 2024.
- ¹⁰BAMBAGIONI, V.; BEVILACQUA, M.; BIANCHINI, C.; FILIPPI, J.; LAVACCHI, A.; MARCHIONNI, A.; VIZZA, F.; SHEN, P. K. Self-sustainable production of hydrogen chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 3, n. 7, p. 851-855, 2010. ISSN 1864-5631. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000103>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- ¹¹MENG, F.; DAI, C.; LIU, Z.; LUO, S.; GE, J.; DUAN, Y.; CHEN, G.; WEI, C.; CHEN, R. R.; WANG, J.; MANDLER, D.; XU, Z. J. Methanol electro-oxidation to formate on iron-substituted lanthanum cobaltite perovskite oxides. **Science**, New York, v. 2, n. 1, p. 87-94, 2022. ISSN 0036-8075. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.001>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ¹²WANG, T.; CAO, X.; JIAO, L. Progress in hydrogen production coupled with electrochemical oxidation of small molecules. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 61, n. 51, p. 1-15, 2022. ISSN 1433-7851. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202213328>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ¹³BARROSO, M. N.; GOMEZ, M. F.; ARRÚA, L. A.; ABELLO, M. C. Co catalysts modified by rare earths (La, Ce or Pr) for hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 16, p. 8713-8719, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.043>. Acesso em: 10 jan. 2024.
- ¹⁴AUGUSTO, B. L.; COSTA, L. O. O.; NORONHA, F. B.; COLMAN, R. C.; MATTOS, L. V. Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 17, p. 12258–12270, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.127>. Acesso em: 10 jan. 2024.
- ¹⁵YOGITHA, B.; KARTHIKEYAN, M.; MUNI Reddy, M. G. Progress of sugarcane bagasse ash applications in production of eco-friendly concrete - review. **Materials Today: proceedings**, Amsterdam, v. 33, p. 695-699, 2020. ISSN 2214-7853. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.814>. Acesso em: 10 jan. 2024.
- ¹⁶CROPLIFE BRASIL. **Cana-de-açúcar: uma cultura de sucesso para a economia brasileira**. São Paulo, c2019. Disponível em: <https://croplifebrasil.org/conceitos/cana-de-acucar-uma-cultura-de-sucesso-para-a-economia-brasileira/>. Acesso em: 09 set. 2023.
- ¹⁷HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 44, p. 132-148, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.023>. Acesso em: 10 jan. 2024.

- ¹⁸XU, Y.; ZHANG, B. Recent advances in electrochemical hydrogen production from water assisted by alternative oxidation reactions. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 13, p. 3214-3226, 2019. ISSN 2196-0216. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/celec.201900675>. Acesso em: 10 mar. 2024.
- ¹⁹KLINGAN, K.; RINGLEB, F.; ZAHARIEVA, I.; HEIDKAMP, J.; CHERNEV, P.; GONZALEZ-FLORES, D.; RISCH, M.; FISCHER, A.; DAU, H. Water oxidation by amorphous cobalt-based oxides: volume activity and proton transfer to electrolyte bases. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 7, n. 5, p. 1301-1310, 2014. ISSN1864-5631. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201301019>. Acesso em: 8 mar. 2024.
- ²⁰GU, Y. E.; ZHANG, Y.; ZHANG, F.; WEI, J.; WANG, C.; DU, Y.; YE, W. Investigation of Photoelectrocatalytic Activity of Cu₂O nanoparticles for p-nitrophenol using rotating ring-disk electrode and application for electrocatalytic determination. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 2, p. 953-958, 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.051>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- ²¹SPECK, F. D.; SANTORI, P. G.; JAOUEN, F.; CHEREVKO, S. Mechanisms of manganese oxide electrocatalysts degradation during oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n 41, p. 25267-25277, 2019. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07751>. Acesso em: Acesso em: 5 jan. 2024.
- ²²SANTOS, H. L. S.; CORRADINI, P. G.; MEDINA, M.; DIAS, J. A.; MASCARO, L. H. NiMo-NiCu inexpensive composite with high activity for hydrogen evolution reaction. **ACS Applied Material Interfaces**, Oxford, v. 12, n. 15, p. 17492-17501, 2020. ISSN 1944-8244. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00262>. Acesso em: 1 fev. 2024.
- ²³LYONS, M. E. G.; BRANDON, M. P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in aqueous alkaline solution. Part 1-nickel. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrad, v. 3, n. 12, p. 1386-1424, 2008. ISSN 1452-3981. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15531-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15531-3). Acesso em: 8 jan. 2024.
- ²⁴LU, P. W. T.; SRINIVASAN, S. Electrochemical-ellipsometric studies of oxide film formed on nickel during oxygen evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 125, p. 1416, 1978. ISSN 0013-4651. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2131689>. Acesso em: 3 fev. 2024.
- ²⁵BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. To the knowledge of the nickel hydroxide electrode - I. Over the nickel (II)-hydroxide hydrate. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 11, p. 1079-1087, 1966. ISSN 0013-4686. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)80045-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80045-2). Acesso em: 15 mar. 2024.
- ²⁶TRZESNIEWSKI, H.; DEKA, N.; HEIJDEN, O. V. D.; GOLNAK, R.; XIAO, J.; KOPER, M. T. M.; SEIDEL, R.; MOM, R. V. Reversible and irreversible cation intercalation in NiFeOx oxygen evolution catalysts in alkaline media. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 14, n. 2, 2023. ISSN 1948-7185. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03336>. Acesso em: 8 fev. 2024.

- ²⁷VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 10, p. 2176-2186, 2010. ISSN 1678-7064. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000030>. Acesso em: 15 jan. 2024.
- ²⁸GORLIN, M.; DE ARAUJO, J. F.; SCHMIES, H.; BERNSMEIER, D.; DRESP, S.; GLIECH, M.; JUSYS, Z.; CHERNEV, P.; KRAEHNERT, R.; DAU, H.; STRASSER, P. Tracking catalyst redox states and reaction dynamics in Ni-Fe oxyhydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysts: the role of catalyst support and electrolyte pH. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 5, p. 2070-2082, 2017. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12250>. Acesso em: 1 fev. 2024.
- ²⁹PANG, C.; ZHU, S.; XU, W.; LIANG, Y.; LI, Z.; WU, S.; JIANG, H.; WANG, H.; CUI, Z. Self-standing Mo-NiO/Ni electrocatalyst with nanoporous structure for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 439, p. 141621, 2023. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141621>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ³⁰ZHANG, J.; YE, J.; FAN, Q.; JIANG, Y.; ZHU, Y.; LI, H.; CAO, Z.; KUANG, Q.; CHENG, J.; ZHENG, J.; XIE, Z. Cyclic penta-twinned rhodium nanobranches as superior catalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 140, n. 36, p. 11232–11240, 2018. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03080>. Acesso em: 10 jan. 2024.
- ³¹MARTÍN-YERGA, D.; HENRIKSSON, G.; CORNELL, A. Effects of incorporated iron or cobalt on the ethanol oxidation activity of nickel (oxy)hydroxides in alkaline media. **Electrocatalysis**, New York, v. 10, n. 5, p. 489–498, 2019. ISSN 1868-2529. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00531-8>. Acesso em: 10 jan. 2024.
- ³²VITSE, F.; COOPER, M.; Botte, G. G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, p. 142, n. 1-2, p. 18-26, 2005. ISSN 0378-7753. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.043>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ³³CHEN, L. C.; LIN, S. D. Effects of the pretreatment of CuNi/SiO₂ on ethanol steam reforming: influence of bimetal morphology. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 148-149, p. 509-519, 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.031>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- ³⁴ELIAS, K. F. M.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 4407-4417, 2013. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.162>. Acesso em: 1 fev. 2024.
- ³⁵DIAZ-MORALES, O.; LEDEZMA-YANEZ, I.; KOPER, M. T. M.; CALLE-VALLEJO, F. Guidelines for the rational design of Ni-based double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, n. 9, p. 5380-5387. ISSN 2155-5435. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01638>. Acesso em: 8 mar. 2024.

- ³⁶LOUIE, M. W.; BELL, A. T. An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 135, n. 33, p. 12329-12337. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja405351s>. Acesso em: 7 mar. 2024.
- ³⁷AMIN, S.; TAHIRA, A.; SOLANGI, A. R.; MAZZARO, R.; IBUPOTO, Z. H.; FATIMA, A.; VOMIERO, A. Functional nickel oxide nanostructures for ethanol oxidation in alkaline media. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 32, n. 5, p. 1052-1059, 2020. ISSN 1040-0397. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201900662>. Acesso em: 1 mar. 2024.
- ³⁸ADAMS, R. O. A review of the stainless steel surface. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, New York, v. 1, n. 1, p. 12-18, 1983. ISSN 0734-2101. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.572301>. Acesso em: 10 fev. 2024.
- ³⁹SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. ISBN: 978-0-471-00792-0.
- ⁴⁰PERRONI, P. B.; FERRAZ, T. V. B.; ROUSSEAU, J.; CANAFF, C.; VARELA, H.; NAPPORN, T. W. Stainless steel supported NiCo₂O₄ active layer for oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 453, p. 142295, 2023. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142295>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- ⁴¹ROH, H. Statistical thermodynamic theory for non-equilibrium, quasi-equilibrium, and equilibrium electrochemical reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 160, n. 8, p. 420-429, 2013. ISSN 0013-4651. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.030308jes>. Acesso em: 8 jan. 2024.
- ⁴²PAVELKA, M.; KOSEK, J. Open-circuit voltage comes from non-equilibrium thermodynamics. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, Berlin, v. 46, n. 1, p. 91-108, 2021. ISSN 0340-0204. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/jnet-2020-0070>. Acesso em: 8 jan. 2024.
- ⁴³UPPAL, A.; RAY, W. H.; POORE, A. B. On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 29, n. 4, p. 967-985. ISSN 009-2509. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80089-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80089-8). Acesso em: 8 jan. 2024.
- ⁴⁴DELMONDE, M. V. F.; SALLUM, L. F.; PERINI, N.; GONZALEZ, E. R.; SCHLÖGL, R.; VARELA, H. Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 39, p. 22365-22374, 2016. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06692>. Acesso em: 8 jan. 2024.
- ⁴⁵KOPER, M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 94, n. 10, p. 1369-1378, 1998. ISSN 0956-5000. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/A708897C>. Acesso em: 3 mar. 2024.
- ⁴⁶KISS, Z.; SITTA, E.; VARELA, H. On the limit of frequency of electrochemical oscillators and its relationship to kinetic parameters. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v.

116, n. 17, p. 9651-9567, 2012. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp300714w>. Acesso em: 3 mar. 2024.

⁴⁷SITTA, E.; NASCIMENTO, A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 12, n. 46, p. 15195-15206, 2010. ISSN 1463-9076. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c002574g>. Acesso em: 3 mar. 2024.

⁴⁸SITTA, E.; NAGAO, R.; KISS, I. Z.; VARELA, H. Impact of the alkali cation on the oscillatory electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 3, p. 1464-1472, 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp5105505>. Acesso em: 8 mar. 2024.

⁴⁹NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 117, n. 29, p. 15098-15105, 2013. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp4028047>. Acesso em: 8 mar. 2024

⁵⁰PREVIDELLO, B. A. F.; FERNÁNDEZ, P. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; VARELA, H. Probing the surface fine structure through electrochemical oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 20, n. 8, p. 5674-5682, 2018. ISSN 1463-9076. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7CP08028J>. Acesso em: 20 jan. 2024.

⁵¹FECHNER, M. G. T.; SCHEIGG, J. Zür elektrochemie ueber umkehrungen der polarität in der einfachen kette. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 23, p. 61-77, 1928.

⁵²SITTA, E. **Efeito de cátions alcalinos e cinética complexa durante a eletro-oxidação de etileno glicol**. Orientador: Hamilton Varela. 2012. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. DOI: 10.11606/T.75.2012.tde-05072012-105846.

⁵³KRISCHER, K.; VARELA, H. Oxidation of small organic molecules. *In*: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. 2. ed. **Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications**. New Jersey. John Wiley & Sons, 2003. p. 679–701.

⁵⁴FERREIRA, G. C. A. **Instabilidades cinéticas e atuadores eletroquímicos: eletro-oxidação de glicose e efeitos volumétricos em eletrodos modificados**. Orientador: Hamilton Varela. 2018. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI: 10.11606/T.75.2018.tde-22052018-100803.

⁵⁵KRISCHER, K.; LÜBKE, M.; EISWIRTH, M.; WOLF, W.; HUDSON, J. L.; ERTL, G. A Hierarchy of transitions to mixed mode oscillations in an electrochemical system. **Physica D: nonlinear phenomena**, Amsterdam, v. 62, n. 1-4, p. 123-133, 1993. ISSN 0167-2789. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(93\)90277-8](https://doi.org/10.1016/0167-2789(93)90277-8). Acesso em: 20 jan. 2024.

⁵⁶BARBOSA, A. F. B.; OLIVEIRA, V. L.; VAN DRUNEN, J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: temperature influence and reaction mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,

Amsterdam, v. 746, p. 31-38, 2015. ISSN 1572-6657. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.024>. Acesso em: 21 jan. 2024.

⁵⁷MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by h-absorption. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 10, p. 1385-1391, 1994. ISSN 0013-4686. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0003-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0003-I). Acesso em: 22 jan. 2024.

⁵⁸DONER, G.; EGE, A. Evaluation of digestion procedures for the determination of iron and zinc in biscuits by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 520, n. 1-2, p. 217-222, 2004. ISSN 0003-2670. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.069>. Acesso em: 25 jan. 2024.

⁵⁹FREIRE, L.; CATARINO, M. A.; GODINHO, M. I.; FERREIRA, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; SIMÕES, A. M. P.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 1075-1081, 2012. ISSN 0958-9465. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002>. Acesso em: 25 jan. 2024.

⁶⁰ZHANG, B.; HAO, S.; WU, J.; LI, X.; LI, C.; DI, X.; HUANG, Y. Direct evidence of passive film growth on 316 stainless steel in alkaline solution. **Materials Characterization**, New York, v. 313, p. 168-174, 2017. ISSN 1044-5803. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.013>. Acesso em: 25 jan. 2024.

⁶¹PADHY, N.; PAUL, R.; KAMACHI MUDALI, U.; RAJ, B. Morphological and compositional analysis of passive film on austenitic stainless steel in nitric acid medium. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 11, p. 5088-5097, 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.026>. Acesso em: 25 jan. 2024.

⁶²GIRON, R. G. P.; CHEN, X.; LA PLANTE, E. C.; GUSSEV, M. N.; LEONARD, K. J.; SANT, G. Revealing how alkali cations affect the surface reactivity of stainless steel in alkaline aqueous environments. **ACS Omega**, Washington, v. 3, n. 11, p. 14680-14688. ISSN 2470-1343. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02227>. Acesso em: 30 jan. 2024.

⁶³DUBEY, P.; KAURAV, N.; DEVAN, R. S.; OKRAM, G. S.; KUO, Y. K. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 11, p. 5882-5890. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra00157j>. Acesso em: 30 jan. 2024.

⁶⁴SALUNKHE, P.; MUHAMMED ALI, A. V.; KEKUDA, D. Investigation on tailoring physical properties of nickel oxide thin films grown by dc magnetron sputtering. **Materials Research Express**, Bristol, v. 7, n. 1, p. 016427, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab69c5>. Acesso em: 30 jan. 2024.

⁶⁵LI, L.; MA, P.; HUSSAIN, S.; JIA, L.; LIN, D.; YIN, X.; LIN, Y.; CHENG, Z.; WANG, L. FeS₂/Carbon hybrids on carbon cloth: a highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, Cambridge, v. 3, n. 7, p. 1749-1756, 2019. ISSN 2398-4902. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9se00240e>. Acesso em: 30 jan. 2024.

- ⁶⁶GROSVENOR, A. P.; KOBE, B. A.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, Hoboken, v. 36, n. 12, p. 1564-1574, 2004. ISSN 0142-2421. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.1984>. Acesso em: 30 jan. 2024.
- ⁶⁷LIU, D.; DIAO, J.; QIU, Y.; WANG, G.; LI, G.; XIE, B. Determination of chromium valence state in the CaO-SiO₂-FeO-MgO-CrOx system by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **High Temperature Materials and Processes**, Mazovia, v. 39, n. 1, p. 351-356, 2020. ISSN 0334-6455. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0036>. Acesso em: 30 jan. 2024.
- ⁶⁸SONG, Z.; LI, W.; LIU, W.; YANG, Y.; WANG, N.; WANG, H.; GAO, H. Novel magnetic lignin composite sorbent for chromium(VI) adsorption. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 17, p. 13028-13035, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra15546g>. Acesso em: 30 jan. 2024.
- ⁶⁹ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; NÓVOA, X. R.; PENA, G.; PÉREZ, M. C. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 51, n. 15, p. 2991-3000, 2006. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.033>. Acesso em: 5 fev. 2024.
- ⁷⁰GARCIA, A. C.; TOUZALIN, T.; NIEUWLAND, C.; PERINI, N.; KOPER, M. T. M. Enhancement of oxygen evolution activity of nickel oxyhydroxide by electrolyte alkali cations. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 58, n. 37, p. 12999-13003, 2019. ISSN 1433-7851. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201905501>. Acesso em: 5 fev. 2024.
- ⁷¹ZAFFRAN, J.; STEVENS, M. B.; TRANG, C. D. M.; NAGLI, M.; SHEHADEH, M.; BOETTCHER, S. W.; CASPARY TOROKER, M. Influence of electrolyte cations on Ni(Fe)OOH catalyzed oxygen evolution reaction. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 29, n. 11, p. 4761-4767, 2017. ISSN 0897-4756. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00517>. Acesso em: 5 fev. 2024.
- ⁷²MICHAEL, J. D.; DEMETER, E. L.; ILLES, S. M.; FAN, Q.; BOES, J. R.; KITCHIN, J. R. Alkaline electrolyte and Fe impurity effects on the performance and active-phase structure of NiOOH thin films for OER catalysis applications. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 21, p. 11475-11481, 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02458>. Acesso em: 5 fev. 2024.
- ⁷³SHI, J.; HE, H.; GUO, Y.; JI, F.; LI, J.; ZHANG, Y.; DENG, C.; FAN, L.; CAI, W.; DENG, C.; FAN, L.; CAI, W. Enabling high-efficiency ethanol oxidation on NiFe-LDH via deprotonation promotion and absorption inhibition. **Journal of Energy Chemistry**, Amsterdam, v. 85, p. 76-82, 2023. ISSN 2095-4956. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.011>. Acesso em: 8 fev. 2024.
- ⁷⁴DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, p.

17699-17709, 2014. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp5044915>. Acesso em: 8 fev. 2024.

⁷⁵DE LIMA, R. B.; VARELA, H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin**, Heidelberg, v. 41, n. 1, p. 15-22, 2008. ISSN 2364-821X.

⁷⁶FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 31, n. 1, p. 39-49, 1971. ISSN 0022-0728. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80040-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80040-2). Acesso em: 8 fev. 2024.

⁷⁷KLAUS, S.; CAI, Y.; LOUIE, M. W.; TROTOCHAUD, L.; BELL, A. T. Effects of Fe electrolyte impurities on Ni(OH)₂/NiOOH structure and oxygen evolution activity. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 13, p. 7243-7254, 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00105>. Acesso em: 8 fev. 2024.

⁷⁸FRIEBEL, D.; LOUIE, M. W.; BAJDICH, M.; SANWALD, K. E.; CAI, Y.; WISE, A. M.; CHENG, M. J.; SOKARAS, D.; WENG, T. C.; ALONSO-MORI, R.; DAVIS, R. C.; BARGAR, J. R.; NØRSKOV, J. K.; NILSSON, A.; BELL, A. T. Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 137, n. 3, p. 1305-1313, 2015. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja511559d>. Acesso em: 10 fev. 2024.

⁷⁹GÖRLIN, M.; CHERNEV, P.; DE ARAÚJO, J. F.; REIER, T.; DRESP, S.; PAUL, B.; KRÄHNERT, R.; DAU, H.; STRASSER, P. Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 17, p. 5603-5614, 2016. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00332>. Acesso em: 10 fev. 2024.

⁸⁰HASSAN, H. B.; HAMID, Z. A. Electrodeposited Ni-Cr₂O₃ nanocomposite anodes for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, p. 5117-5127, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.024>. Acesso em: 10 fev. 2024.

⁸¹LU, X.; XU, Z.; YAN, Z.; LI, X. Bimetallic nickel – iron-supported Pd electrocatalyst for ethanol electrooxidation in alkaline solution. **Electrocatalysis**, New York, v. 2, p 82-88, 2011. ISSN 1868-2529. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12678-011-0044-3>. Acesso em: 10 fev. 2024.

⁸²SHENG, S.; SONG, Y.; SHA, L.; YE, K.; ZHU, K.; GAO, Y.; YAN, J.; WANG, G.; CAO, D. Simultaneous hydrogen evolution and ethanol oxidation in alkaline medium via a self-supported bifunctional electrocatalyst of Ni-Fe phosphide/Ni foam. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 561, p. 150080, 2021. ISSN 0169-4332. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150080>. Acesso em: 15 fev. 2024.

⁸³FARIA, I. C.; TORRESI, R. M.; GORENSTEIN, A. Electrogravimetric and stress measurements of ion intercalation in NiOx thin films. *In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY*, 11., 1992. Toulouse. **Proceedings** [...]. Bellingham: SPIE, 1992. p. 54-65.

- ⁸⁴FARIA, I. C.; TORRESI, R.; GORENSTEIN, A. Electrochemical intercalation in NiOx thin films. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 38, n. 18, p. 2765-2771, 1993. ISSN 0013-4686. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85096-H](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85096-H). Acesso em: 15 fev. 2024.
- ⁸⁵LI, Y. F.; SELLONI, A. Mechanism and activity of water oxidation on selected surfaces of pure and Fe-doped NiOx. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 4, p. 1148-1153, 2014. ISSN 2155-5435. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs401245q>. Acesso em: 15 fev. 2024.
- ⁸⁶FIDELSKY, V.; TOROKER, M. C. Enhanced water oxidation catalysis of nickel oxyhydroxide through the addition of vacancies. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 44, p. 25405-25410, 2016. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07931>. Acesso em: 15 fev. 2024.
- ⁸⁷ARMSTRONG, R. D.; HENDERSON, M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 39, n. 5, p. 81-90, 1972. ISSN 0022-0728. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80477-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80477-7). Acesso em: 20 fev. 2024.
- ⁸⁸FREIRE, L.; CARMEZIM, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: a combined electrochemical and analytical study. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 55, n. 21, p. 6174-6181, 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.026>. Acesso em: 20 fev. 2024.
- ⁸⁹BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 176, p. 275-295, 1984. ISSN 1572-6657. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1). Acesso em: 20 fev. 2024.
- ⁹⁰MACHADO, E. G.; VARELA, H. Kinetic instabilities in electrocatalysis. *In*: WANDEL, K. **Encyclopedia of interfacial chemistry: surface science and electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 701-718. ISBN 978-0-12-809894-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.13369-4>. Acesso em: 20 fev. 2024.
- ⁹¹KOPER, M. T. M. Stability study and categorization of electrochemical oscillators by impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 409, n. 1-2, p. 175-182, 1996. ISSN 1572-6657. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04391-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04391-8). Acesso em: 20 fev. 2024.
- ⁹²NOGUEIRA, J. A.; PEÑA ARIAS, I. K.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; VIDAKOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 212, p. 545-552, 2016. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.050>. Acesso em: 25 fev. 2024.
- ⁹³SAZOU, D.; KARANTONIS, A.; PAGITSAS, M. Generalized hopf, saddle-node infinite period bifurcations and excitability during the electrodisolution and passivation of iron in a sulfuric acid solution. **International Journal of Bifurcation and Chaos**, Singapore, v. 3, n.

4, p. 981-997, 1993. ISSN 0218-1274. Disponível em:
<https://doi.org/10.1142/S0218127493000817>. Acesso em: 25 fev. 2024.

⁹⁴LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical impedance spectroscopy — a tutorial. **ACS Measurement Science Au**, Washington, v. 3, n. 3, p. 162-193, 2023. ISSN 2694-250X. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>. Acesso em: 25 fev. 2024.

⁹⁵SHAO, H. B.; WANG, J. M.; HE, W. C.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 7, n. 12, p. 1429-1433, 2005. ISSN 1388-2481. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.002>. Acesso em: 28 fev. 2024.

⁹⁶CASTRO, E. B.; REAL, S. G.; MILOCCO, R. H.; VILCHE, J. R. The application of electrochemical impedance spectroscopy and identification procedures to the investigation of the dissolution and passivation of iron in carbonate-bicarbonate buffers at 25°C. Disponível em: **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 117-126, 1991. ISSN 0013-4686. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85188-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85188-D). Acesso em: 28 fev. 2024.

⁹⁷ZAMANIZADEH, H. R.; SUNDE, S.; POLLET, B. G.; SELAND, F. Tailoring the oxide surface composition of stainless steel for improved OER performance in alkaline water electrolysis. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 424, p. 140561, 2022. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140561>. Acesso em: 28 fev. 2024.

⁹⁸KEDDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENOUTI, H. Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances - I. experimental results and reaction model. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 31, n. 9, p. 1147-1158, 1986. ISSN 0013-4686. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80127-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80127-X). Acesso em: 28 fev. 2024.

⁹⁹LEV, O.; WOLFFBERG, A.; SHEINTUCH, M.; PISMEN, L. M. Bifurcations to periodic and chaotic motions in anodic nickel dissolution. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 1339-1353. ISSN 0009-2509. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85107-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85107-8). Acesso em: 5 mar. 2024.

¹⁰⁰HAIM, D.; PISMEN, L. M.; SHEINTUCH, M. Modeling periodic and chaotic dynamics in anodic nickel dissolution. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 96, n. 6, p. 2676-2681, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100185a051>. Acesso em: 5 mar. 2024.

¹⁰¹LEV, O.; WOLFFBERG, A.; PISMEN, L. M.; SHEINTUCH, M. The structure of complex behavior in anodic nickel dissolution. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 93, n. 4, p. 1661-1666, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100341a093>. Acesso em: 5 mar. 2024.

¹⁰²GOBAL, F.; VALADBEIGI, Y.; KASMAEE, L. M. On the significance of hydroxide ion in the electro-oxidation of methanol on Ni. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 650, n. 2, p. 219-225, 2011. ISSN 1572-6657. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.10.003>. Acesso em: 5 mar. 2024.

- ¹⁰³PERINI, N.; SITTA, E.; ANGELO, A. C. D.; VARELA, H. Electrocatalytic activity under oscillatory regime: the electro-oxidation of formic acid on ordered Pt₃Sn intermetallic phase. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 30, p. 23-26, 2013. ISSN 1873-3905. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.019>. Acesso em: 5 mar. 2024.
- ¹⁰⁴ZHANG, X.; WREN, J. C.; BETOVA, I.; BOJINOV, M. Estimation of kinetic parameters of the passive state of carbon steel in mildly alkaline solutions from electrochemical impedance spectroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic data. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 17, p. 5910-5918, 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.145>. Acesso em: 8 mar. 2024.
- ¹⁰⁵HUANG, W.; LI, Z.; PENG, Y.; NIU, Z. Transition of oscillatory mechanism for methanol electro-oxidation on nano-structured nickel hydroxide film (NNHF) electrode. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 4, n. 12, p. 1380-1381, 2004. ISSN 1359-7345. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b401743a>. Acesso em: 8 mar. 2024.
- ¹⁰⁶HUANG, W.; LI, Z. L.; PENG, Y. D.; CHEN, S.; ZHENG, J. F.; NIU, Z. J. Oscillatory electrocatalytic oxidation of methanol on an Ni(OH)₂ film electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 9, p. 284-289, 2005. ISSN 1432-8488. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0599-5>. Acesso em: 8 mar. 2024.
- ¹⁰⁷VEDHARATHINAM, V.; BOTTE, G. G. Experimental investigation of potential oscillations during the electrocatalytic oxidation of urea on Ni catalyst in alkaline medium. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 38, p. 21806-21812, 2014. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp5052529>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- ¹⁰⁸SON, Y. J.; KIM, S.; LEUNG, V.; KAWASHIMA, K.; NOH, J.; KIM, K.; MARQUEZ, R. A.; CARRASCO-JAIM, O. A.; SMITH, L. A.; CELIO, H.; MILLIRON, D. J.; KORGEL, B. A.; MULLINS, C. B. Effects of electrochemical conditioning on nickel-based oxygen evolution electrocatalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 12, n. 16, p. 10384-10399, 2022. ISSN 2155-5435. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01001>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- ¹⁰⁹ALSABET, M.; GRDEN, M.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 2: formation of β-Ni(OH)₂ and NiO in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. **Electrocatalysis**, New York, v. 5, n. 2, p. 136-147, 2014. ISSN 1868-2529. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0172-z>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- ¹¹⁰DANAEE, I.; JAFARIAN, M.; SHARAFI, M.; GOBAL, F. A Kinetic investigation of ethanol oxidation on a nickel oxyhydroxide electrode. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, Seoul, v. 3, n. 1, p. 50-56, 2012. ISSN 2093-8551. Disponível em: <https://doi.org/10.5229/jecst.2012.3.1.50>. Acesso em: 11 mar. 2024
- ¹¹¹LYONS, M. E. G.; DOYLE, R. L.; GODWIN, I.; O'BRIEN, M.; RUSSEL, L. Hydrous nickel oxide: redox switching and the oxygen evolution reaction in aqueous alkaline solution. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 159, n. 12, p. H932-H944, 2012. ISSN 0013-4651.

- ¹¹²DUQUESNE, E.; BETELU, S.; BAZIN, C.; SERON, A.; IGNATIADIS, I.; PERROT, H.; SEL, O.; DEBIEMME-CHOUVY, C. Insights into redox reactions and ionic transfers in nickel/iron layered double hydroxide in potassium hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 124, n. 5, p. 3037-3049, 2020. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09699>. Acesso em: 11 mar. 2024.
- ¹¹³NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 50, p. 22262-22268, 2010. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp109554r>. Acesso em: 11 mar. 2024.
- ¹¹⁴OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaos in the oxidation of formaldehyde and/or methanol. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 101, n. 45, p. 8480-8488, 1997. ISSN 1089-5639. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp971858m>. Acesso em: 11 mar. 2024.
- ¹¹⁵CHUNG, D. Y.; LOPES, P. P.; FARINAZZO BERGAMO DIAS MARTINS, P.; HE, H.; KAWAGUCHI, T.; ZAPOL, P.; YOU, H.; TRIPKOVIC, D.; STRMCNIK, D.; ZHU, Y.; SEIFERT, S.; LEE, S.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction. **Nature Energy**, Berlin, v. 5, n. 3. P. 222-230, 2020. ISSN 2058-7546. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0576-y>. Acesso em: 13 mar. 2024.
- ¹¹⁶DOS SANTOS, C. G. P.; MACHADO, E. G.; KISS, I. Z.; NAGAO, R. Investigation of the oscillatory electrodisolution of the nickel-iron alloy. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 39, p. 24087-24094, 2019. ISSN 1932-7447. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06423>. Acesso em: 15 mar. 2024.

Anexo

6.1. Curriculum Vitae

Nome: Paula Barione Perroni
Nascimento: 04 de outubro de 1991, em Mococa (SP), Brasil
Telefone: +55 (19) 994881595
e-mail: paulabarioneperroni@gmail.com

Educação

03/2011-07/2017 – *Bacharelado em Química*

Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP) Brasil.

Título da monografia: Eletro-oxidação de etanol e glicerol e a variação de pH local acompanhada *in situ* por um eletrodo rotatório de disco-anel de platina

Financiamento: USP-PUB

Supervisor: Hamilton Varela

08/2017-07/2019 – *Mestrado em Ciências (Físico-Química)*

Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP) Brasil.

Título da dissertação: Eletro-oxidação de metanol e glicose sobre superfícies nanoestruturadas de platina por corrosão catódica

Financiamento: CNPq/Proex.

Supervisor: Hamilton Varela

08/2019 – *Doutoramento em Ciências (Físico-Química)*

Universidade de São Paulo (IQSC/USP), São Carlos (SP), Brasil.

Título da tese: Estudo da reação de oxidação de etanol em um aço inoxidável rico em Ni em meio alcalino: efeito dos cátions e a resposta oscilatória.

Apêndice

Financiamento: CAPES/Proex.

Supervisor: Hamilton Varela

01/2020-12/2020 – Doutorado *snaduiche*

Université de Poitiers (IC2MP), Poitiers, França.

Tema: Uso de aço inoxidável como substrato para deposição de NiCo₂O₄ para reação de desprendimento de oxigênio.

Supervisor: Teko W. Napporn

Financiamento: CAPES-COFECUB.

Lista de Publicações

[2023] PB PERRONI, TVB FERRAZ, J ROUSSEAU, C CANAFF, H VARELA, TW NAPPORN. Stainless steel supported NiCo₂O₄ active layer for oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 453, p. 142295.

[2022] PB PERRONI, V DEL COLLE, G TREMILIOSI-FILHO, H VARELA. Electro-oxidation of methanol and glucose on preferentially oriented platinum surfaces: the role of oscillatory kinetics. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Budapest, v. 135 n. 3, p. 1335-1348.

[2020] V DEL COLLE, PB PERRONI, JM FELIU, G TREMILIOSI-FILHO, H VARELA. The role of surface sites on the oscillatory oxidation of methanol on stepped Pt [n (111)×(110)] electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 124, n. 20, p. 10993-11004.

[2017] A ZÜLKE, P PERRONI, EG MACHADO, H VARELA. Rrde studies of glycerol electro-oxidation: local pH variation and oscillatory dynamics. **ECS Transactions**, Philadelphia, v. 77, n. 11, p. 1643-1650.

6.2. Estágio em Poitiers, França – 01/2020-12/2020

Durante o ano de 2020 foi realizado o estágio sanduíche do doutorado no período de um ano na Universidade de Poitiers, França, sob a supervisão do professor Teko W. Napporn. Esta oportunidade proporcionou o contato e aprendizagem de novas técnicas e metodologias, ampliando a compreensão sobre processos eletroquímicos associados ao uso de eletrodos de aço inoxidável.

O principal projeto desenvolvido foi a eletrodeposição de NiCo_2O_4 , estrutura caracterizada por medidas de XPS, em dois diferentes aços inoxidáveis (AISI304 e 3016L) e o estudo da reação de desprendimento de oxigênio a partir deste material. Imagens de microscopia mostraram que o material obtido pela eletrodeposição apresenta estrutura de nanoflores de alta área superficial, o que leva a alta atividade para a reação. Comparando os dois substratos, foi identificado que a composição da liga tem efeito direto na atividade do catalisador na reação, onde o molibdênio, presente no AISI316L, melhora a atividade do catalisador. A contribuição do molibdênio foi comprovada via caracterização de DRX. O projeto rendeu uma publicação na revista *Electrochimica Acta*, que se encontra abaixo.

O projeto desenvolvido em Poitiers é complementado pelo trabalho apresentado na tese. Após estudar como tratar o eletrodo de aço inoxidável para a eletrodeposição, utilizando-o como substrato, o trabalho desenvolvido no grupo de eletroquímica de São Carlos vai além, utilizando a liga diretamente como catalisador, sem qualquer material depositado. Ambos os trabalhos abrem nova perspectiva no uso de um material relativamente barato e abundante para o estudo da produção de energia limpa.

Além das contribuições técnicas, o estágio contribuiu para o desenvolvimento pessoal a partir da possibilidade de colaborar em um ambiente internacional. Desta forma, reconhece-se que a estadia na França impactou positivamente na formação acadêmica e pessoal. Os conhecimentos e as habilidades desenvolvidas contribuíram para o desenvolvimento e o prosseguimento do doutoramento ao retornar ao Brasil.



Stainless steel supported NiCo₂O₄ active layer for oxygen evolution reaction

P.B. Perroni^{a,b}, T.V.B. Ferraz^b, J. Rousseau^a, C. Canaff^a, H. Varela^{b,*}, T.W. Napporn^{a,*}

^a Université de Poitiers, IC2MP UMR 7285 CNRS, Cedex 09, Poitiers 86073, France

^b São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, PO Box 780, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Stainless steel
Ni cobaltite
Electrodeposition
Water splitting
Oxygen evolution reaction, Alkaline medium

ABSTRACT

The energy demand from a clean, renewable and cheap source has been increasingly urgent. In this work, a simple two steps preparation method was used to obtain NiCo₂O₄. NiCo₂O₄ layer was electrodeposited and calcined on two different stainless-steel alloys AISI 304 and AISI 316 L. The samples were characterized with XRD and XPS, which confirmed the material to be NiCo₂O₄. In both substrates the results suggest that the catalysts obtained, have good activity for OER, with an overpotential at 10 mA cm⁻² of 360 and 340 mV for SS304 and SS316L respectively. However, the OER curve of the layer on SS316L achieves higher current density of 41.7 mA cm⁻² while that on SS304 is 29.7 mA cm⁻² at 1.7 V vs. RHE. The Tafel slope value shows better kinetics for the layer on SS304. From the EIS studies and the Nyquist plot the R_{CT} for SS304 is 15.07 Ω and for SS316L is 36.74 Ω. This can be explained by the higher conductivity of SS304 which promotes the fast growth of nano-flowers with bigger nanopetals during the electrodeposition. The high material density in the surface causes crinkles, as can be seen in SEM analysis. This default in catalysts' morphology leads to a discontinuity in electrons transfer through the layer and then a decrease in kinetics. Another hypothesis is the presence of Mo in SS316L, which has a synergistic effect with the other metals. In this latter case the stainless-steel composition would have a direct influence on the reaction kinetics.

1. Introduction

Energy conversion and storage is one of the main challenges of this century. The pollution generated by human activities is mainly due to the use of fossil fuels as energy sources. Renewable energy systems are required to considerably decrease the impacts of the utilization of such sources. In recent years, electrochemical systems such as fuel cells and water electrolysis appeared as an interesting solution for building sustainable world. [1–4] Various investigations are dedicated to the electrochemical production of hydrogen and then its conversion into energy and heat. The only product of hydrogen oxidation is water. Consequently it is considered as an excellent alternative to fossil fuels. [5–7] To date the main industrial process for producing hydrogen, is the hydrocarbons reforming which also leads to the formation of CO₂ as a by-product. [7] Electrochemical process such as water electrolysis is the clean way for producing H₂ and O₂ with a very high purity. [8–10]

The water electrolysis involves two different reactions: hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode (Eq. (1)) and oxygen evolution reaction (OER) at the anode (Eq. (2)). H₂ from water electrolysis can be

used in fuel cell for producing clean energy with high efficiency per unit of mass. [11,12] In acid medium, water electrolyzer operates with high overvoltage even if noble metal are used as electrocatalysts. Indeed Ru, Ir or bimetallic (Ru-Ir) oxides are proposed as anode materials. It is well known that Ru oxides associated with Ir oxides exhibit good performance. [13] Noble metals are known to be highly active for water electrolysis, but their high costs make them impracticable to industry leading to a limitation in PEM water electrolyzer commercialization. Therefore, operating in alkaline medium become an ideal way to use transition metal electrocatalysts. The reactions which occur in alkaline are the following:



At the anode, the OER requires high over potentials to occur and very active electrocatalysts are needed. [14,15] In addition, the use of economically viable materials is essential. Among the possibilities, transition metal oxides (TMOs) are suitable candidates because they are

* Corresponding authors.

E-mail addresses: hamiltonvarela@usp.br (H. Varela), teko.napporn@univ-poitiers.fr (T.W. Napporn).

abundant and low-cost materials. In alkaline medium, their electrocatalytic activity towards oxygen evolution reaction (OER) allows them to be effective catalysts. [16,17] It has been reported the use of cobalt oxides (cobaltite) and their composites with reduced graphene oxide as electrocatalyst for OER. [18] The transition $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ promotes the activation of the oxygen evolution process. The enhancement of the activity is also due to the oxygen vacancies in the oxide structure. [19] Furthermore, it is reported that Co cations coordinated by Co-oxides, oxo and hydroxo species (CoOOH) are thermodynamically stables and the main active site to promote of OER. [20–22] However, this is not easy to control, due to the fact that the layer is formed *in situ* during OER. Actually the active species are kinetically accessible hydrated oxide layers ($\text{CoO}_x(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_z$), which interfere in the activity of the catalyst. [20] The replacement of Co by another transition metal like Ni, Mn or even Mo to obtain bimetallic oxides, leads to an enhancement in the activity for OER and HER. [23,24] Specific surface of such materials was increased by using porous structure. It was demonstrated excellent activity for the spinel structure NiCo_2O_4 in a core shell nanowire, being the core nanowire and the shell nanoflakes, with high current and lower onset due to its high surface active area. [25] The species dispersion offered by doping Ni in Co_3O_4 , promotes the activity of NiCo_2O_4 compared to that of Co_3O_4 .

Once the catalyst is elaborated, the preparation of the catalytic layer, especially on the anode side, is a crucial step for the implementation of an electrolyzer in general. Two approaches are considered: the first one consists in depositing the catalysts directly of the membrane called the catalyst coated membrane (CCM) and the second one is the deposition of catalyst on the substrate named the catalyst coated substrate (CCS). [26, 27] The latter is useful for both alkaline and anion exchange membrane electrolyzers.

Stainless steel (SS) can be a good candidate as substrate since it is possible to have a dense and porous structures. Stainless steel (SS) is a metallic iron alloy resistant to corrosion but with low catalytic activity for organic molecules oxidation or even for water electrolysis. [28,29]

In the present work, the direct electrochemical growth of nickel cobaltite (NiCo_2O_4) precursor was performed on two different stainless steels (AISI 304 and AISI 316 L). The obtained catalytic layer was characterized physico-chemically by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Scanning Electron Microscopy equipped with a Field Emission Gun (SEM-FEG) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrocatalytic activity of the synthesized materials is evaluated through the oxygen evolution reaction.

2. Methodology

All the aqueous solutions were prepared with Ultra Pure Milli-Q Millipore water (18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ at 20 °C). KOH (Sigma Aldrich) pellets were used to prepared the electrolytic solution for performing electrochemical characterization of the Ni cobaltite coated SS.

Two references electrodes such as Saturated Calomel Electrode (SCE) and Mercury-Mercuric oxide (Hg/HgO) were considered in this work. However, on the figures potentials are expressed *versus* Reversible Hydrogen Electrode (RHE). Nernst equation was used to express all the potential against the reversible hydrogen electrode (RHE).

The electrochemical measurements were performed with a Potentiostat device (Autolab, PGSTAT 302 N) connected to a Teflon three-electrode cell. The potentiostat is monitored by the software Nova 2.1.

2.1. Electrodeposition of NiCo_2O_4 layer on stainless steel substrates

Two different stainless steels (SS) AISI 304 and AISI 316 L disk (10 mm dia.) from Alfa Aesar were used as substrate for electrodepositing the catalytic NiCo_2O_4 layer. The elaboration of NiCo_2O_4 layer is inspired by the work done by Qian et al. [30].

Before the electrodeposition step, the stainless-steel disk was polished on silica sandpaper whose granulometry followed the order: 320,

800, 2400, finishing with Al_2O_3 1 μm , to obtain "mirrored surface". Afterwards, it was cleaned in acetone (VWR chemical) put in an ultrasonic bath and then treated with a solution of HNO_3 (VWR Chemical) 30% for 5 min. Afterwards, it is rinsed in ultrapure water in an ultrasonic bath. The cleaned disk was inserted in its support and mounted in the electrochemical cell which contains a solution of 0.02 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 98% (Carlo Erba) and 0.01 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 99.99% (Aldrich). The SS disk was used as working electrode. During the electrodeposition, the stainless steel was used as working electrode and a potential of -0.85 V vs. SCE was applied for 1 h and the resulting green layer on the SS substrate was rinsed with ultrapure water and then dried at 60 °C for 1 h. For this experiment, SCE served as reference electrode and the nickel plate (Alfa Aesar) as a counter electrode. After calcination in air at 300 °C for 2 h with a ramping rate of 2 °C min^{-1} , a black layer of catalyst was obtained on the SS substrate.

2.2. Characterization of NiCo_2O_4

Different characterizations methods were used. The surface morphology was examined with SEM-FEG by a JSM-7900F JEOL ultra-high resolution field emission scanning electron microscopy at an accelerating voltage of 5 kV.

The crystal structure of each sample was examined by powder X-ray diffraction (XRD). Diffraction patterns were recorded with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer using $\text{Co K}\alpha$ X-ray ($\lambda = 0.1789\text{ nm}$). They were recorded by continuous scanning in the 2θ range of 15–100° with an angular step of 0.02°.

Oxidation states and chemical composition were obtained through XPS analysis. XPS experiments were carried out with a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer using a monochromatic $\text{Al K}\alpha$ excitation source (10 mA, 15 kV) and a non-monochromatic $\text{Mg K}\alpha$ source to analyze the chemical composition of the investigated materials. The charge neutralizer system was used for data acquisition. Instrument base pressure was $9 \times 10^{-8}\text{ Pa}$. High-resolution spectra were recorded using an analysis area of 300 x 700 mm and a 40 eV pass energy. This pass energy corresponds to a 0.55 eV FWHM of the $\text{Ag } 3d_{5/2}$ line. Data were recorded using 0.1 eV steps. Binding energies were calibrated using that of C 1 s of saturated carbon (C–C, C–H) at 284.8 eV The data were processed using CasaXPS software (version 2.3.17) and assuming Gaussian–Lorentzian profiles for all photoemission peaks. For the quantitative analysis, the following binding energies regions were recorded: C 1 s, O 1 s, Ni 2p, and Co 2p. The binding energies of the target elements (Ni 2p and Co 2p) were determined at a pass energy of 20 eV The resolution was 0.4 eV

2.3. Electrochemical measurements of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS304}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS316L}$

A home design three-electrode cell was used in the process. The working electrode was set in the bottom of the cell to facilitate the removal of bubbles that will be released during the oxygen evolution reaction. The NiCo_2O_4 coated SS304 or SS316L substrates was used as the working electrode, a nickel plate (from Alfa Aesar) as the counter electrode and Hg/HgO (RE-61AP Reference electrode, ALS Co., Ltd) as the reference electrode. As mentioned above, the potential will be expressed with respect to the Reversible Hydrogen Electrode (RHE).

The activation of NiCo_2O_4 was made by 50 consecutive cyclic voltammetry (CV) scans between 0.9 and 1.6 V vs. RHE in 1 M of KOH in a scan rate of 20 mV s^{-1} . A linear scan voltammogram was recorded between 1.2 and 1.8 V vs. RHE at a scan rate of 5 mV s^{-1} . To calculate ohmic (iR) drop, Electrochemical Impedance Spectroscopy was performed at 1.5 V vs. RHE between 100 kHz and 10 mHz with an amplitude of 10 mV. The value obtained was used to correct the OER curves by iR drop. The overpotential (η) was calculated by the difference of onset potential and the standard water oxidation potential (1.23 V vs. RHE). To compare the kinetic between the two substrates, the Tafel slope was determined by plotting the curve of η in function of $\log(j)$ only for the

oxygen evolution reaction region. The OER stability test was performed by applying a current density of 10 mA cm^{-2} for 24 h.

The double-layer capacitance (C_{dl}) was assessed from by CVs in the capacitive region (0.875 to 1.025 V) at scan rates varying from 5 to 200 mV s^{-1} . The relative roughness factor (R_f) was estimated from the ratio of C_{dl} to $60 \mu\text{F cm}^{-2}$, value used for an ideal planar oxide surface [31].

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of NiCo_2O_4

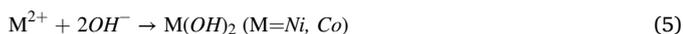
The NiCo_2O_4 was synthesized via electrochemical deposition on stainless steel followed by calcination in air. Firstly, the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ is reduced when -0.85 V vs. SCE is applied to the working electrode producing nitrite and hydroxyl, as is written in the reaction 3.



Then the nitrite species are reduced to ammonium as follow:



The formation of hydroxyl increases the pH of the interface and reduces the solubility of anodic species, which favors the formation of the green deposited layer which is a mixture of two hydroxides $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$: [32]



In the literature, detailed investigations were carried out on this green deposited layer [32,33]. The authors have shown that it is a mixture of layered double hydroxide of Ni and Co.

After this, the supported deposited layer is calcined to form NiCo_2O_4 by the reaction below (Eq. (6)): [32,34]



The composition, the crystallite structure and the lattice parameter of the calcined layer were assessed by X-ray diffraction (XRD) analysis. Fig. 1a shows the XRD patterns of the deposited layer with SS304 as

substrate. The peaks 19, 31.2, 36.7, 44.6, 59.1 and 64.9° correspond to the planes (111), (220), (311), (400), (511) and (440) of a cubic NiCo_2O_4 phase (PDF Card No. 73–1702). The peaks 43.7, 50.8, 74.5, 90.5 and 96° come from the stainless-steel substrate, more specifically to Fe-Ni alloy (PDF Card No. 47–1405). In the case of NiCo_2O_4 layer on SS316L substrate, some differences are observed in the diffractogram (Fig. 1b), such as the number of peaks and also the appearance of the peak corresponding to CoMo_3 at 79.70° (PDF Card No. 65–5313). At that substrate, NiCo_2O_4 is grown as a cubic system in the phases (111), (311), (222), (400), (511), (440) and (642), and peak positions 19, 36.8, 38.4, 44.6, 59.3, 65 and 90.5° , according to PDF Card No. 73–1702. The other peaks are related to Fe-Ni from the stainless-steel (PDF Card No. 18–646). The crystallite size of the catalyst for the two samples were calculated from the main peak by using Debye Scherer's formula [35] and it was found to be 34.3 and 30 nm, for SS304 and SS316L respectively.

The morphology of the materials was investigated by scanning electron microscopy (SEM) equipped with a field emission gun (FEG), and it is presented in the Fig 2. On both SS304 and SS316L substrates, the deposited material layer appears as nanoflowers structure, constructed from many crinkly nanosheets (insets Fig 2) at the stainless-steel surface. This structure is observed in other published works. [30, 36,37] The insets in Fig 2 show an intercrossed structure that improves the charge transfer in the interface, due to the facilitated path along the sheet, and beyond that, it is expected large surface area. It is known that many parameters influence the material morphology, such as the deposition technic, the substrate composition, and the deposition rate. Lower conductivity leads to slower deposition rate, because the release of ions would be slow, leading to smaller petals in the nanoflowers. The main difference between SS304 and SS316L is the presence of molybdenum and higher concentration of nickel in the latter, which could explain the higher electrical SS304 conductivity than SS316L. [28,29] The cracker observed on the deposited layer, as seen in the first image from Fig. 2a, can be explained for the faster deposition on SS304 as confirmed by the deposition curve in the Supporting Materials (Fig. S5).

The SEM images confirm the small decrease in crystallite size from SS304 to SS316L. As SS304 has higher conductivity than SS316L, the layer grows with larger petals.

In order to assess the surface chemical composition and the oxidation state of the elements which compose the black NiCo_2O_4 deposited layer, XPS measurements were performed. Elemental surface information determined from XPS measurements, are shown in Fig. 3. The spectra show the presence of Ni, Co and O in the percentage 13.9, 27.3 and 53.1%, respectively, for SS304 and 11.1, 25.4 and 51.9% for SS316L, suggesting the NiCo_2O_4 on both substrates. The high-resolution spectrum region of Ni 2p and Co 2p are in the Fig 3. The two signals at 855.1 and 872.8 eV are observed in Ni spectrum, related to $\text{Ni} 2\text{p}_{3/2}$ and $\text{Ni} 2\text{p}_{1/2}$, respectively. The decomposition curves permit to identify the Ni^{2+} (ca. 854.0 eV) and Ni^{3+} (ca. 855.0 and 874.0 eV) species. Both photopeaks are followed by a satellite peak with high relative intensity (ratio of 1.1 with the main peak). According to Abidat et al. [38], the satellite observation is in agreement with NiO and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ materials and this satellite structure is associated with $2\text{p}^5 3\text{d}^8$ final state. From a XPS nickel (oxy)hydroxide spectra, Tavares et al. [39] showed the changes in the ratio between the main peak and the satellites. They also observed that the changes on its intensity are due to the presence of Ni^{3+} . According to these authors, the ratio 1.1 obtained in our material corresponds to NiO. The high-resolution spectrum of Co2p region for the material is in Fig 3(c) and (d). The signals at 779.65 and 794.85 eV correspond to $\text{Co} 2\text{p}_{3/2}$ and $\text{Co} 2\text{p}_{1/2}$, respectively. As above, the Co is presented as mixed Co^{2+} (ca. 779.0 eV) and Co^{3+} (ca. 781.0 eV). The spectra of Co 2p and Ni 2p are in agreement with the previously reported for NiCo_2O_4 . [30,40–42] The samples mapping with EDS on the FEG-SEM images confirmed the expected compositions of the deposition layers and further the ratio Ni/Co about 0.5 at different parts of samples (Figures S1–4, and Table S1–4).

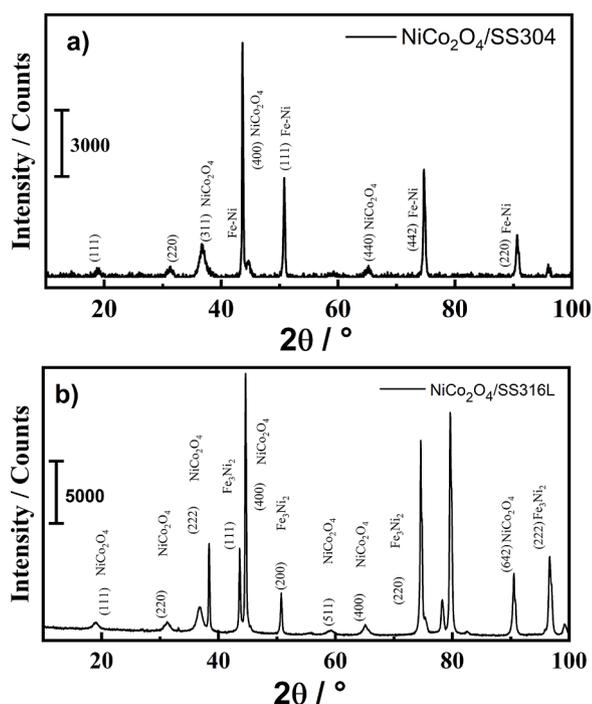


Fig. 1. XRD pattern of the NiCo_2O_4 grown at a) SS304 and b) SS316L. The referred databases are PDF Card No. 73–1702, 18–646 and 3–864.

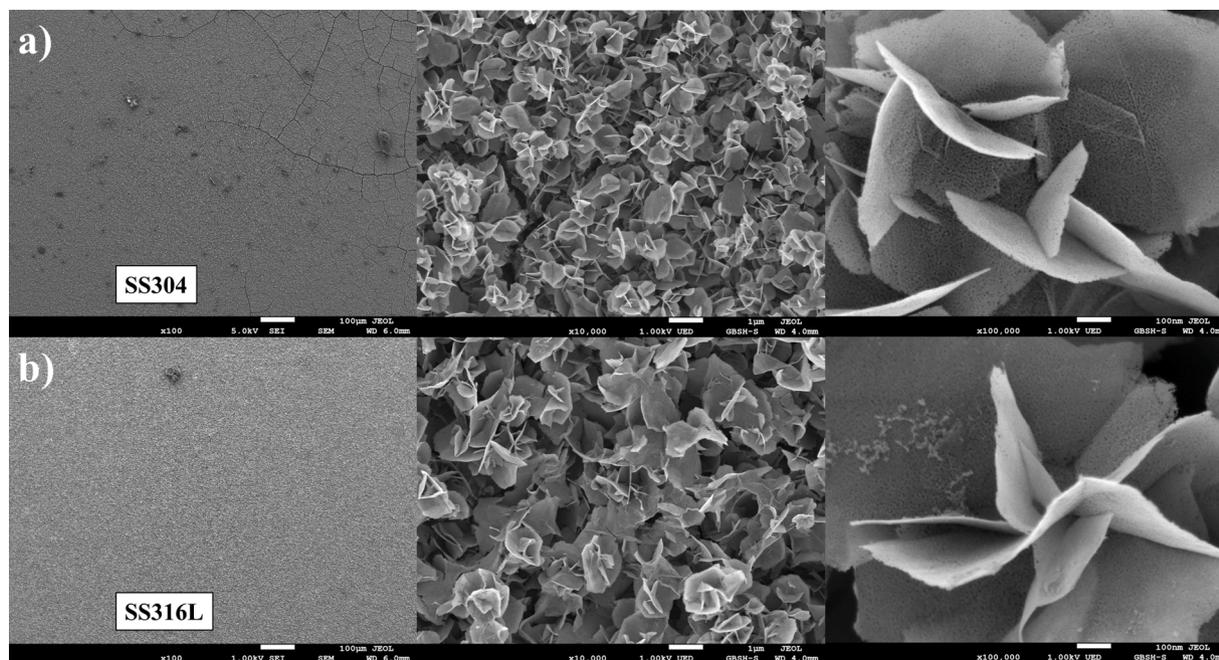


Fig. 2. SEM images for NiCo_2O_4 grown on the surface of a) SS304 and b) SS316L at different magnifications: x100, x10,000 and x100,000.

3.2. Electrochemical characterization and oxygen evolution reaction (OER)

The cyclic voltammograms of the deposited NiCo_2O_4 layer on the two SS substrates were shown in Fig. 4. During the positive scan two peaks were observed at 1.26 and 1.46 V vs RHE, with the SS304 support. In the case of SS316L the second peak is shifted to 1.42 V vs. RHE. During the negative scan it is also observed the corresponding reduction peaks positions which were observed at 1.40 and 1.21 V vs. RHE for the support SS304 and at 1.41 and 1.25 V vs. RHE for the SS316L substrate. The first redox peak, is due to the couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ and the second one to the transition $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$. This last transition is very sensitive to the presence of Ni due to the faradic process M-O/M-O-OH as reported. The formation of Co^{IV} active site is very important for OER. According to Abidat et al. [38] the transition $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ has a direct effect on the electrocatalytic activity toward the oxygen evolution reaction. Studies showed the influence of Ni content on cobaltite electrochemical behavior and has permitted to observe that the presence of Ni changes the environmental chemistry of Co and the peaks positions. [38,43–45] They assumed that a thin film of oxyhydroxide with different Ni concentration is formed on the surface during the electrochemical deposition. Therefore, the presence of Ni affects the Co^{III} to Co^{IV} transition, which is the most important active site for OER, making it more electrophilic. Furthermore, the CV profiles of the deposited layers on the two substrates are similar to that obtained by Abidat et al. [38] for $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{O}_4$ prepared by replication method of 3D template as KIT 6.

During the cyclic voltammetry study, the first cycle was performed followed by 50 activation cycles. In Fig 4 both the first and the 50th cycles from both substrates are reported. No difference is observed between the two cycles. This behavior shows the good stability of the deposited Ni cobaltite layer on stainless steel. It is also observed that the current densities involved with SS304 substrate are higher than that obtained with SS316L support.

The electrocatalytic activity depends on the electrochemically active surface area (ECSA) and one technique to probe it involves the determination of the non-Faradaic current from the double layer, called double-layer capacitance (C_{dl}). [36,46] To assess the C_{dl} , CVs are performed in the capacitive region (non-Faradaic current region) with different scan rates, as represented in Fig 5. From that, it is plotted the

difference between the anodic and cathodic current densities ($j_{\text{a}}-j_{\text{c}}$) versus the scan rate, as represented in Fig. 5c), and from the slope, the C_{dl} is assessed. The calculated C_{dl} for $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS304}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS316L}$ are 42.16 and 34.20 mF cm^{-2} respectively with the corresponding roughness factor (R_f) of 703 and 570. From these values, it is expected the $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS304}$ electrode be more active for OER, since its electrochemically active surface area is higher.

To determine the charge transfer resistance (R_{ct}) of the electrodes, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed. As shown in the Nyquist plot (Fig 6), the diameter from the semicircle of the SS304 is smaller than for 316 L, which means that its charge transfer resistance is lower (Table 1). The R_{ct} was found to be 15.07 $\Omega \text{ cm}^2$ for SS304 and 36.74 $\Omega \text{ cm}^2$ for SS316L while the solution resistance (R_s) is 3.22 and 2.40 $\Omega \text{ cm}^2$, respectively.

The two electrodes were polarized in KOH 1 mol L^{-1} to evaluate the oxygen evolution reaction (Fig. 7) and the active electrochemical surface area (ECSA) assessed from the roughness factor is used to express the current density. [46] A small peak between 1.32 and 1.45 V vs. RHE, assigned to be Co^{3+} oxidation to Co^{4+} , the most active specie to water oxidation according to Mahala and Basu. [47] Contrary to what we expected from the roughness factor (and also EIS), the most active surface seems to be that with the SS316L, since the current density reached is 12 mA cm^{-2} higher than that observed on SS304 substrate at potential 1.7 V vs RHE. To compare activity in oxygen evolution reaction, the potential at 10 mA cm^{-2} is commonly used. This current density corresponds to the value expected for a 10% of a solar water-splitting device efficiency, to compare the activity between materials. [4,16,48,49] For the layer of Ni cobaltite deposited on SS316L the current density of 10 mA cm^{-2} is achieved at 1.57 V vs. RHE, while it is 1.59 V vs. RHE when the substrate is the SS304.

Another important parameter is the Tafel slope which is related to the kinetic of the reaction and the reaction rate by the Eq. (7), where η is the overpotential, j is the current density and a and b are constants. The parameter b (Tafel slope) is related to the charge transfer coefficient, α , by the Eq. (8). [50–52] In the case of SS304 (Fig. 8) more than one process are identified ($b_1 = 62$ and $b_2 = 104 \text{ mV dec}^{-1}$), while in the SS316L only one process is observed ($b = 49 \text{ mV dec}^{-1}$). There are many explanations for that change in Tafel slope in the same material, such as the morphology and thickness of the catalytic layer, the coverage,

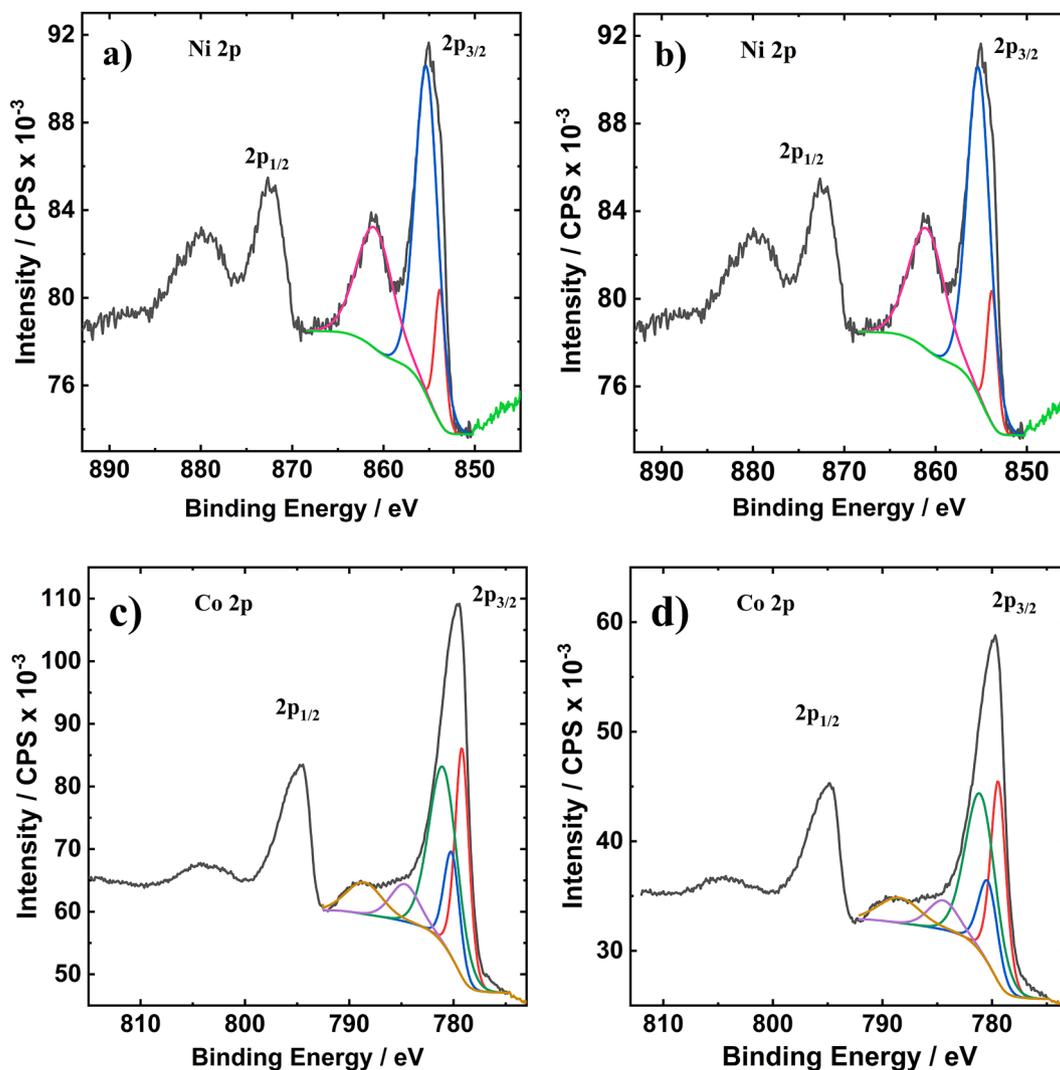


Fig. 3. High resolution XPS spectra of (a) Ni 2p and (c) Co 2p (sample $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS304}$) and (b) Ni 2p and (d) Co2p (sample $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{SS316L}$).

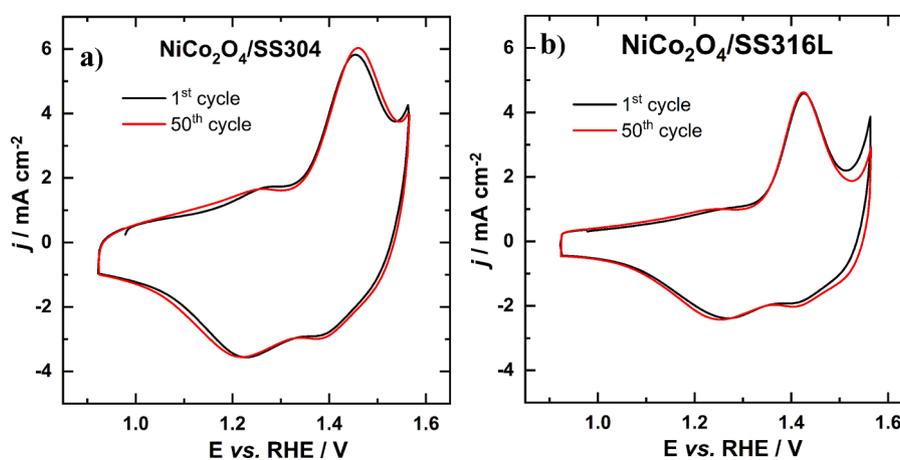


Fig. 4. Voltammograms of NiCo_2O_4 layer grown on (a) SS304 and (b) SS316L in KOH 1 mol L^{-1} saturated with N_2 and recorded at 20 mV s^{-1} and at 20°C : First (black) and the 50th (Red) cycles.

intermediates, etc.... [51] By Eq. (8) it is expected that smaller value of b leads to greater value of α and then the reaction kinetics.

$$\eta = a + b \log j \quad (7)$$

$$b = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \quad (8)$$

Despite compositional and/or structural variations, most transition metal-based oxides present either the chemical formation of O radicals

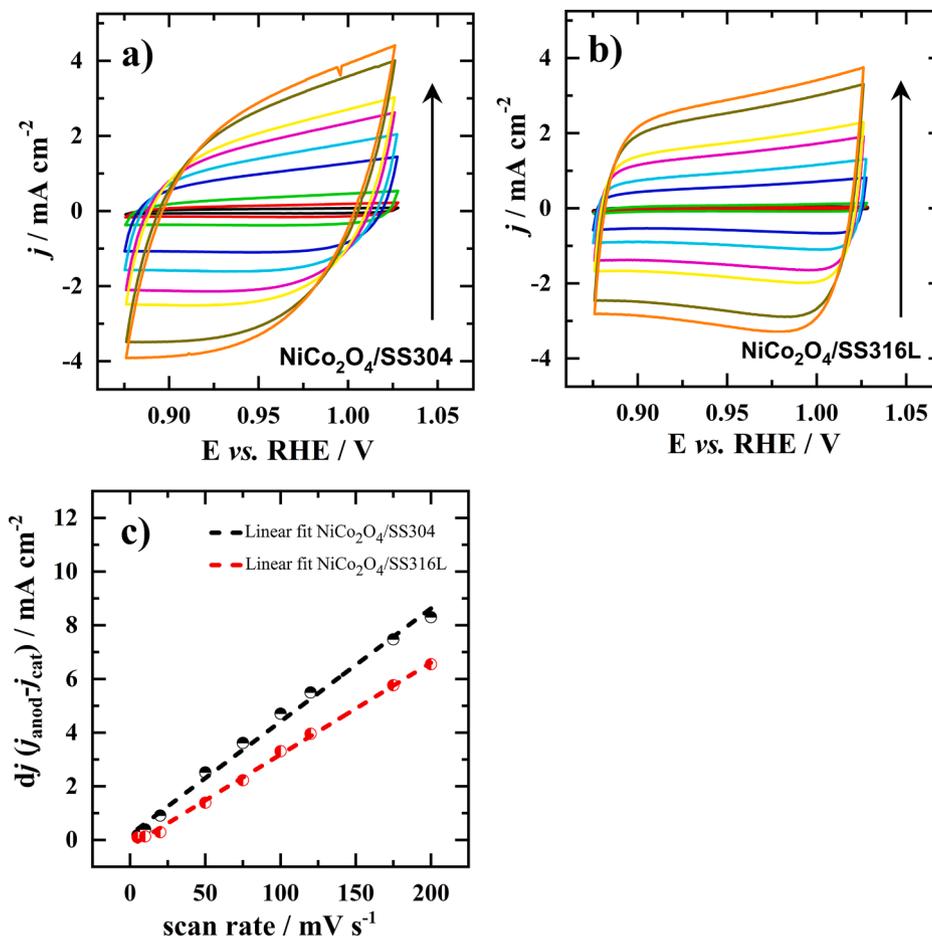


Fig. 5. Voltammograms of (a) NiCo₂O₄/SS304 and (b) NiCo₂O₄/SS316L in KOH 1 mol L⁻¹ recorded in non-faradaic region at different scan rates from 5 mV s⁻¹ to 200 mV s⁻¹ and at 20 °C. (c) Difference of anodic and cathodic current densities as a function of the scan rate.

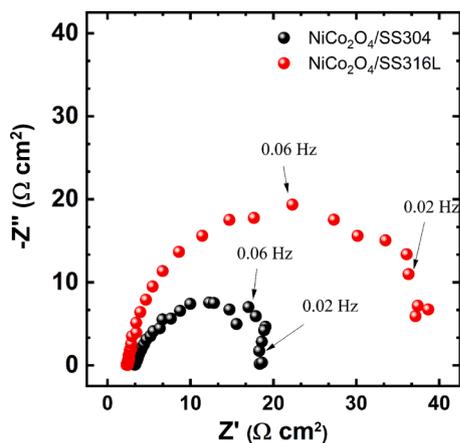


Fig. 6. Electrochemical impedance spectra: Nyquist plot of NiCo₂O₄ on SS304 (in black) and on SS316L (in red) recorded at 20 °C in KOH 1 mol L⁻¹ at 1.5 V vs. RHE with an amplitude of 10 mV.

(theoretical Tafel slope – 120 mV/dec) or the electrochemical O—O coupling (theoretical Tafel slope – 15 mV/dec) as the rate-determining step (rds) of the overall catalytic process when they are applied as anode material for the water oxidation reaction. [53,54] In the case of the two samples considered in this study, the pointed differences in their respective kinetic profiles can be unequivocally attributed – based on our experimental data and on numerous reports in literature for analogous systems – to the presence/absence of Molybdenum ions, alongside

the Ni, Co and Fe catalytic sites, on the electroactive surface of the electrode.

In short, the Mo species (originated from the 316 L stainless steel substrate and inserted in the NiCo₂O₄ structure during the preparation process) can act as electronic modulators for the valence of the neighboring metal ions - stabilizing at lower overpotentials the high oxidation states needed for the OER to take place - resulting in comparatively smaller Tafel slope values for the Mo-rich sample since the energetic barrier associated with the rds is significantly reduced in this case [55].

Additionally, it is well-described in literature that catalysts as NiCo₂O₄ invariably suffer superficial reconstruction during the OER in order to form more thermodynamically stable phases, which are distinct from the initial cubic spinel structure [56]. Such changes in the chemical identity of the catalytic active surface with the applied potential, explain the presence of the two distinct Tafel regions observed for the material prepared over the 304 stainless steel substrate. For a highly oxidized surface, the rds expected is to be the aforementioned O—O coupling, but rather the formation of O radicals from the discharge of the hydroxide ions at the electrode/solution interface.

On the other hand, the reason why the NiCo₂O₄/SS316L catalyst displays only one Tafel region can also be traced back to the presence of Molybdenum species on its composition. Basically, the Mo ions are known to be easily lixiviated/redeposited at the electrode surface even at lower potentials, leading to an earlier formation of the most thermodynamically stable catalytic phase through the amorphization of the oxide structure during the water oxidation process. Consequently, keeping the same rds over the entire potential window could be considered [57].

To assess the intrinsic activity, the turnover frequency (TOF) was

Table 1

Charge transfer and solution resistance, overpotential at 10 mA cm⁻², onset reaction, double layer capacitance and roughness factor for NiCo₂O₄ growth at stainless steel AISI316L and AISI304.

Stainless Steel	R _S (Ω cm ²)	R _{CT} (Ω cm ²)	Overpotential (η@10 mA cm ⁻²) / mV	Onset (V)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	TOF (η = 350 mV) (s ⁻¹)	C _{dl} (mF cm ⁻²)	Rf
304	3.22	15.07	360	1.50	b1 = 62 b2 = 104	0.077	42.16	703
316L	2.40	36.74	340	1.50	49	0.083	34.20	570

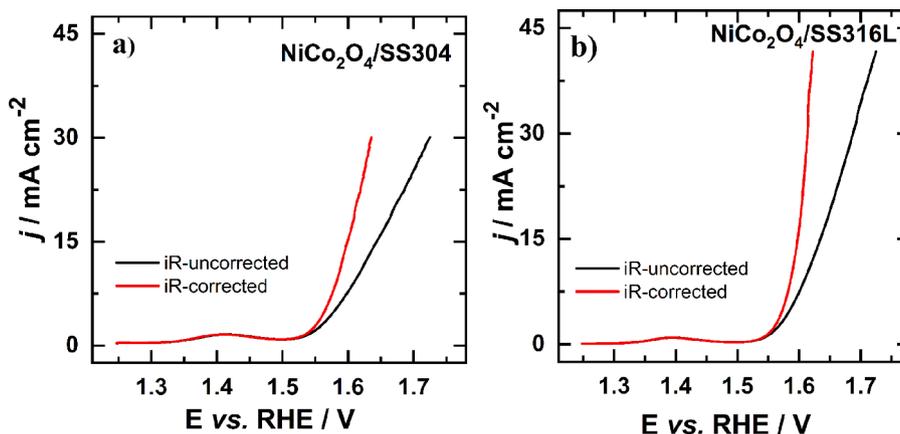


Fig. 7. Polarization curves of (a) NiCo₂O₄/SS304 and (b) NiCo₂O₄/SS316L electrodes in KOH 1 mol L⁻¹ recorded at 5 mV s⁻¹ and at 20 °C. Uncorrected iR curves (black lines) and corrected iR curves (red lines).

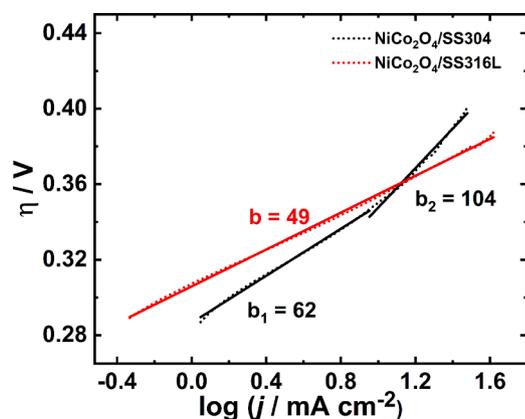


Fig. 8. Tafel plot obtained from oxygen evolution reaction curves. The overpotential was calculated from water potential oxidation of 1.23 V vs. RHE.

calculated and the current density converted to ECSA (electrochemical surface area). The TOF determines the ratio of product formed/consumed per unit time and the amount of catalyst used. [58–61] The most commonly used equation is:

$$\text{TOF} = \frac{j \cdot N_A}{(F \cdot n \cdot \Gamma)} \quad (9)$$

where j is the current density, N_A Avogadro number, F the Faraday constant, n the number of electrons transferred (4 electrons for OER) and Γ the surface concentration or exact number of active sites. The surface concentration was calculated via integration of the redox peak area, right before the oxygen evolution onset in Fig. 7, where the Ni(OH)₂ is converted to NiOOH [62]. In this method we assume that only the metal species that oxidize before OER participates to the reaction. The TOF was then calculated at various potentials at OER region and it is represented in supplementary materials, Fig S6. At $\eta = 350$ mV $\text{TOF}_{\text{SS304}} = 0.077$ s⁻¹ while $\text{TOF}_{\text{SS316L}} = 0.083$ s⁻¹ and as the overpotential gets

more positive, the difference between the substrates becomes higher: at $\eta = 500$ mV the $\text{TOF}_{\text{SS304}} = 0.44$ s⁻¹ and $\text{TOF}_{\text{SS316L}} = 0.80$ s⁻¹.

The ECSA was calculated to estimate the contribution of the total area [46]. The roughness factor, determined by the double-layer capacitance, was used for assessing the electrochemical surface area. This surface value is used in the Figure S7 to express the LSV. The current density achieved at $\eta = 360$ mV for SS316L is 0.03 mA cm⁻²_{ECSA} while for SS304 the value is 0.02 mA cm⁻²_{ECSA}. The resulting LSV curves corrected by the ECSA, presented in Fig. S7, show that the SS316L achieves higher current densities at lower potentials and corroborates with TOF results which suggest the SS316L material is with higher intrinsic activity for OER.

The long-term stability test was performed on the two electrodes under galvanostatic conditions (Fig. 9) by applying the current density of 10 mA cm⁻² for 24 h. This long-term operation of the electrode permits to evaluate the stability of the electrocatalysts. [19] It is shown that for SS304 the potential starts at 1.60 V and after the 24 h, remains at

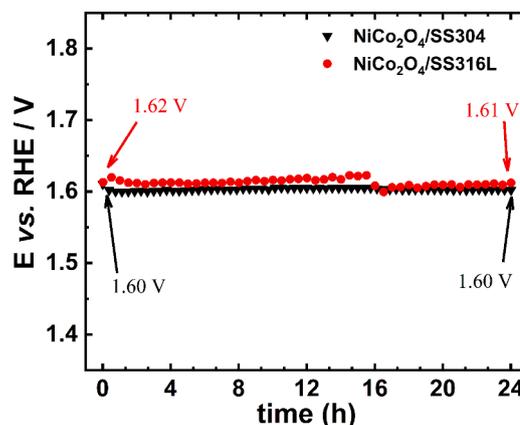


Fig. 9. Long-term stability by chronopotentiometry at 10 mA cm⁻² during 24 h for NiCo₂O₄/SS304 (in black) and NiCo₂O₄/SS316L (in red) in KOH 1 mol L⁻¹ and at 20 °C.

1.60 V. For SS316L, it starts at 1.62 V and after 14 h decreases to 1.60 V and remains at that potential until the end. Although the SS316L presents some changes in potential, both the two substrates have presented good stability for oxygen evolution during a long time.

Although the first electrochemical results suggest that the NiCo₂O₄ grown at SS304 would be a better catalyst for OER, due the roughness factor and impedance results, the substrate SS316L appears to have higher reaction kinetics. Furthermore, despite the same deposition method for the two substrates, the SEM images show that the deposition rate may be different between them. As discussed earlier, the fact that the SS316L composition includes Mo and higher Ni concentration, the charge transfer resistance should be higher than that of SS304. This is in agreement with the EIS results. However, this observation does not explain the fact that the OER appears to be favored at SS316L substrate compared to SS304 one. A possible explanation is that the good conductivity from uniform deposition at SS316L surface, according to Fig. 2 (b), compensates the higher resistance from the substrate. Furthermore, the SS316L crystallite size is smaller than that of SS304 substrate.

Another important kinetic indicator in electrocatalysis is the exchange current density, which can be related to the charge transfer resistance by the equation: [63,64]

$$R_{CT} = \frac{RT}{nFj_0} \quad (10)$$

where R_{CT} is the charge transfer resistance, R is the universal gas constant, T the temperature, n the number of electrons involved, F the Faraday constant and i_0 the exchange current. So, by the equation (10) as higher the j_0 , lower would be the R_{CT} . The exchange current density, which comes from Butler-Volmer's equation, can be calculated from Tafel slope: [63]

$$j_0 = \frac{b_a}{2.3 R_{CT}} \quad (11)$$

From the equation (11), the exchange current density would be 1.78 mA cm⁻² for SS304 and 0.58 mA cm⁻² for SS316L.

Another possible explanation is related to the stainless-steel composition. The advantage of using SS as substrate is due to different elements in the alloy and some of them can contribute to the reaction. It is widely studied that impurities, such as Fe, increase the activity of Ni and Co-based catalysts, although it is not yet fully understood how Fe participates in the reaction. [65–68] Burke and co-workers reported that when Fe is used with Co and Ni catalysts, the activity for OER increased in at least three-orders-of-magnitude and it maintains electrical conductivity at low overpotentials [22]. As well as Fe, the Mo, which is present in SS316L, can promote an increase in the catalytic activity by the efficiency of electron transfer and making Co more electrophilic with high OH⁻ affinity. [69–72] Also, the combination of the tri-elements Ni-Fe-Mo is reported to be a good OER catalyst which exhibits a synergetic effect of the three metals, and facilitates electron transfer at the interface electrode-electrolyte. [73,74]. Even though both Fe and Mo do not appear in our XPS analyses, both are present in XRD diffractogram and may have electronic effect on the catalyst deposited. The presence of Fe and Mo in the composition of SS316L substrate, can also explain the high higher activity for OER than SS304.

4. Conclusions

In the present work we used a facile electrochemical method to deposit NiCo₂O₄ on a stainless-steel surface. XPS analysis confirmed the composition expected for the layers obtained on the two substrates AISI304 and AISI316L. According to SEM images, high surface area nanoflowers like structures are observed after calcination. In addition to cubic NiCo₂O₄ detected by XRD analysis, the substrate is also in evidence bringing Mo as a different element in SS316L. In the two cases it very stable material was obtained since it permitted to produce oxygen

for at least 24 h at 10 mA cm⁻² with negligible difference in potential. Although both materials showed good performance for the oxygen evolution reaction, the SS316L appears to be a better substrate, as suggested by the current density achieved, which was higher for 316 L (12 mA cm⁻² at 1.7 V vs. RHE), with a Tafel slope of 49 mV dec⁻¹. However, two Tafel slopes were observed for 304, 62 and 104 mV dec⁻¹. A likely explanation is the Mo present in SS316L, which improves electron transfer efficiency and then increasing the activity of the catalyst. The results suggest that alloy composition of stainless steel used as substrate plays a role in the electrocatalytic activity and must be further explored.

CRedit authorship contribution statement

P.B. Perroni: Investigation, Conceptualization, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **T.V.B. Ferraz:** Data curation. **J. Rousseau:** Validation. **C. Canaff:** Formal analysis. **H. Varela:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision. **T. W. Napporn:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

P.B.P acknowledges Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support (Grant Nos. 88887.372103/2019–00 and 88887.463441/2019–00. HV acknowledges the support of the RCGI – Research centre for Gas Innovation, hosted by the University of São Paulo (USP) and sponsored by FAPESP – São Paulo Research Foundation (#2020/15230–5) and Shell Brasil, and the strategic importance of the support given by ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation/HV also acknowledges the financial support of FAPESP (#2019/22183–6) and of Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, #306060/2017–5). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. TWN acknowledges COFECUB project 914/18, the “European Union (ERDF),” the “Region Nouvelle-Aquitaine” for their supports.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.electacta.2023.142295.

References

- [1] Y. Dou, T. Liao, Z. Ma, D. Tian, Q. Liu, F. Xiao, Z. Sun, J. Ho Kim, S. Xue Dou, Graphene-like holey Co₃O₄ nanosheets as a highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction, *Nano Energy* 30 (2016) 267–275, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.020>.
- [2] Z.L. Wang, D. Xu, J.J. Xu, X.B. Zhang, Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7746–7786, <https://doi.org/10.1039/c3cs60248f>.
- [3] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: from nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy* 29 (2016) 83–110, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.032>.
- [4] K. Qu, Y. Zheng, S. Dai, S.Z. Qiao, Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution, *Nano Energy* 19 (2016) 373–381, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.027>.
- [5] S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J.H. Pijpers, D. G. Nocera, Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts, *Science* 334 (2011) 645–648, <https://doi.org/10.1126/science.1209816>.

- [6] A.L. Goff, V. Artero, B. Jusselme, P.D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake, *Science* 326 (2009) 1384–1387, <https://doi.org/10.1126/science.1179773>.
- [7] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–8, <https://doi.org/10.1038/ncomms11741>.
- [8] F. Vitse, M. Cooper, G.G. Botte, On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production, *J. Power Sources* 142 (2005) 18–26, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.043>.
- [9] J.M. Sedlak, J.F. Austin, A.B. LaConti, Hydrogen recovery and purification using the solid polymer electrolyte electrolysis cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 6 (1981) 45–51.
- [10] J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Chin. J. Catal.* 39 (2018) 390–394, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- [11] S. Cobo, J. Heidkamp, P.A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jusselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water, *Nat. Mater.* 11 (2012) 802–807, <https://doi.org/10.1038/nmat3385>.
- [12] H. Zhou, F. Yu, Q. Zhu, J. Sun, F. Qin, L. Yu, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 Vs, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2858–2864, <https://doi.org/10.1039/c8ee00927a>.
- [13] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, IrO₂ Coated on RuO₂ as efficient and stable electroactive nanocatalysts for electrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 2562–2573, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11868>.
- [14] H. Park, B.H. Park, J. Choi, S. Kim, T. Kim, Y. Youn, N. Son, J.H. Kim, M. Kang, Enhanced electrochemical properties and OER performances by Cu substitution in NiCo₂O₄ spinel structure, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–19.
- [15] D. Wang, D. Astruc, The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 816–854, <https://doi.org/10.1039/c6cs00629a>.
- [16] S. Drespp, F. Luo, R. Schmack, S. Kühn, M. Gliech, P. Strasser, An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2020–2024, <https://doi.org/10.1039/c6ee01046f>.
- [17] K. Kumar, L. Loupias, C. Canaff, S. Morisset, S. Pronier, C. Morais, A. Habrioux, T. W. Napporn, K.B. Kokoh, Preparation and electrochemical properties of NiCo₂O₄ nanoparticles supported on graphene derivatives as earth-abundant oxygen bifunctional catalysts, *ChemPhysChem* 19 (2018) 319–326, <https://doi.org/10.1002/cphc.201701038>.
- [18] I. Abidat, E. Cazayus, L. Loupias, C. Morais, C. Comminges, T.W. Napporn, D. Portehault, O. Durupthy, A.S. Mamede, C. Chanéac, J.F. Lamonier, A. Habrioux, K.B. Kokoh, Co₃O₄/rGO catalysts for oxygen electrocatalysis: on the role of the oxide/carbon interaction, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) H94–H102, <https://doi.org/10.1149/2.0031904jes>.
- [19] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review, *Nano Energy* 37 (2017) 136–157, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>.
- [20] R.L. Doyle, I.J. Godwin, M.P. Brandon, M.E.G. Lyons, Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13737–13783, <https://doi.org/10.1039/c3cp51213d>.
- [21] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, A.T. Bell, Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13521–13530.
- [22] M.S. Burke, L.J. Enman, A.S. Batchellor, S. Zou, S.W. Boettcher, Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (Oxy)hydroxides: activity trends and design principles, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7549–7558, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>.
- [23] J. Li, Z. Zhu, Y. Huang, F. Wang, M.S. Jie, T. Balogun, Ni₃N: a multifunctional material for energy storage and electrocatalysis, *Mater. Today Energy* 26 (2022), 101001, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101001>.
- [24] T. Xiong, X. Yao, Z. Zhu, R. Xiao, Y. Hu, Y. Huang, S. Zhang, M.S. Jie, T. Balogun, *In situ* grown Co-based interstitial compounds: non-3d metal and non-metal dual modulation boosts alkaline and acidic hydrogen electrocatalysis, *Small* 18 (2021), 2105331.
- [25] R. Chen, H.Y. Wang, J. Miao, H. Yang, B. Liu, A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo₂O₄ core-shell nanowires, *Nano Energy* 11 (2015) 333–340, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.021>.
- [26] J. Hnat, M. Plevova, R.A. Tufa, J. Zitka, M. Paidar, K. Bouzek, Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 17493–17504, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.054>.
- [27] C.C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, M. Comotti, Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1378–1381, <https://doi.org/10.1002/anie.201308099>.
- [28] A.J. Sedricks, *Corrosion of Stainless Steel*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [29] R.O. Adams, A review of the stainless steel surface, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum Surf. Film* 1 (1983) 12–18, <https://doi.org/10.1116/1.572301>.
- [30] L. Qian, L. Gu, L. Yang, H. Yuan, D. Xiao, Direct growth of NiCo₂O₄ nanostructures on conductive substrates with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation, *Nanoscale* 5 (2013) 7388–7396, <https://doi.org/10.1039/c3nr01104f>.
- [31] S. Levine, A.L. Smith, Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface, *Discuss. Faraday Soc.* 52 (1971) 290–301, <https://doi.org/10.1039/DF9715200290>.
- [32] B. Cui, H. Lin, J.B. Li, X. Li, J. Yang, J. Tao, Core-ring structured NiCo₂O₄ nanoplatelets: synthesis, characterization, and electrocatalytic applications, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1440–1447, <https://doi.org/10.1002/adfm.200700982>.
- [33] J.G.D. Haenen, W. Visscher, E. Barendrecht, Oxygen evolution on NiCo₂O₄ electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985) 29–38, <https://doi.org/10.1007/BF00617738>.
- [34] L. Qian, W. Chen, R. Huang, D. Xiao, Direct growth of NiCo₂Sx nanostructures on stainless steel with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation, *R. Soc. Chem. Adv.* 5 (2014) 4092–4098, <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [35] R.B. Waghmode, A.P. Torane, Role of deposition time on synthesis of high-performance NiCo₂O₄ supercapacitors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 9575–9583, <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6705-0>.
- [36] L.K. Wu, J. Xia, H.Z. Cao, Y.P. Tang, G.Y. Hou, G.Q. Zheng, Highly active and durable cauliflower-like NiCo₂O₄ film for oxygen evolution with electrodeposited SiO₂ as template, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 10813–10825, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.076>.
- [37] H. Shi, G. Zhao, Water oxidation on spinel NiCo₂O₄ nanoneedles anode: microstructures, specific surface character, and the enhanced electrocatalytic performance, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 25939–25946, <https://doi.org/10.1021/jp508977j>.
- [38] I. Abidat, C. Morais, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, N. Guignard, T. W. Napporn, A. Habrioux, K.B. Kokoh, Three dimensionally ordered mesoporous hydroxylated Ni_xCo_{3-x}O₄ spinels for the oxygen evolution reaction: on the hydroxyl-induced surface restructuring effect, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 7173–7183, <https://doi.org/10.1039/c7ta00185a>.
- [39] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332, <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [40] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Ríos, F.J. Berry, Characterization of the nickel cobaltite, NiCo₂O₄, prepared by several methods: an XRD, XANES, EXAFS, and XPS study, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 74–81, <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8749>.
- [41] C. Jin, F. Lu, X. Cao, Z. Yang, R. Yang, Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo₂O₄ spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12170–12177, <https://doi.org/10.1039/c3ta12118f>.
- [42] R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang, Porous NiCo₂O₄ nanostructures as bi-functional electrocatalysts for CH₃OH oxidation reaction and H₂O₂ reduction reaction, *Electrochim. Acta* 113 (2013) 290–301, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.053>.
- [43] C. Yuan, J. Li, L. Hou, X. Zhang, L. Shen, X.W. Lou, Ultrathin mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4592–4597, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200994>.
- [44] C. Yuan, J. Li, L. Hou, L. Yang, L. Shen, X. Zhang, Facile template-free synthesis of ultralayered mesoporous nickel cobaltite nanowires towards high-performance electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16084–16090, <https://doi.org/10.1039/c2jm32351f>.
- [45] H.W. Wang, Z.A. Hu, Y.Q. Chang, Y.L. Chen, H.Y. Wu, Z.Y. Zhang, Y.Y. Yang, Design and synthesis of NiCo₂O₄-reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10504–10511, <https://doi.org/10.1039/c1jm10758e>.
- [46] Y. Gao, T. Xiong, Y. Li, Y. Huang, Y. Li, M.S.J.T. Balogun, A simple and scalable approach to remarkably boost the overall water splitting activity of stainless steel electrocatalysts, *ACS Omega* 4 (2019) 16130–16138, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02315>.
- [47] J.D. Benck, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials, *ACS Catal.* 4 (2014) 3957–3971, <https://doi.org/10.1021/cs500923c>.
- [48] C. Mahala, M. Basu, Nanosheets of NiCo₂O₄/NiO as efficient and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *ACS Omega* 2 (2017) 7559–7567, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00957>.
- [49] H. Sun, Z. Yan, F. Liu, W. Xu, F. Cheng, J. Chen, Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–18, <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>.
- [50] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001.
- [51] Y. Fang, Z. Liu, Tafel kinetics of electrocatalytic reactions: from experiment to first-principles, *ACS Catal.* 4 (2014) 4364–4376, <https://doi.org/10.1021/cs501312v>.
- [52] J. Tafel, Über die polarisation bei kathodischer wasserstoffentwicklung, *Z. Phys. Chem.* (1905) 641–712, <https://doi.org/10.1515/zpch-1905-5043>, 50 U.
- [53] K.S. Exner, H. Over, Beyond the rate-determining step in the oxygen evolution reaction over a single-crystalline IrO₂(110) model electrode: kinetic scaling relations, *ACS Catal.* 9 (2019) 6755–6765, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01564>.
- [54] I. Spanos, J. Masa, A. Zeradjanin, R. Schlögl, The effect of iron impurities on transition metal catalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline environment: activity mediators or active sites? *Catal. Lett.* 151 (2021) 1843–1856, <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03478-4>.

- [55] B. Zhang, L. Wang, Z. Cao, S.M. Kozlov, F.P. García de Arquer, C.T. Dinh, J. Li, Z. Wang, X. Zheng, L. Zhang, Y. Wen, O. Voznyy, R. Comin, P. De Luna, T. Regier, W. Bi, E.E. Alp, C.W. Pao, L. Zheng, Y. Hu, Y. Ji, Y. Li, Y. Zhang, L. Cavallo, H. Peng, E.H. Sargent, High-valence metals improve oxygen evolution reaction performance by modulating 3d metal oxidation cycle energetics, *Nat. Catal.* 3 (2020) 985–992, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00525-6>.
- [56] L. Li, X. Cao, J. Huo, J. Qu, W. Chen, C. Liu, Y. Zhao, H. Liu, G. Wang, High valence metals engineering strategies of Fe/Co/Ni-based catalysts for boosted OER electrocatalysis, *J. Energy Chem.* 76 (2023) 195–213, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.09.022>.
- [57] S. Xiong, L. Wang, H. Chai, Y. Xu, Y. Jiao, J. Chen, Molybdenum doped induced amorphous phase in cobalt acid nickel for supercapacitor and oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 1695–1706, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.151>.
- [58] S. Anantharaj, S. Kundu, Do the evaluation parameters reflect intrinsic activity of electrocatalysts in electrochemical water splitting? *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 1260–1264, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b00686>.
- [59] K. Klingan, F. Ringleb, I. Zaharieva, J. Heidkamp, P. Chernev, D. Gonzalez-Flores, M. Risch, A. Fischer, H. Dau, Water oxidation by amorphous cobalt-based oxides: volume activity and proton transfer to electrolyte bases, *ChemSusChem* 7 (2014) 1301–1310, <https://doi.org/10.1002/cssc.201301019>.
- [60] M. Boudart, Turnover rates in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 661–666, <https://doi.org/10.1021/cr00035a009>.
- [61] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthik, S. Sam Sankar, K. Sangeetha, P.E. Karthik, S. Kundu, Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 744–771, <https://doi.org/10.1039/c7ee03457a>.
- [62] S. Anantharaj, P.E. Karthik, S. Kundu, Petal-like hierarchical array of ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets decorated with Ni(OH)₂ nanoburles: a highly efficient OER electrocatalyst, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 882–893, <https://doi.org/10.1039/c6cy02282k>.
- [63] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry: fundamentals of electrochemistry*, in: *Fundamentals of Picoscience*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2000, pp. 1201–1203, <https://doi.org/10.1201/b15523>.
- [64] K. Park, B.Y. Chang, S. Hwang, Correlation between tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy by prediction of amperometric response from EIS, *ACS Omega* 4 (2019) 19307–19313, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02672>.
- [65] L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney, S.W. Boettcher, Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6744–6753, <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- [66] A.M. Smith, L. Trotochaud, M.S. Burke, S.W. Boettcher, Contributions to activity enhancement via Fe incorporation in Ni-(oxy)hydroxide/borate catalysts for near-neutral pH oxygen evolution, *Chem. Commun.* 51 (2012) 1–3, <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [67] D.A. Corrigan, The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 377–384, <https://doi.org/10.1149/1.2100463>.
- [68] M.S. Burke, M.G. Kast, L. Trotochaud, A.M. Smith, S.W. Boettcher, Cobalt-iron (Oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3638–3648, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00281>.
- [69] Z. Liu, C. Yuan, F. Teng, M. Tang, Z.U. Abideen, Y. Teng, First insight on Mo(II) as electrocatalytically active species for oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 1345–1351, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.105>.
- [70] M.J. Kim, S. Kim, D.H. Song, S.K. Oh, K.J. Chang, E.A. Cho, Promotion of electrochemical oxygen evolution reaction by chemical coupling of cobalt to molybdenum carbide, *Appl. Catal. B Environ.* 227 (2018) 340–348, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.051>.
- [71] N.S. Alhajri, D.H. Anjum, K. Takanebe, Molybdenum carbide – carbon nanocomposites synthesized from reactive template for electrochemical hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10548, <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [72] S. Cao, Z. Wu, B. Fu, H. Yu, L. Piao, Polymerization pyrolysis derived self-supported Mo-Ni-O electrocatalyst for oxygen evolution, *Catal. Today* 330 (2019) 246–251, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.023>.
- [73] Y. Huang, Y. Wu, Z. Zhang, L. Yang, Q. Zang, Rapid electrodeposited of self-supporting Ni-Fe-Mo film on Ni foam as affordable electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 390 (2021), 138754, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138754>.
- [74] Y. Jin, S. Huang, X. Yue, H. Du, P.K. Shen, Mo- and Fe-Modified Ni(OH)₂/NiOOH nanosheets as highly active and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *ACS Catal.* 8 (2018) 2359–2363, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04226>.