



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ SOBRE CARBONO VÍTREO PARA SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA ANDREA MORALES HERNÁNDEZ

Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JULIO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ SOBRE CARBONO VÍTREO PARA SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA ANDREA MORALES HERNÁNDEZ

Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO

FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, julio 2023

Agradecimientos

Agradezco al estado mexicano y a la gente que lo sostiene con sus impuestos, ya que gracias a ellos existe una universidad de la magnitud de la Universidad Nacional Autónoma de México y organismos como el CONAHCyT. Agradezco al CONAHCyT por la beca otorgada (CVU 1139828) que me permitió dedicarme de tiempo completo la Maestría en Ciencias Químicas en la UNAM.

Agradezco enormemente al Dr. Julio César Aguilar Cordero por permitirme trabajar en su laboratorio, por su guía y tutoría, y por compartirse como una persona multidimensional, promoviendo esto en nosotros. Agradezco a mis compañeros de laboratorio por hacer las tardes amables y por la compañía.

Agradezco a mis sinodales, a la Dra. Martha Aguilar Martínez, a la Dra. María Teresa Ramírez Silva, a la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, a la Dra. Ana Sofía Varela Gasque y al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza por la valiosa retroalimentación en la construcción de este informe.

Agradezco a Myriam Hernández y a Leonardo Morales por haber nutrido mi mente, corazón, cuerpo y espíritu. Agradezco a Carolina Abundis por haberme brindado un hogar y a Radeya Vásquez, Stephanie Arenas, Yalima Morales, Luciana Morales y Julieta Morales por darle reparo al desarraigo de mi corazón.

Tabla de abreviaturas

Abreviatura	Significado
α	Coefficiente de transferencia
EC	Electrocatalizador
B	Tratamiento que consiste en el calentamiento del electrodo en una disolución de NaOH 30 % a 90 °C por 5 h. También hace referencia al material tratado con este método.
CA	Cronoamperometría
C_{ads}	Capacitancia de adsorción
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa
C_{eff}	Capacitancia efectiva
CPE	Elemento de fase constante
CPE_{ads}	elemento de fase constante que describe la capacitancia de los intermediarios adsorbidos
CPE_{dl}	elemento de fase constante que describe la doble capa eléctrica
CV	Voltametría cíclica
CVL	Activación electroquímica anódica que consiste en una CV de 400 ciclos entre 1.2 V y 1.6 V vs RHE con una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ . También hace referencia al material tratado con este método.
CVL + P	Tratamiento que consiste en una activación electroquímica anódica que consiste en una CV de 400 ciclos entre 1.2 V y 1.6 V vs RHE con una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , seguido de una activación electroquímica anódica que consiste en pulsos de potencial de 200 s cada 0.01 V entre 1.55 V y 1.6 V vs. RHE.
CVS	Activación electroquímica anódica que consiste en una CV de 400 ciclos entre 1.4 V y 1.6 V vs RHE con una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ . También hace referencia al material tratado con este método.
DRX	Difracción de rayos X
ECSA	Área superficial electroquímica
EDS	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
EOG	Oxidación electroquímica de la glucosa
EON	Electrodo de óxido de níquel
F	Electrodo sin tratamientos previos
GC	Carbono vítreo
η	Sobrepotencial
HER	Reacción de producción de hidrógeno
i_c	Corriente capacitiva
j	Corriente de intercambio
j_0	Densidad de corriente de intercambio
k_0	Constante de transferencia electrónica
LSV	Voltametría lineal de barrido
n	Parámetro exponencial que caracteriza un elemento de fase constante
N_a	Constante de Avogadro

N_{sa}	Número de sitios activos
OER	Reacción de producción de oxígeno
P	Activación electroquímica anódica que consiste en pulsos de potencial de 200 s cada 0.01 V entre 1.55 V y 1.6 V vs. RHE. También hace referencia al material tratado con este método.
PEM	Membrana de intercambio protónico
R	Constante de los gases ideales
R_{ads}	Resistencia a la adsorción
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
R_s	Resistencia no compensada
SEM	Microscopía de barrido electrónico
T	Temperatura
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TOF	Número de recambio
Y₀	Parámetro que caracteriza un elemento de fase constante
v	Velocidad de barrido de la voltametría

Índice

1. Introducción	1
1.1. Generalidades del Ni(OH) ₂	1
1.2. Síntesis de Ni(OH) ₂	2
1.3. Ajuste de la actividad electrocatalítica de Ni(OH) ₂	4
1.4. Reacción de producción de oxígeno (OER)	5
1.5. Oxidación electroquímica de glucosa	7
1.6. Caracterización de electrocatalizadores	8
2. Justificación	11
2.1. Hipótesis	11
2.2. Objetivos	11
2.2.1. Objetivo general	11
2.2.2. Objetivos específicos	11
3. Método	11
3.1. Síntesis de Ni(OH) ₂	11
3.2. Activación electroquímica	12
3.3. Caracterización	12
4. Análisis de Resultados	13
4.1. Síntesis de Ni(OH) ₂	13
4.2. Cálculo del área electroquímicamente activa	16
4.3. Activación electroquímica, caracterización y actividad electrocatalítica para OER	17
4.4. Actividad electrocatalítica para EOG	23
5. Conclusiones	25
6. Proyección	25

1. Introducción

La catálisis tiene una gran relevancia en el ámbito de la producción de sustancias químicas y dentro la economía mundial. Puesto que un 90% de las sustancias químicas se producen usando catalizadores, estos impactan una fracción importante del PIB de cualquier nación.^[1] Debido al cambio climático antropogénico y a la degradación del medio ambiente por las prácticas industriales, es necesaria la descarbonización de la economía y el uso de procesos verdes, implicando el desarrollo de nuevos catalizadores.

La producción electroquímica se presenta como una alternativa verde de producción industrial, con sus respectivos electrocatalizadores (EC). En procesos electrocatalíticos la energía de activación es superada no gracias a energía térmica, sino al sobrepotencial. El uso directo de los electrones en los procesos electrocatalíticos brinda características deseables. Algunas de éstas son economía atómica, un uso más controlado y eficiente de la energía brindada al sistema, el uso directo de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables, el uso de bajas temperaturas y presiones de operación, y facilidades en la separación.^[2]

Los procesos electrocatalíticos son relevantes industrialmente y tienen el potencial de tomar una mayor importancia. Si bien estos procesos se han visto limitados a la producción de cloro, hidróxido de sodio, aluminio y adiponitrilo, los progresos actuales en materiales y la transición a la electrificación hace que los horizontes se amplíen.^[2] Por ejemplo, la oxidación electroquímica de la glucosa (EOG) es un proceso de interés industrial para la formación de sustancias de alto valor como el ácido glucárico, para el uso de la glucosa en celdas de combustible y para la fabricación de sensores electroquímicos.^[3]

Uno de los procesos electrocatalíticos más relevantes es la reacción de producción de oxígeno (oxygen evolution reaction (OER)). Ésta es la reacción anódica natural que acompaña a muchas reacciones catódicas en medio acuoso^[4]. La OER puede usarse como contra reacción en procesos importantes como electroplatinado, electrólisis orgánica, recuperación de iones metálicos, protección catódica y limpieza electrolítica^[4, 5]. Sin embargo, su principal aplicación es como la reacción anódica en la producción de hidrógeno (hydrogen evolution reaction (HER)) a través de la electrólisis del agua, pues el H₂ es prometedor como vector energético en el uso de energías renovables.

El níquel, además de tener una alta estabilidad química y bajo costo, presenta una buena actividad como EC para la oxidación de agua y de glucosa, por lo que se ha investigado extensamente la síntesis y modificación de electrodos basados en níquel para la electrocatálisis de estas reacciones. En vista de esto, en el presente proyecto se plantea la síntesis electroquímica de un electrocatalizador de Ni(OH)₂ sobre carbono vítreo (GC) optimizando algunos parámetros de síntesis. También se plantea el estudio comparativo del cambio de la actividad electrocatalítica para OER y EOG al activar anódicamente el material mediante diferentes técnicas electroquímicas.

1.1. Generalidades del Ni(OH)₂

El estudio de materiales basados en Ni(OH)₂ es cotidiano en el campo de la física, la química y la ingeniería. La investigación fundamental del Ni(OH)₂ es importante, al formarse éste sobre el Ni metálico electroquímicamente o por corrosión. Actualmente la investigación aplicada de Ni(OH)₂ es muy relevante fabricándose con este compuesto materiales para fotocatalisis, electrocatálisis, electrosíntesis, supercapacitores, dispositivos electrocrómicos, sensores electroquímicos, entre otros^[6]. Los materiales de níquel han atraído la atención en los últimos años, dada su alta actividad electrocatalítica para OER de en medio alcalino^[7], su bajo precio, alta ductilidad y resistencia a la corrosión^[8]; esto a pesar de que su actividad para OER disminuye con el tiempo. Se han reportado EC de níquel para OER en múltiples tipos de compuestos^[8, 9], con sobrepotenciales tan bajos como 0.065 V para NiFeS, 0.101 V para NiFeS-Fe o 0.170 V para nanoesferas de NiOOH^[9]. La actividad electrocatalítica y las características electroquímicas de los electrodos de óxidos de

níquel (referidos en el presente informe sin importar el estado de oxidación como EON) tienen una relación directa con su estructura^[10].

El Ni(OH)₂ tiene dos pseudopolimorfos, α-Ni(OH)₂ y β-Ni(OH)₂, con diferentes propiedades. El β-Ni(OH)₂ es un sólido cristalino con la estructura de la brucita; esto es, una estructura hexagonal compacta (empacado AB) de OH⁻, con Ni en los huecos octaédricos cada dos planos^[10]. El α-Ni(OH)₂ es un sólido con baja cristalinidad, que consiste en capas de β-Ni(OH)₂ orientadas paralelamente al plano cristalográfico ab, intercaladas con iones foráneos y moléculas de agua^[6]. El agua intercalada mantiene juntas las capas de Ni(OH)₂, las cuales no tienden a orientarse relativas a otras, formando un arreglo de capas aleatorio que forma una estructura turbostrática^[6]. El α-Ni(OH)₂ corresponde a un conjunto grande de hidróxidos de Ni(II) y no representan un polimorfo en particular, sin embargo, al mostrar estos hidróxidos tendencias similares, se han reunido en este grupo^[6]. El α-Ni(OH)₂ puro es un aislante, con una conductividad entre 10⁻¹³ y 10⁻¹⁷ Scm⁻¹. La fase β-Ni(OH)₂ tiene una cierta conductividad, de hasta 10⁻⁴ Scm⁻¹ ^[6]. Las fases α y β pueden encontrarse mezcladas, o incluso como fases interestratificadas^[6]. La electrooxidación de Ni(OH)₂ produce NiOOH.

Simplificando, puede decirse que hay 2 tipos de oxohidróxidos, β-NiOOH y γ-NiOOH. El primero es bien definido y con un estado de oxidación del Ni de 3+, pero el segundo es una colección de diferentes compuestos con amplias distancias interlaminares con fórmula A_xH_y(H₂O)_zNiO₂ (x, y ≤ 1), donde A es un catión, típicamente K⁺ o Na⁺ y con un estado de oxidación del Ni entre 3.5 y 3.7^[5, 10]. Las reacciones redox de EON se resumen en el esquema general de reacción simplificado propuesto por Bode^[10, 6] (Figura 1.)

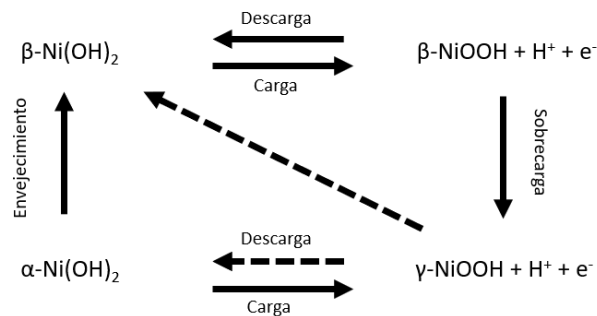


Figura 1. Diagrama de Bode: Esquema de procesos químicos y electroquímicos que ocurren en un EON.

1.2. Síntesis de Ni(OH)₂

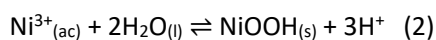
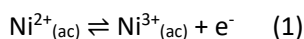
Existen cientos de procedimientos para la síntesis de Ni(OH)₂, y su elección depende de las propiedades deseadas, tales como la fase, la cristalinidad, la morfología y la forma general (polvo a granel o capa delgada). Por ejemplo, el α-Ni(OH)₂ puede sintetizarse a granel mediante precipitación química, y el β-Ni(OH)₂ de alta pureza mediante el envejecimiento de α-Ni(OH)₂ en medio alcalino a altas temperaturas (70-80°C, KOH 30%). Otro procedimiento hace uso del método sol-gel, que permite la síntesis de nanomateriales a granel o sobre un sustrato mediante spin-coating o dip-coating. El Ni(OH)₂ puede sintetizarse también como capa delgada mediante impregnación-precipitación o, sobre una superficie conductora, mediante precipitación electroquímica^[6].

La precipitación electroquímica o electrodeposición es uno de los métodos ideales para producir EC para OER. Esta síntesis tiene ventajas notables como bajo precio, economía atómica, alta adherencia del producto al sustrato y, al no estar el EC insertado en una matriz de carbono, buen aprovechamiento de sitios activos. Además, el electrodeposición es basado en disoluciones y puede utilizarse bajo condiciones ambientales. También, existe la posibilidad de ajustar la síntesis para obtener las propiedades deseadas, como la composición del EC, que puede ajustarse variando las soluciones precursoras. Propiedades como la morfología, el grosor y el tamaño de las partículas del EC pueden ajustarse variando parámetros de síntesis como tiempo,

corriente, potencial, pH, temperatura, concentración, aditivos, entre otros. Por último, este método tiene la capacidad de sintetizar materiales difíciles de obtener en condiciones ambientales al tener amplios gradientes de potencial por el grosor nanométrico de la doble capa eléctrica (hasta 10^5 V cm^{-1})^[11].

Otro parámetro que se puede variar en este tipo de síntesis es el tipo de técnica electroquímica. El electrodepósito puede llevarse a cabo bajo diferentes regímenes: potenciodinámico, potencioestático o galvanostático. En la síntesis galvanostática, régimen preferido para procesos industriales por el bajo costo de la fuente, se limita la velocidad del depósito, teniendo control de la morfología y la adhesión. En el régimen potencioestático se controla la energía dada al sistema, lo que hace que la síntesis sea más selectiva^[11].

El electrodepósito de Ni(OH)_2 puede hacerse catódicamente (como producto de una reducción) o anódicamente (como producto de una oxidación)^[11, 12]. El depósito catódico se da mediante un mecanismo de dos pasos. Primero se forma el ion OH^- en la superficie del cátodo a partir de la reducción de un anión del electrolito (ClO_3^- , IO_3^- o NO_3^-) y luego, ante el aumento de pH local cerca al electrodo, Ni^{2+} se deposita en forma de hidróxido^[11]. El depósito anódico puede darse por la oxidación del sustrato metálico, o por la formación del hidróxido a partir de la sal disuelta^[11, 12]. En el depósito a partir de la sal disuelta, Ni(II) se oxida a Ni(III) , proceso que según Conway *et al.*^[13] ocurre a un potencial de 0.300 V vs. Ag/AgCl en $\text{KOH } 1 \text{ M}$ ^[13], y luego se precipita como un oxohidróxido (reacciones 1 y 2), que al reducirse se convierte hidróxido.



La mayoría de las investigaciones de electrodepósitos de Ni(OH)_2 se llevan a cabo catódicamente; sin embargo, el electrodepósito anódico puede tener algunas ventajas. El mecanismo de depósito a potenciales altos asegura una conductividad suficiente en el producto^[12] pues, a potenciales altos Ni(OH)_2 se convierte en NiOOH que, como se dijo anteriormente, es más conductor que Ni(OH)_2 . Si la conductividad del material depositado es baja, el electrodepósito será un proceso autolimitante disminuyendo la cinética del electrodepósito en la medida que se lleva a cabo^[12]. Además, en la síntesis anódica la carga se usa directamente para el electrodepósito, lo cual permitiría controlar con facilidad la cantidad del material depositado^[14].

Otro parámetro que influye en el electrodepósito son los aniones presentes en el electrolito^[14]. Los aniones acetato y sulfato se usan comúnmente en electroplatinado, por lo que Lee *et al.*^[14] estudian la influencia en el depósito de la presencia y concentración de estos aniones. En este estudio identifican que la mezcla de estos, cada uno en una concentración de 0.1M, resultan en la mayor eficiencia del depósito^[14]. La oxidación y depósito de Ni^{2+} involucra una transferencia de H^+ acoplada a un e^- , por lo que el pH disminuirá localmente en la superficie del electrodo. El ion acetato acompleja al Ni^{2+} y también forma parte de un buffer, por lo que evita que el pH caiga demasiado^[14]. Esto es deseable, pues a pH ácidos el Ni es soluble, sin embargo, la región buffer del acetato tampoco es ideal para el electrodepósito de Ni(OH)_2 ^[14, 15].

1.3. Ajuste de la actividad electrocatalítica de Ni(OH)_2

El Ni(OH)_2 es electrocatalítico para algunas reacciones electroquímicas y su estabilidad y actividad pueden ajustarse mediante diferentes estrategias. Una estrategia es sintetizar materiales nanoestructurados, que presentan mejor actividad y ésta depende de su morfología^[5, 9]. Por ejemplo, Luan *et al.*^[16] sintetizan $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ con 4 morfologías diferentes, capullo (NB), flor (NF), pétalo (NP) y hoja (NS), todas con actividades electrocatalíticas para OER distintas, como muestran los sobrepotenciales a 10 mA cm^{-2} de 320 mV, 310 mV, 260 mV y 300 mV respectivamente^[16]. La preparación de materiales bimetálicos o multimetálicos, y materiales dopados es otra estrategia^[9], pues hay cationes cuya presencia mejora la actividad del material, como es el caso de Co y Fe. Co(OH)_2 se cristaliza en la misma estructura que Ni(OH)_2 y, en pequeñas cantidades, mejora la estabilidad, reversibilidad y conductividad del electrodo de Ni(OH)_2 ^[10]. Dopar con Fe aumenta dramáticamente

la actividad de Ni(OH)₂, tanto que la investigación se ha decantado hacia la producción de este tipo de electrodos, sin embargo, a pesar de los múltiples estudios dedicados a esto, no hay claridad del porqué de este gran aumento en la actividad^[16]. Otras estrategias para aumentar la actividad y estabilidad del catalizador incluyen la preparación de materiales con vacancias de oxígeno, materiales amorfos, materiales compuestos con carbono^[9] y materiales con una estructura cristalina óptima. También el aumento de sitios catalíticos y mejoras en la transferencia de carga^[7] modifican la actividad del material.

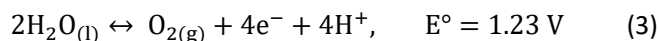
Una serie de métodos para modificar favorablemente los materiales es el pretratamiento electroquímico, conocido también como activación, reconstrucción o transformación electroquímica^[17]. Esta activación usa los materiales dados como precursores para formar productos con una mejor actividad^[21]. En comparación con otras técnicas de pretratamiento de materiales, la activación electroquímica tiene algunas ventajas como, fácil operación, condiciones suaves, facilidad en el control de variables, amplia aplicabilidad y alta eficiencia ^[21], además de la posibilidad de hacerlas *in situ*^[17]. Las técnicas que se pueden usar para esta activación incluyen, pero no se limitan a, voltametría cíclica (CV), voltametría lineal de barrido (LSV) y cronoamperometría (CA)^[17]. También pueden darse activaciones anódicas y catódicas, siendo el método de activación por oxidación el utilizado mayoritariamente para EC de OER en medio alcalino^[21]. Se puede ajustar el grado de activación variando los parámetros de las técnicas, esto es, densidad de corriente, potencial, rango de potencial, tiempo de activación y número de ciclos de activación entre otros^[17].

El aumento de la actividad electrocatalítica puede darse por diferentes transformaciones del material, o un conjunto de estas^[17]. Estas transformaciones son: variación en la composición, formándose nuevos materiales como óxidos a partir de carburos; cambio en la valencia, el cual al aumentar permite reacciones redox multielectrónicas; cambio de fase; cambio en la morfología; formación de defectos y vacancias; amorfización, y la funcionalización de la estructura, que puede aumentar sitios activos y mejorar la mojabilidad^[17]. Muchas de estas transformaciones están relacionadas con la mejora de actividad para OER^[7].

Algunas de las transformaciones mencionadas anteriormente no pueden darse en medio orgánico, pues es necesaria la participación del agua. Ya sea en la disolución de cationes que luego se vuelven a precipitar en diferentes estructuras o morfologías, o en la intercalación de moléculas de agua junto con iones metálicos, que estabilizan nuevas estructuras o pueden afectar intercalaciones bloqueando el camino, el agua es necesaria para estos procesos. Adicionalmente se deben tener en cuenta variables como pH, aditivos y el electrolito usado, pues estos dan variabilidad a los mecanismos y a los productos de la activación^[17].

1.4. Reacción de producción de oxígeno (OER)

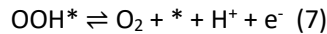
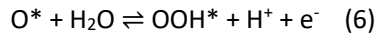
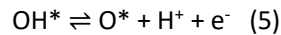
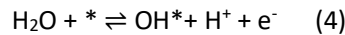
La electrocatálisis de la OER ha sido ampliamente estudiada, pues su cinética lenta disminuye la eficiencia de otros procesos electroquímicos^[4, 7]. La OER implica una transferencia de 4 electrones y 4 protones (reacción 3), lo cual aumenta la probabilidad de que haya un paso desfavorable.



La OER es una reacción no solo compleja, sino también exigente. Primero, la OER implica la producción de intermediarios y rutas de reacción complejas, con altas energías de activación. Segundo, por los altos potenciales en los que se lleva a cabo, los electrodos cambian drásticamente, teniendo quimisorción de oxígeno u oxidación. Por lo tanto, la OER se produce sobre un óxido (cuando se usan metales como ánodos) y el estudio de esta reacción sobre un electrodo metálico incluye el entendimiento de la formación del óxido y de su estructura. Por último, y como consecuencia de lo anterior, la superficie del electrodo se modifica durante la OER, por lo que los parámetros cinéticos cambian con el tiempo, llevando a una falta de reproducibilidad sobre superficies metálicas desnudas. Esta reacción se debe estudiar sobre superficies de óxidos metálicos con espesor constante, por lo que, para el caso de muchos metales empleados como ánodos, se debe acondicionar la superficie^[4, 5].

Según el principio de Sabatier, una buena actividad electrocatalítica está dada por la unión de los intermediarios de reacción a la superficie ni muy fuerte ni muy débil. Una adsorción muy fuerte resulta en una alta cobertura de intermediarios, pero estos no pueden recombinarse fácilmente para formar el producto, mientras que una adsorción muy débil resulta en una baja cobertura de intermediarios que se desorben antes de que se pueda formar el producto [18]. En este orden de ideas se puede diseñar un buen EC ajustando la energía de unión a un valor óptimo cambiando la estructura electrónica del metal, ya sea variando la cara cristalográfica expuesta o fabricando una aleación usando otro metal [19]. El diseño racional de un EC para la OER se hace un poco más difícil pues, al haber una transferencia multielectrónica, favorecer un paso en la reacción puede ir en detrimento de otro paso.

Se considera que el mecanismo de la OER puede tomar dos rutas de reacción: el mecanismo de evolución de adsorbatos (adsorbate evolution mechanism (AEM)) y el mecanismo mediado por oxígeno reticular (lattice oxygen mechanism (LOM)). En el primero, se propone la OER como cuatro reacciones de transferencia acoplada de protones y electrones, como se puede ver en las reacciones 4 a 7, donde * representa un sitio activo en la superficie del electrodo [7, 20]. En este mecanismo convencional (ruta de peróxido predicha por DFT [22]), el parámetro que determina el potencial de reacción está dado por la energía de adsorción de los intermediarios sobre el centro metálico (de acuerdo con el principio de Sabatier) [20]. Mediante DFT se ha calculado la energía libre de Gibbs de cada paso teniendo que, $\Delta G_6 > \Delta G_4 = \Delta G_5 > \Delta G_7$, lo cual indica que la formación del intermediario peróxido es el paso menos favorable energéticamente [7].



Cada paso tiene, además, una energía de activación función de las energías de unión de los intermediarios, identificando como el paso limitante de la reacción aquel con el mayor ΔG . Este paso limitante determina el sobrepotencial necesario para la reacción. Idealmente, esta energía de activación debería ser de la misma magnitud para cada paso, siendo igual a 0 en el potencial de equilibrio. Sin embargo, esto no es posible al estar correlacionada linealmente la energía de adsorción de algunos intermediarios, puntualmente de OOH^* y OH^* , que se unen en el mismo sitio activo con un enlace O-EC. De acuerdo con esto, se ha calculado como un sobrepotencial mínimo 0.37 V [20].

En el otro mecanismo, LOM, hay participación de oxígeno reticular, teniéndose que los sitios activos no se limitan a los centros metálicos. En este mecanismo se mantienen los primeros 2 pasos de AEM, luego O^* se acopla al oxígeno reticular formando O_2 . La vacancia formada luego es ocupada mediante la migración de OH^- en la solución. Este mecanismo descarta la limitación impuesta por la correlación de la energía de activación de los intermediarios, removiendo el límite inferior de sobrepotencial, y descarta también la necesidad de una alta cobertura de los intermediarios para llevar a cabo la reacción, pues el oxígeno reticular es en sí mismo un intermediario [20].

Qué mecanismo entre AEM y LOM tiene preponderancia y el sobrepotencial para cada uno, depende del EC. Las superficies ideales sin defectos presentan mayor actividad de OER mediante AEM, pero puede disminuir la incidencia de LOM. La presencia de vacancias metálicas favorece LOM, teniéndose una mayor contribución al haber dopantes [20].

Hay algunas fases del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ más activas que otras para OER. Puesto que la fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ presenta una mayor actividad y que a potenciales donde ocurre la OER $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se encuentra como NiOOH , se ha estudiado mediante DFT el mecanismo de reacción de OER sobre $\beta\text{-NiOOH}$ (01 $\bar{1}$ 5). Se tiene como paso limitante la primera liberación de H^+ de la molécula de agua adsorbida dejando OH^* , con un sobrepotencial de 0.45V.

Luego se forma un enlace O-O entre O* y O reticular, tras la segunda liberación de H⁺. Se adsorbe una molécula de agua en el átomo de Ni adyacente a O-O y pierde un H⁺ convirtiéndose en OH*. Posteriormente este intermediario pierde otro protón formándose O₂^[7].

La cinética de la OER depende de las propiedades fisicoquímicas y de superficie del electrodo. Algunos factores importantes son, la naturaleza química del óxido, morfología, defectos, propiedades magnéticas, estructura de banda, estructura electrónica superficial, factores geométricos, energía de estabilización de campo cristalino y efectos sinérgicos^[7].

La electrocatálisis de esta reacción se ha investigado extensamente, reportándose cientos de EC con diferente composición, estructuras, síntesis y actividades electrocatalíticas. El estado de arte de actividad, tanto en medio ácido como en medio básico, son compuestos de IrO₂ y RuO₂ con estructura de rutilo^[20] teniendo, de acuerdo con las investigaciones de McCrory *et al.*^[23], sobrepotenciales para OER en medio ácido de 0.28 V y 0.34 V respectivamente, y en medio básico 0.29 V para el IrO₂. Aunque muy activos, estos EC son inestables a altos potenciales, en medio ácido y básico, formando IrO₃ y RuO₄ y disolviéndose^[7, 20]. Además, su poca abundancia y su consecuente alto precio hace que la investigación se enfoque en EC compuestos por metales de transición no nobles, con mejor estabilidad, facilidad de síntesis y bajo impacto ambiental^[7, 23].

Los EC de metales de transición no nobles alcanzan excelentes actividades electrocatalíticas. Estas actividades son comparables e incluso llegan a superar, en algunos casos, a EC basados en metales nobles, aunque solo en medio básico, pues en medio ácido se disuelven en los potenciales de trabajo de OER^[20, 21]. De acuerdo con McCrory *et al.*^[23] al hacer un estudio sistemático de la actividad de EC basados en Ni, Co y Mo, se tienen en medio básico sobrepotenciales cercanos, entre 0.35 V y 0.50 V. En este estudio es notable la actividad electrocatalítica y estabilidad de NiMoFe, con un sobrepotencial de 0.34 V el cual disminuye con el tiempo (hasta 0.32 V tras 24h de uso)^[23].

Respecto a los electrolizadores de agua, los hay con electrolito en estado sólido y acuoso. En medio ácido se usa un electrolizador de membrana de intercambio protónico (proton exchange membrane o PEM), que es un electrolito en estado sólido. El desempeño de los electrolizadores PEM, en cuanto a eficiencia y pureza del H₂, es mejor que aquellos en medio básico; además, en estos hay una mayor movilidad iónica, teniendo menores caídas óhmicas. Sin embargo, hay una limitante para el uso de estos electrolizadores y es que la mayoría de los metales de transición son solubles en medio ácido a los potenciales de trabajo para OER, por lo que la catálisis en este medio está limitada a los metales nobles. Si bien existen electrolizadores de agua en medio alcalino con electrolito en estado sólido, las membranas de intercambio de aniones son poco estables.

El electrolizador de agua en medio alcalino ha sido estudiado por muchos años, es más simple y permite el uso de materiales abundantes y económicos, como níquel, hierro o cobalto. Para estos se han fabricado EC de fosfuros, óxidos, calcógenos e hidróxidos de metales de transición, teniendo mayor preponderancia los últimos; incluso, las especies catalíticas más activas en los fosfuros y calcógenos son hidróxidos formados en la superficie^[5] que, al estar soportados sobre otros materiales, tienen otras propiedades que pueden ser deseables, como los calcógenos que aportan buena conductividad al oxohidróxido^[21].

1.5. Oxidación electroquímica de glucosa

Adicional al agua, es de interés el estudio de la oxidación electroquímica de otras moléculas, como la glucosa. La oxidación electroquímica de este monosacárido genera, entre otros productos, ácido glucónico, glucolactona y ácido glucárico, sustancias químicas útiles en la industria, y la última una sustancia de alto valor comercial. Dada la variedad de productos de EOG, una parte de la investigación de esta reacción se centra en la electrosíntesis selectiva, lo que involucra al material del electrodo. EOG también se estudia para la fabricación de celdas de flujo y de sensores electroquímicos^[3].

Hay diferentes tipos de EC para la EOG. La catálisis enzimática de esta reacción electroquímica suele hacerse con electrodos modificados con la glucosa oxidasa del *Aspergillus niger*. Si bien, la naturaleza de este EC provee una alta especificidad y selectividad, la catálisis enzimática tiene grandes dificultades que impide su aplicación en ciertas áreas. Algunas dificultades conciernen la inmovilización de la enzima, la transferencia electrónica entre el soporte conductor y el sitio activo de la enzima, y la estabilidad de ésta bajo diferentes condiciones de pH, humedad y temperatura^[3, 24]. Es por estas limitantes que se han usado electrodos metálicos como alternativa.

Los electrodos metálicos tienen una respuesta más rápida, mayor sensibilidad, estabilidad y menor costo que los enzimáticos, aunque con una menor selectividad y la limitante de requerir una solución alcalina^[24]. La EOG se ha estudiado extensivamente sobre electrodos de Pt, Au y Ni. Además, se han encontrado materiales de Co, Cu, V, Mn, algunos óxidos metálicos (MnO₂, CuO, Co₃O₄ entre otros) y múltiples combinaciones de materiales bimetalicos (como aleaciones de Pt, Pd, Ni; Cu/Ag, Co/Fe por mencionar algunos) que también tienen actividad^[3, 24]. El uso de metales no nobles es deseable, pues los metales nobles son inaccesibles para las aplicaciones reales y, además, están sujetos a ser envenenados por intermediarios de EOG^[3]. El níquel es una alternativa ideal para la producción masiva de EC para EOG por su alta actividad, bajo costo y gran abundancia^[24].

La catálisis no enzimática de EOG para la formación de ácido glucónico involucra el intercambio de 2 H⁺ y 2 e⁻, y es seguida de la hidrólisis de la glucolactona (figura 2), aunque el mecanismo de reacción depende de la superficie donde ésta se lleva a cabo^[3]. Se tiene que en un EON la reacción se da en 2 pasos: primero se electrooxida la glucosa para formar un intermediario adsorbido, y luego se electrooxida el intermediario^[25, 24]. La transferencia electrónica puede ser directa (reacciones 8 y 9, donde * denota especies adsorbidas) o mediada por el Ni, regenerándose tras la reacción (mecanismo de Fleischman, reacciones 10 y 11)^[25]. El paso limitante depende del potencial, siendo la oxidación de los intermediarios el paso limitante a altos potenciales y la oxidación y adsorción de la glucosa el paso limitante a bajos potenciales^[24].

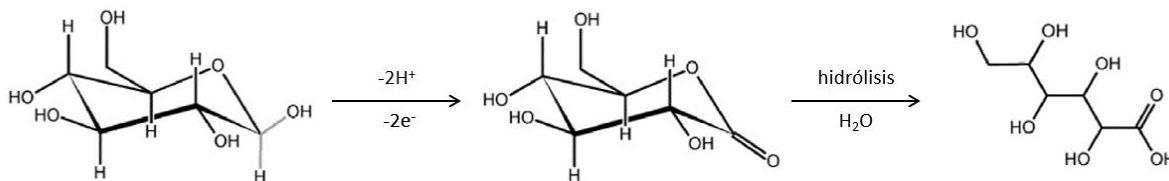
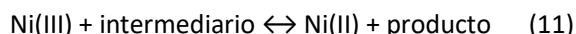
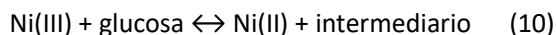
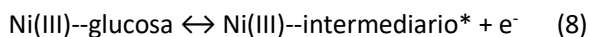


Figura 2. Mecanismo de oxidación de la glucosa a ácido glucónico



1.6. Caracterización de electrocatalizadores

El enfoque de la electrocatálisis es la investigación del impacto del material del electrodo en la cinética de la reacción electroquímica, y la búsqueda de los catalizadores más activos, aquellos que logran reducir la barrera de activación maximizando la rapidez de reacción. Para esto se definen algunos parámetros de actividad.

La diferencia ente el potencial de equilibrio y el aplicado se define como sobrepotencial (η). El sobrepotencial necesario para tener cierta densidad de corriente se usa como parámetro de la actividad electrocatalítica del

material, siendo los materiales más activos al tener menores sobrepotenciales.^[26] El sobrepotencial se determina usando curvas de polarización a una densidad de corriente deseada, típicamente a 10 mA cm⁻² ^[27]. En algunas ocasiones también se describe la actividad electrocatalítica midiendo la corriente a cierto potencial.^[28]

Otra herramienta útil para evaluar la cinética y el mecanismo de la reacción es la curva de Tafel. Este tipo de análisis surge de dos aproximaciones aplicadas a la ecuación de corriente-potencial.^[29] La primera es no considerar los efectos del transporte de masa; esto se logra experimentalmente con corrientes pequeñas, soluciones bien agitadas y tiempos cortos de experimentación, obteniendo la ecuación de Butler-Volmer. En la segunda aproximación se considera que la reacción contraria a la que se evalúa ocurre con una rapidez mucho menor, lo cual se consigue experimentalmente con un sobrepotencial mayor a 118 mV.^[26] Con estas aproximaciones se obtiene la ecuación 12 en donde η es el sobrepotencial, α el coeficiente de transferencia de la reacción que se evalúa, n el número de electrones intercambiados, R la constante de los gases ideales, T la temperatura, F la constante de Faraday, j la densidad de corriente y j_0 la densidad de corriente de intercambio.

$$\eta = -\frac{2.303RT}{\alpha nF} * \log|j| + \frac{2.303RT}{\alpha nF} * \log|j_0| \quad (12)$$

En la curva de Tafel se grafica η en función de $\log|i|$. Esta curva permite determinar 2 descriptores importantes de la cinética de la reacción. Un descriptor es la pendiente de Tafel, que da información del mecanismo de reacción, teniendo que a menor valor de pendiente se tiene una mejor actividad.^[27] El otro descriptor es la densidad de corriente de intercambio (j_0), que es la corriente a $\eta = 0$. Este segundo descriptor depende de la energía de activación de la superficie^[26] y es función de la constante de transferencia electrónica (k_0), teniendo que a mayores j_0 se tiene una mejor actividad. Para que esta curva dé información respecto a la cinética evitando efectos de transporte de masa, se recomienda que estas curvas se reporten en un rango estrecho de potenciales, máximo 150 mV.^[26]

Puede calcularse como parámetro también el número de recambio (turn over frequency (TOF)) para este sistema usando la ecuación 13^[30], donde i es la corriente a cierto potencial, N_A la constante de Avogadro, F la constante de Faraday y N_{sa} el número de sitios activos. TOF corresponde al número de moléculas de O₂ formadas por segundo por sitio de Ni activo, asumiendo una eficiencia faradaica del 100 %.

$$TOF = \frac{i * N_A}{4FN_{sa}} \quad (13)$$

Aunque dentro de la caracterización de un EC es tan importante evaluar la estabilidad y la eficiencia faradaica como su actividad^[26], esta parte de la caracterización está fuera del alcance de la presente investigación, por lo que solo se estudió la actividad del EC.

La manera más correcta para reportar la actividad intrínseca de un EC es normalizándola por su área superficial electroquímica (ECSA) y hay diferentes métodos para determinarla según el material. Hay métodos para determinar ECSA de un electrodo metálico como el depósito de hidrógeno a bajos potenciales, *stripping* de CO, *stripping* de un ion metálico y determinación de la capacitancia de doble capa (C_{dl}). Para la determinación de ECSA de un óxido metálico puede usarse la reacción redox superficial del ion metálico, capacitancia de adsorción (C_{ads}), determinación del factor de rugosidad por AFM, microscopía electrónica y determinación de la C_{dl} . Cada una de estas técnicas tiene aproximaciones no demasiado exactas, por lo que están sujetas a una gran incertidumbre.^[31]

El método de determinación de la C_{dl} es el más popular para medir ECSA en un óxido metálico, dado el desconocimiento de los procesos redox del material; sin embargo, este método tampoco está exento de

errores. [31] Para pasar del valor de C_{dl} a ECSA se usa la capacitancia específica del material (μFcm^{-2}), un valor que impone cierta incertidumbre a la medida, pues varía con el potencial usado en su determinación, la estructura superficial y la composición del electrolito. Para óxidos metálicos suelen usarse valores de entre 22 y $130 \mu\text{Fcm}^{-2}$ en NaOH, más frecuentemente 40 y $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$ al ser valores típicos [31, 32], aunque hay referencias que indican valores más altos. Es inadecuado referirse a un valor universal de capacitancia específica, dada la variación de las reactividades de diversas superficies [23, 31]. Además de esta dificultad, reacciones paralelas en el electrodo tales como corrosión, intercalación y adsorción específica resultan en la sobrestimación de ECSA. [31]

Puede hacerse uso de 2 técnicas para determinar C_{dl} : CV y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para CV se hacen ciclos con diferente velocidad de barrido (v) y, puesto que la corriente capacitiva (i_c) es directamente proporcional a la velocidad de barrido, C_{dl} se puede determinar usando la ecuación 14. De acuerdo con Morales *et al.* [33] la ventana de potencial donde se haga la CV debe ser de cerca de 100 mV y no tener procesos faradaicos. Para EIS se puede hacer el estudio en el potencial al centro de la ventana escogida para C_{dl} y los resultados se ajustan a un circuito equivalente adecuado, siendo el circuito de la figura 3 el adecuado para el caso de un electrodo recubierto. [33] Como se trata de un sistema no ideal, se pueden obtener mejores ajustes usando un elemento de fase constante (CPE) en vez de un capacitor (C). Las ecuaciones para determinar C_{eff} , que es una estimación de C_{dl} , a partir de CPE según el circuito equivalente usado se muestran en (15) para circuito RC y (16) para el circuito de Randles, donde R_s es la resistencia no compensada, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga, y Y_0 y n son los parámetros de CPE. [34]

$$i_c = v * C_{dl} \quad (14)$$

$$C_{eff} = \frac{(Y_0 * R_s)^{1/n}}{R_s} \quad (15)$$

$$C_{eff} = \frac{(Y_0 * \frac{R_s * R_{ct}}{R_s + R_{ct}})^{1/n}}{\frac{R_s * R_{ct}}{R_s + R_{ct}}} \quad (16)$$

Watzel *et al.* [35] proponen una alternativa al uso de C_{dl} y esta es la determinación de C_{ads} de intermediarios de OER a bajos sobre potenciales. La C_{ads} es función del área superficial, varía según el material y es dependiente del potencial, presentando puntos máximos y mesetas [35] respecto a esta última variable. Para calcular la ECSA se debe medir la C_{ads} en un potencial de la meseta determinado con antelación [35], o como proponen Obradovic *et al.* [36], determinar, para cada material a caracterizar, C_{ads} en un rango de potenciales y escoger la C_{ads} máxima. La C_{ads} se determina usando EIS y ajustando el espectro al circuito equivalente mostrado en la figura 3 [35, 36], donde R_s es la resistencia no compensada, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga, CPE_{dl} elemento de fase constante que describe la doble capa eléctrica, CPE_{ads} elemento de fase constante que describe la capacitancia de los intermediarios adsorbidos y R_{ads} la resistencia a la adsorción [36].

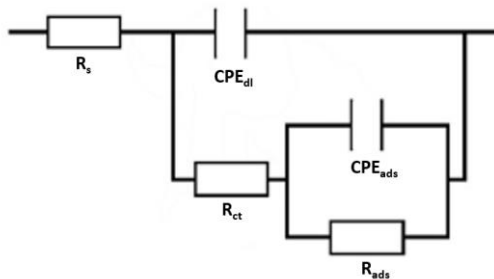


Figura 3. Circuito equivalente para reacciones electroquímicas de electrodos recubiertos y de reacciones que incluyen intermediarios de reacción

2. Justificación

Dada la degradación del medio ambiente y el calentamiento global, se hace necesario abandonar los combustibles fósiles como fuente de energía e implementar procesos verdes a nivel industrial. La electroquímica habilita tanto el uso y producción de vectores energéticos como una síntesis más amigable con el medio ambiente al tener la electrólisis muchas de las características de un proceso verde. Es crítico en estas aplicaciones el uso de un EC adecuado, por lo que se hace necesario en el campo de la química el desarrollo de EC eficientes que permitan adoptar estos procesos a escala industrial.

El $\text{Ni}(\text{OH})_2$, dadas sus propiedades, es un excelente candidato para la fabricación de EC para OER y EOG. Si bien existen numerosos artículos donde se usa la activación electroquímica en la síntesis de EON para catalizar estas reacciones, no se encontró un estudio comparativo de la mejora de la actividad electrocatalítica al activar anódicamente el material mediante diferentes técnicas electroquímicas.

2.1. Hipótesis

Considerando que la actividad de los EC para OER aumenta al emplear activaciones anódicas en medio básico, y dado que se pueden variar los parámetros de estas activaciones; la activación anódica de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en medio básico resultará en un aumento de su actividad electrocatalítica para OER y EOG, variando este cambio en la actividad con la técnica y los parámetros usados en la activación.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Sintetizar electroquímicamente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre GC y estudiar el cambio de la actividad electrocatalítica para OER y EOG al aplicar activaciones electroquímicas anódicas, con diferentes técnicas y parámetros, en medio básico.

2.2.2. Objetivos específicos

- Electrodepositar anódicamente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre GC encontrando la mejor técnica (CV o CA) y los mejores parámetros (composición de solución precursora, velocidad de barrido, potencial de depósito) para realizarlo.
- Determinar ECSA del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodepositado
- Determinar la actividad electrocatalítica del EON para OER y EOG.
- Activar el electrodo anódicamente mediante diferentes técnicas electroquímicas y comparar la actividad electrocatalítica resultante, escogiendo el mejor método de activación.
- Precisar el posible motivo del cambio en la actividad con las activaciones electroquímicas anódicas.

3. Método

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda ordinaria con configuración de 3 electrodos. El electrodo de trabajo, el de referencia y el indicador son GC, Ag/AgCl y grafito respectivamente. Para todos los experimentos se usó un potenciostato CHI 900C. Todas las disoluciones se prepararon usando agua desionizada ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) y se verificó periódicamente el potencial del electrodo usando ferrocenmetanol, complejo que presenta una respuesta ideal y tiene su $E_{1/2}$ centrado en 0.218 V vs. Ag/AgCl en KCl saturado^[37].

Para fines de comparación con otras investigaciones respecto a la actividad electrocatalítica del EON para OER se refieren los potenciales al electrodo reversible de hidrógeno RHE, usando la conversión de la ecuación 17,

donde E_{RHE} es el potencial referido al electrodo reversible de hidrógeno y $E_{Ag/AgCl}$ es el potencial referido al electrodo de Ag/AgCl.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.222 + 0.059 * pH \quad (17)$$

3.1. Síntesis de Ni(OH)₂

El electrodo de GC se limpió previo al electrodeposición del hidróxido de níquel. Éste se limpió primero sumergiéndolo en HNO₃ concentrado por 1 minuto y luego puliéndolo con 3 suspensiones de alúmina con tamaño de partícula de 1, 0.3 y 0.05 µm, sucesivamente. El pulido con el menor tamaño de partícula se llevó a cabo usando una máquina pulidora Metaserv 250 de Buehler a 275 rpm.

Una vez limpio el electrodo, se llevo a cabo el electrodeposición variando la composición de la solución precursora. Se mantuvo el uso de NiCl₂ 50 mM y Na₂SO₄ 0.1 M y se varió el ligante usado, empleando oxalato 0.1 M o acetato 0.1 M. La disolución se ajustó a pH 7 con NaOH antes de agregar la sal de níquel en ambos casos. Se exploró la posibilidad de hacer el electrodeposición anódico con cada una de estas dos soluciones precursoras distintas, haciendo una voltametría cíclica a potenciales progresivamente más altos, hasta tener un aumento en la corriente anódica.

Posteriormente se precisaron las condiciones de la síntesis escogiendo la técnica, la condición hidrodinámica, el potencial y el tiempo de depósito, que resultaran en la mayor transferencia de carga en la transformación de Ni(II) a Ni(III). Esta transferencia de carga se calculó usando el pico anódico del equilibrio redox Ni(II)/Ni(III) de una CV en NaOH 1M.

3.2. Activación electroquímica

Tras la síntesis en las condiciones óptimas, se probaron tres activaciones electroquímicas anódicas en NaOH 1 M. En el primero (denotado como CVL) se hizo una CV de 400 ciclos entre 1.2 V y 1.6 V vs RHE con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹. Para el segundo (denotado como CVS) se hizo también una CV de 400 ciclos, pero en una ventana más corta, de 1.4 V hasta 1.6 V vs. RHE. En el último tratamiento (denotado como P) se usó CA, aplicando pulsos de potencial de 200 s cada 0.01 V entre 1.55 V y 1.6 V vs. RHE. También se estudió un EON al que se le aplican dos activaciones sucesivas, CVL y P.

3.3. Caracterización

Se caracterizó cada material obtenido tras las activaciones y se comparó con el electrodo fresco (F), que es un EON al que no se le aplicó ningún tratamiento electroquímico tras su modificación con Ni(OH)₂, y con B, que es un EON compuesto únicamente por la fase β.

Se determinó la actividad electrocatalítica de EON activado para OER y para EOG. Para evaluar la actividad para OER se empleó una disolución de NaOH 1 M y se usaron como parámetros de actividad el sobrepotencial, la corriente a 1.6 V vs. RHE y la pendiente de Tafel. Para evaluar la actividad para EOG se usó una disolución de NaOH 1 M y glucosa 20 mM y se usaron como parámetros de la actividad electrocatalítica el potencial de arranque (onset potential) y la pendiente de Tafel. La pendiente de Tafel, el sobrepotencial y el potencial de arranque se determinaron usando una curva de polarización, la cual se mide usando una LSV con una v de 5 mV s⁻¹ desde 1.4 V a 1.7 V o 1.85 V vs. RHE. La corriente a 1.6 V vs. RHE y las características electroquímicas del material se evaluaron usando una CV con una v de 100 mV s⁻¹ desde 1.2 V a 1.6 V vs. RHE.

Se corrigió manualmente la caída óhmica de las curvas de polarización a un 100 %, restando al potencial el producto de la corriente y de la resistencia no compensada. La resistencia no compensada y C_{dl} se determinaron mediante EIS entre 1 y 10^5 Hz, con una amplitud de 5 mV y en un potencial de 1.40 V vs. RHE. Todos los espectros de impedancia se analizaron usando el software Zview®, removiendo los 7 puntos obtenidos a frecuencias más altas, dados los artefactos que surgen a altas frecuencias. Estos artefactos son debidos a las capacitancias parásitas y a los amplificadores de corriente y voltaje del potenciostato, que se desvían del comportamiento ideal en estas frecuencias.

Para determinar C_{ads} se siguió el método reportado por Watzele *et al.*^[35], procedimiento que busca reducir los efectos de la historia del material. Usando este método, tras la síntesis se llevó a cabo una CV de 100 ciclos entre 1.2 V y 1.6 V vs RHE con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Luego, con una LSV se partió de 1.2 V vs RHE hasta el potencial de análisis con una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} y se llevó a cabo EIS en las condiciones mencionadas anteriormente. Para determinar el área usando C_{ads} , este parámetro debe determinarse en función del potencial, con el fin de elegir el potencial idóneo para las caracterizaciones sucesivas, sea un punto máximo o una meseta.^[35, 36]

Se hace microscopía de barrido electrónico (SEM) con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900, obteniendo información de los electrones secundarios. Se hizo adicionalmente un análisis elemental usando espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

4. Análisis de Resultados

4.1. Síntesis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Es deseable, dada la solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en medio ácido, poder fijar un pH neutro con una solución amortiguadora que la mezcla de electrolitos propuesta por Lee *et al.*^[14] no tiene la capacidad de lograr, ya que el pKa del ácido acético es 4.74. Por esto se examinó la posibilidad de hacer el electrodeposición anódica con una solución precursora con diferente composición a la dada por Lee *et al.*, con una solución que tenga una zona buffer más cercana al pH neutro.

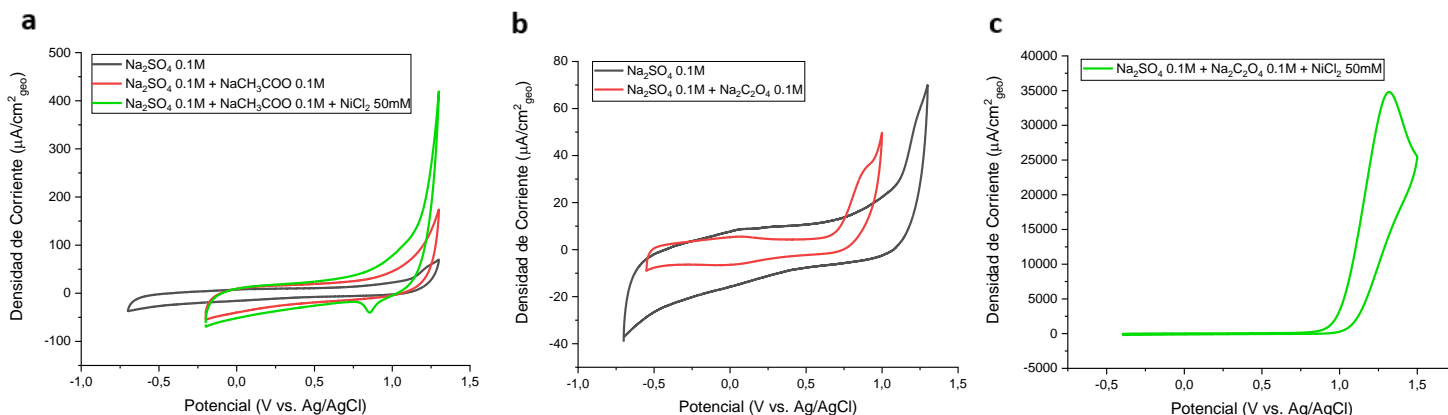


Figura 4. CV de GC (a) Na_2SO_4 0.1M (negro), NaCH_3COO 0.1M (rojo) y NaCH_3COO 0.1M + NiCl_2 50mM (verde), (b) Na_2SO_4 0.1M (negro), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1M (rojo) y (c) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1M + NiCl_2 50mM. La velocidad de barrido usada es 100 mVcm^{-1} y la corriente está normalizada con el área geométrica del electrodo de GC (0.07 cm^2).

En primera instancia se estudió el electrodeposición usando como solución precursora NiCl_2 50mM en el electrolito reportado por Lee *et al.*^[14] (Na_2SO_4 0.1M + NaCH_3COO 0.1M). Inicialmente se estudió el comportamiento de GC en Na_2SO_4 . En la figura 4 a y b se observa la ventana de potencial del GC en Na_2SO_4 0.1 M (curva negra). Las señales anódicas a aproximadamente 1.2 V y 0.1 V vs. Ag/AgCl pueden corresponder a la oxidación GC o de grupos funcionales sobre GC que, a pesar de las condiciones extremas de su síntesis, aún permanecen en la superficie^[38]. También pueden observarse las reducciones correspondientes para estos

procesos reversibles. Más allá de la señal a 1.2 V vs. Ag/AgCl hay un aumento en las corrientes anódicas, que corresponde a la oxidación de agua (OER).

Al agregar más componentes a la disolución hay cambios en el comportamiento sobre el electrodo. Al hacer CV en Na_2SO_4 0.1M + NaCH_3COO 0.1M, (figura 4a, curva roja) puede observarse un aumento en la corriente de OER, y ya no se observa la oxidación vista a 1.2V vs. Ag/AgCl. Al tener adicionalmente NiCl_2 en la disolución (figura 4a, curva verde), las corrientes anódicas a altos potenciales aumentan notablemente y en el barrido hacia potenciales negativos puede verse claramente una reducción, que correspondería a la reducción de NiOOH a Ni(OH)_2 , equilibrio mostrado en la figura 1.

Al caracterizar este electrodo en NaOH, puede verse una señal catódica cerca de 0.3 V vs. Ag/AgCl y una señal anódica cerca de 0.35V vs. Ag/AgCl con una señal no resuelta a mayores potenciales (Figura 5a). Estas señales obtenidas son similares a las reportadas en bibliografía para los electrodepósitos de Ni(OH)_2 , referencias que confirman la identidad del depósito usando difracción de rayos X (DRX)^[39], por lo que se considera que la presencia de estas señales confirma el electrodepósito de Ni(OH)_2 .

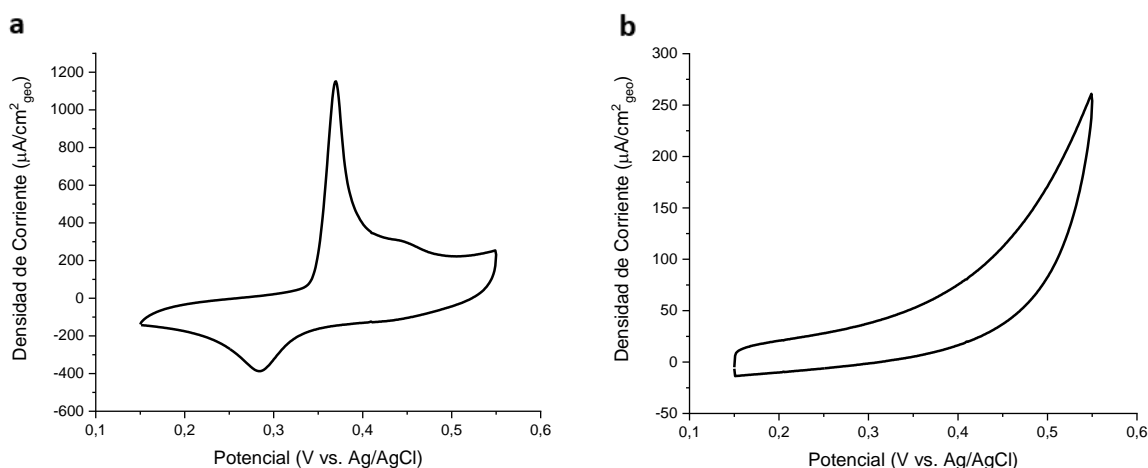


Figura 5. CV en NaOH 1M de materiales sintetizados en solución precursora de (a) Na_2SO_4 0.1M + NaCH_3COO 0.1M + NiCl_2 50mM y (b) Na_2SO_4 0.1M + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1M + NiCl_2 50mM. La velocidad de barrido usada es 100 mVcm^{-1} y la corriente está normalizada con el área geométrica del electrodo de GC (0.07 cm^2).

Se consideró la opción de usar un buffer de boratos para tener un tampón a un pH de 8, sin embargo, bajo estas condiciones Ni^{2+} es poco soluble. Se decidió entonces agregar un ligante que permita tener Ni^{2+} soluble como un complejo de coordinación. Se escogió el ligante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y usando el software Medusa, se hizo un diagrama de solubilidad que indica que a pH 8, todas las especies son solubles. Se decidió estudiar el comportamiento del sistema sin boratos para determinar si el depósito es factible. Para la nueva solución precursora propuesta se mantuvo el uso de Na_2SO_4 , dado el papel que tiene el SO_4^{2-} como aceptor de protones en la formación del óxido, facilitando el proceso^[14].

Se repitió para la solución precursora de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ el mismo procedimiento usado para estudiar el electrodepósito en la solución precursora de NaCH_3COO . Se puede observar en la CV de GC en Na_2SO_4 0.1M + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1M (figura 4b, curva roja) que este ligante es electroquímicamente activo, con un pico anódico a aproximadamente 0.9 V vs. Ag/AgCl. La corriente de OER a 1.3 V vs. Ag/AgCl también aumenta apreciablemente, respecto a la corriente en este mismo potencial en ausencia de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($1.50 \times 10^4 \mu\text{Acm}^{-2}$, no se muestra en gráfica), siendo posible que este aumento en la actividad del electrodo se deba a la presencia de nuevos grupos funcionales en la superficie del carbono vítreo.

Al hacer la CV en la solución que contiene adicionalmente NiCl_2 (figura 4c), la corriente anódica a 1.3 V vs. Ag/AgCl aumentó aún más ($3.45 \times 10^4 \mu\text{Acm}^{-2}$), lo que puede deberse a la oxidación adicional de Ni^{2+} , sin

embargo, al caracterizar el electrodo en NaOH no se observaron las señales características del material depositado (figura 5b). Tampoco se observaron al intentar el electrodeposición llevando el electrodo hasta 1.5 V vs. Ag/AgCl. Al no lograrse el electrodeposición con esta solución precursora, no se continuó con la adición de boratos.

En vista de los resultados obtenidos para la solución precursora de oxalatos, se optó por usar la disolución de acetatos ajustando a pH 7 previo a la adición de NiCl₂, sin embargo, considerando que esta solución no está amortiguada para estos valores de pH. Se sabe que los ligantes no electroactivos que no llevan a cabo transferencias de carga metal-ligante, como es el caso del acetato, facilitan la oxidación del ion metálico, haciendo que el mecanismo de transferencia de carga de esfera externa sea más probable^[14]. Sin embargo, también es necesario que el complejo que se forme con el metal tenga una baja constante de estabilidad, e idealmente que el ligante tenga un mayor pKa para que sea un buffer a pH más cercano al neutro^[14].

Habiendo elegido la solución precursora, se hicieron series de electrodeposiciones potenciostáticas (a diferentes potenciales) y potenciodinámicas (entre 0.65 V y 1.3 V vs Ag/AgCl) optimizando el potencial de síntesis y la velocidad de barrido respectivamente. En estas diferentes síntesis se tuvo como parámetro de optimización la carga bajo el pico anódico del equilibrio redox del níquel (Ni(OH)₂ ↔ NiOOH), medida de la cantidad de níquel accesible. En la síntesis potenciodinámica se varió la velocidad de barrido manteniendo el tiempo de síntesis constante (Tabla 1). Se encontró que, al aumentar la velocidad de barrido, aumenta la carga del pico anódico. Esto puede deberse a que, en el barrido cíclico de potencial, el Ni depositado experimenta las reacciones redox que pueden llevar a cambios de fase irreversibles y aislamiento de las fases^[40], y una mayor velocidad de barrido podría impedir la extensión de estas transformaciones.

Tabla 1. Carga transferida en el pico anódico del equilibrio redox del EON sintetizado potenciodinámica y potenciostáticamente, variando potencial de síntesis y velocidad de barrido en la síntesis respectivamente. Carga determinada en CV en NaOH 1 M con v de 100 mVs⁻¹ en ventana de 0.15 a 0.55 V vs. Ag/AgCl.

Potenciodinámica		Potenciostática	
Velocidad de barrido (mV/s)	Carga bajo pico anódico (C)	Potencial de síntesis (V vs. Ag/AgCl)	Carga bajo pico anódico (C)
50	1.95x10 ⁻⁶	1.3	9.14x10 ⁻⁸
100	5.49x10 ⁻⁶	1.4	1.56x10 ⁻⁵
200	6.09x10 ⁻⁶	1.5	4.05x10 ⁻⁵
500	1.03x10 ⁻⁵	1.6	2.40x10 ⁻⁶
		1.7	9.62x10 ⁻⁸
		1.8	3.45x10 ⁻⁸

Para determinar el potencial más adecuado para la síntesis potenciostática, ésta se llevó a cabo usando los potenciales de 1.3 V a 1.8 V vs. Ag/AgCl con 0.1 V de diferencia. En la Tabla 1 se observa que hay un valor óptimo para el electrodeposición potenciostático anódico, siendo la carga casi despreciable para todos los potenciales usados a excepción de 1.4 V, 1.5 V y 1.6 vs. Ag/AgCl. La carga para el EON sintetizado 1.5 V vs. Ag/AgCl tiene mayor valor, por lo que, de acuerdo con el criterio planteado, este sería el potencial óptimo para la síntesis en el intervalo explorado. En vista de una posible desactivación en la síntesis potenciodinámica y de que se tienen mayores cargas de pico anódico con potencial constante, se escogió hacer la síntesis usando una técnica potenciostática en lugar de la potenciodinámica, siendo esta última la más usual para electrodeposiciones anódicas.

En la síntesis potenciostática se tiene que la carga de la CA decae rápidamente con el tiempo, lo cual se debe a una baja difusión del complejo de Ni²⁺ hasta la superficie del electrodo^[11]. Para mejorar este aspecto se decidió agitar la disolución con un agitador magnético de 5mm a aproximadamente 700 rpm ubicado 5mm por

debajo de la superficie del electrodo de trabajo, esto a falta de un electrodo de disco rotatorio. En la Tabla 2 se compara la carga bajo el pico anódico proceso redox del EON sintetizado a potencial constante (1.5 V vs Ag/AgCl) por 60 y 120 s con y sin agitación.

Al comparar las 2 síntesis no agitadas, se tiene en promedio una mayor carga para la síntesis de 60 s que para la de 120 s. Este resultado contraintuitivo puede tener sentido pues, al tratar el material sintetizado por 120 s con 200 ciclos de un barrido de potencial entre 0.15 V y 0.55 V vs. Ag/AgCl en NaOH 1 M, la carga transferida en el pico anódico aumenta, en promedio el doble, lo que sucede para las tres repeticiones. Es posible entonces que la síntesis prolongada haya causado que crecieran los núcleos hasta tocarse, disminuyendo la cantidad de Ni expuesto y que, al llevarse a cabo los ciclos, se hayan formado grietas^[25] que exponen este material.

Tabla 2. Carga transferida en el pico anódico del equilibrio redox de EON sintetizado potencioestáticamente, variando tiempos y regímenes hidrodinámicos. Carga determinada por en CV en NaOH 1 M con v de 100 mVs⁻¹ en ventana de 0.15 a 0.55 V vs. Ag/AgCl

	Tiempo de síntesis (s)	Carga bajo pico anódico (C) Primer ciclo	Carga bajo pico anódico (C) Tras 200 ciclos
Sin agitación	60	2.90×10^{-6}	2.15×10^{-6}
	120	1.84×10^{-6}	3.90×10^{-6}
Con agitación	60	3.21×10^{-5}	1.23×10^{-5}
	120	4.48×10^{-5}	1.31×10^{-5}

De acuerdo con los resultados obtenidos, al mejorar el transporte de materia con la agitación se tienen cargas un orden de magnitud más grandes, sin que haya una diferencia considerable entre la síntesis de 60 s y la de 120 s. Teniendo lo anterior en cuenta se tiene que, dentro de las condiciones exploradas, el electrodeposito que resulta en una mayor carga transferida en el pico anódico, y por lo tanto en una mayor cantidad de sitios activos de Ni(OH)₂, es el que se lleva a cabo mediante una síntesis potencioestática a 1.5V vs. Ag/AgCl por 60 s con agitación, en una disolución precursora de Na₂SO₄ 0.1 M, NaCH₃COO 0.1 M y NiCl₂ 50 mM.

4.2. Cálculo del área electroquímicamente activa

Para estudiar la actividad intrínseca del EON se debe normalizar su respuesta de corriente con el ECSA, siendo uno de los métodos para determinarla el cálculo de C_{ads}. Para determinar ECSA a partir de C_{ads}, se debe primero determinar C_{ads} en función del potencial usando EIS, con el fin de elegir el potencial a usar en las caracterizaciones sucesivas, ya sea el potencial en una meseta o un máximo. Esto se hace para EON en un rango de potencial de 1.52 V a 1.64 V vs RHE con un intervalo de 0.01V (figura 6a).

La curva A de la figura 6a corresponde a un único EON que es sometido a las EIS de 1.56 V a 1.64 V vs RHE con un intervalo de 0.01V. C_{ads} en función del potencial para esta curva tiene un comportamiento disperso, diferente al esperado. Al repetir el experimento haciendo CV entre cada EIS, se observa que las señales del equilibrio redox de Ni cambian tras cada EIS, cambiando también su actividad electrocatalítica para OER. Al basarse este método en la adsorción de intermediarios de la OER, un cambio en la actividad puede cambiar la C_{ads}.

Se repitió este experimento ahora sintetizando un electrodo para cada punto (figura 6a curvas B y C). Al hacer CV de cada electrodo tras la síntesis y antes de EIS, se observa que tienen cargas de pico anódicas distintas, indicando una falta de reproducibilidad en la síntesis. Igual que en la curva A, se tienen resultados dispersos donde no se aprecia una meseta diferente a la del potencial de arranque. Es importante que el análisis no se haga a potenciales cercanos al potencial de arranque, pues el espectro de impedancia incluirá características

de la transferencia de carga de reacciones que puedan ocurrir antes de la OER^[41]. La falta de reproducibilidad en la síntesis puede ser mejorada si estos experimentos se hacen en una capa lo más delgada posible^[36], pues una capa más gruesa introduce variaciones en el material^[42].

Hay una imposibilidad de elegir un potencial apropiado o de hacer EIS en un barrido de potenciales y determinar el máximo de C_{ads} en un bajo sobrepotencial, dadas las variaciones entre los electrodos sintetizados y los cambios de comportamiento con el uso de EIS mencionados anteriormente. Por esto se optó por determinar ECSA con C_{dl} , determinando esta última usando EIS a 1.4 V. Esto se decidió a pesar de que, de acuerdo con Watzele *et al.* ^[42], la determinación de ECSA con la C_{dl} puede presentar desviaciones de hasta el 100% (contrastando con el método que usa C_{ads} , que tiene desviaciones del $\sim 30\%$), dadas contribuciones no predecibles del bulto, dispersión del parámetro n , contribuciones de *space charge layers* o contribuciones faradaicas no separables^[42].

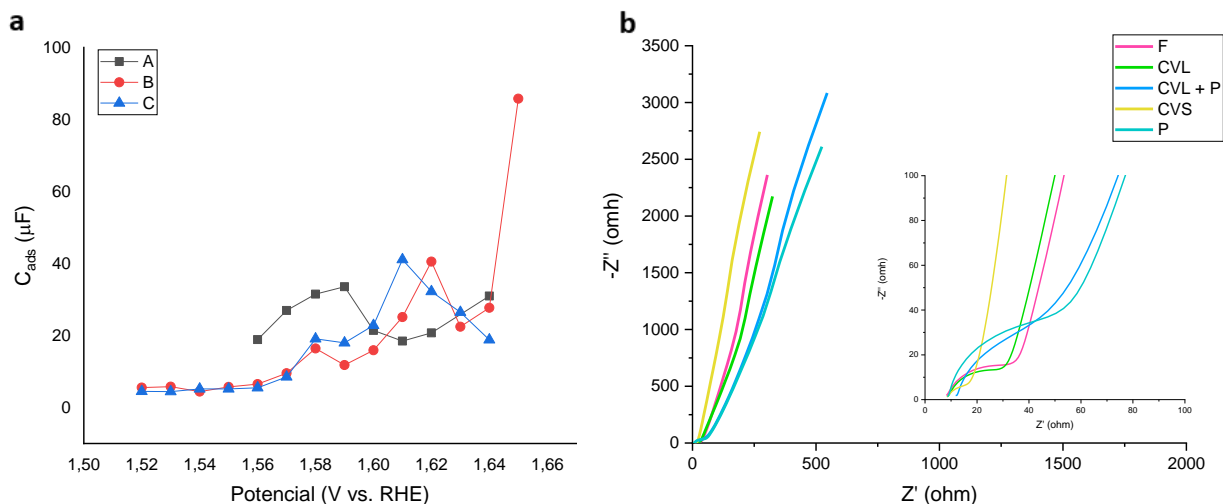


Figura 6. (a) C_{ads} en función del potencial aplicado en EIS para determinarla. (b) Espectros de impedancia electroquímica a 1.4 V vs. RHE de los materiales estudiados y ampliación del espectro a altas frecuencias en inserto.

Para determinar C_{dl} se hizo EIS a 1.4V vs RHE (figura 6b) sobre cada muestra una vez se ha activado el material, pues si se mide antes de la activación podría modificarse la interfase durante la medición llevando a resultados aleatorios^[41]. Se escogió este potencial pues si se elige uno más bajo, la especie presente en la superficie será $Ni(OH)_2$. Esto es problemático pues al tener una baja conductividad, se está determinando ECSA del sustrato, mas no del material de interés^[12]

Para validar la información recabada usando EIS debe asegurarse estabilidad, que no haya cambios en el sistema en función del tiempo; linealidad, que la respuesta de corriente sea lineal dentro de la amplitud usada; y causalidad, que la respuesta sea producto de la alteración. Se pueden verificar estas condiciones usando las relaciones de Kramers-Kronig (KK), sin embargo, al no tener el software para hacerlo, se puede considerar que, al ajustarse satisfactoriamente la respuesta al circuito equivalente (que sí satisface estas relaciones), la respuesta satisface también KK. Se usó como criterio de ajuste una baja χ^2 , esto es un valor menor a 1×10^{-3} .

Se calculó ECSA determinando la C_{dl} usando el circuito equivalente de la figura 3, que es válido para este sistema de electrodo recubierto, y usando como capacitancia específica $40 \mu F cm^{-2}$, valor ampliamente usado para este sistema (Tabla 4). Puede advertirse que algunas de las ECSA determinadas son menores que el área geométrica del electrodo ($0.07 cm^2$), por lo que se atribuyó ésta únicamente al material de Ni disperso en el sustrato de GC.

Adicionalmente se puede observar en los espectros de impedancia de la figura 6b recolectados a 1.4 V vs. RHE, un potencial donde se está llevando a cabo la oxidación de $Ni(OH)_2$, que no hay impedancia de Warburg, por

lo que se puede concluir que la oxidación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no está limitada por difusión, sino que es superficial. Esto se corroboró graficando $\log(i)$ en función de $\log(v)$ y obteniendo en la pendiente valores cercanos a la unidad. En el inserto de la Figura 6b se tiene una ampliación del espectro a altas frecuencias. Puede observarse que la resistencia no compensada (la resistencia usada para la corrección de la caída óhmica) es similar para cada experimento, pero que, dados los comportamientos electroquímicos diferenciados de cada material la resistencia a la transferencia de carga al potencial de análisis (1.4V vs RHE) es diferente.

4.3. Activación electroquímica, caracterización y actividad electrocatalítica para OER

En vista de que, al aplicar técnicas electroquímicas, las propiedades de los EON cambian, se decidió continuar con la optimización de la actividad electrocatalítica mediante la activación electroquímica usando las activaciones CVL, CVS y P descritas anteriormente. Si bien la síntesis de los materiales no es perfectamente reproducible, las características obtenidas tras la activación tienen una clara tendencia. Se han escogido algunos experimentos representativos para ilustrar los resultados expuestos. En la Figura 7 se observan los cambios en el comportamiento electroquímico del material tras cada activación.

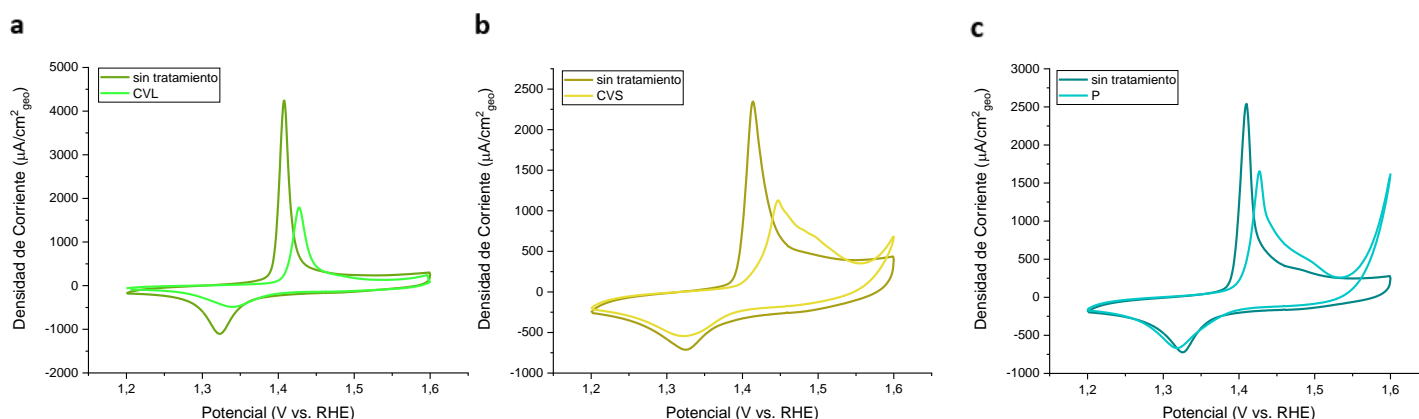


Figura 7. CV de electrodos de GC modificados con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NaOH 1 M, activados con (a) CVL, (b) CVS y (c) P. Se muestra el comportamiento del electrodo previo a la activación (sin tratamiento) y posterior a la activación. La velocidad de barrido usada es 100 mVcm^{-1} y la corriente está normalizada con el área geométrica del electrodo de GC (0.07 cm^2)

Puede observarse que el comportamiento electroquímico del material cambia bastante tras cada activación. En las tres se tiene una disminución de la carga en el pico anódico del equilibrio redox del níquel, siendo esta mayor para CVL. En CVS y P se observa la formación de una señal no resuelta a 1.49 V y ambos materiales tienen un aumento notable en su actividad electrocatalítica para OER, evidenciado por la corriente a 1.6V. Este aumento de la actividad electrocatalítica para OER es mayor para P, aumentando la rapidez de la reacción más de 30 veces. Para las tres activaciones, al tratar el material el pico anódico se mueve hacia potenciales más altos, y solo para CVL el pico catódico lo acompaña.

Tras CVL parece formarse una señal no resuelta a potenciales ligeramente superiores a los del pico anódico y aumenta su actividad casi imperceptiblemente. Lyons *et al.*^[30] reportan el aumento de la actividad electrocatalítica para OER de una película de óxido de níquel con una activación de CV por 150 u 85 ciclos entre 1.1 V y 1.6 V vs. RHE a 10 mV s^{-1} en NaOH 1 M o 5 M, dependiendo de cómo se sintetizó el material^[30]. De acuerdo con lo obtenido, el aumento de actividad reportado por Lyons *et al.* no se da a altas velocidades de barrido.

El aumento de actividad puede estar dado por un cambio gradual de una fase cinéticamente favorecida por el método de síntesis, a una fase termodinámicamente favorecida. Este cambio, de acuerdo con la revisión bibliográfica, probablemente corresponde a la deshidratación de la fase turbostrática ($\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$)

transformándose en la fase cristalina (β -Ni(OH)₂), más activa para OER. Idealmente podrían evaluarse las fases presentes usando DRX o TEM, sin embargo, por limitaciones en el uso de los equipos para ello, esto no fue posible. Como alternativa, se compararon los comportamientos de los materiales con β -Ni(OH)₂, obtenida a partir del electrodo recién sintetizado (Figura 8) mediante un tratamiento (denotado como B). B consiste en el calentamiento del electrodo en una disolución de NaOH 30 % a 90 °C por 5 h^[36].

Puede observarse que el electrodo con el tratamiento B genera lo que parece una fase pura, con una sola señal anódica en 1.48 V, casi el mismo potencial donde se encuentran las señales no resueltas de los materiales tratados con P y CVS. Al tratar el electrodo con B hay una pérdida de la carga del pico anódico y un aumento en la actividad electrocatalítica para OER de dos órdenes de magnitud. B tiene la mayor actividad electrocatalítica, por lo que se indujo que la mayor actividad electrocatalítica tras las activaciones CVS y P se debe a la presencia de la fase β en el material.

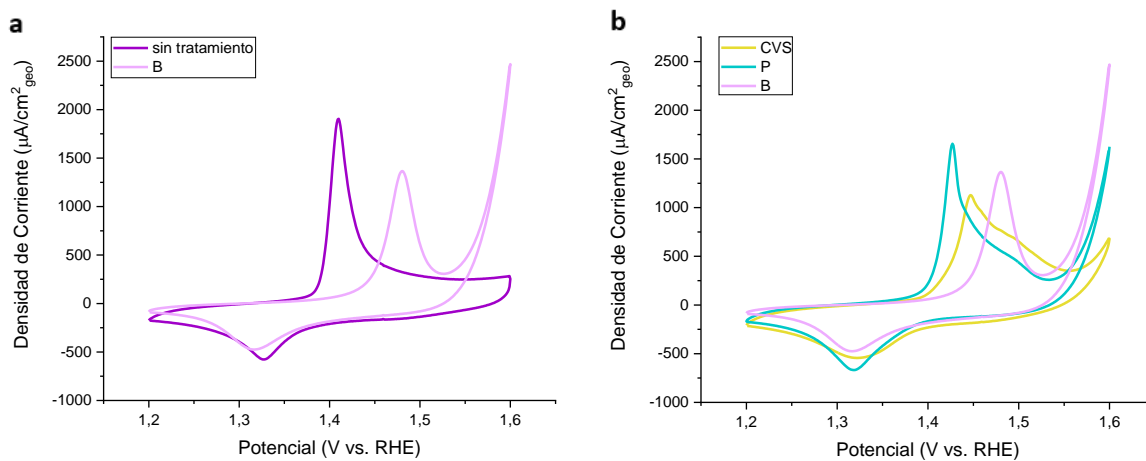


Figura 8. CV de electrodos de GC modificados con Ni(OH)₂ en NaOH 1 M. (a) electrodo tratado con B, antes y después del tratamiento (b) comparación de CV de electrodos CVS, P y B. La velocidad de barrido usada es 100 mVcm⁻¹ y la corriente está normalizada con el área geométrica del electrodo de GC (0.07 cm²)

Para validar esta inducción, se desea recabar más información de la incidencia de la presencia de la fase β en la actividad electrocatalítica. Para esto se atribuye la señal anódica a bajos potenciales a la oxidación de α -Ni(OH)₂ a γ -NiOOH, y la señal anódica a altos potenciales a la oxidación de β -Ni(OH)₂ a β -NiOOH^[36] y se calcula la contribución de cada fase en la señal anódica total. Esto se hace separando las 2 señales anódicas mediante una deconvolución que, siendo el proceso inverso a la convolución, separa la señal total en 2 funciones, cada una describiendo una señal. La deconvolución se hace usando el software OriginPro. Una vez obtenidas las funciones que describen cada señal, se determina el área bajo la curva y así se determina la carga intercambiada en la oxidación de cada fase.

Se deconvolucionan las señales anódicas para la CV del material CVS usando dos funciones gaussianas a 1.45 V y una a 1.50 V, y de P usando dos funciones gaussianas a 1.43 V y una a 1.47 V. Las cargas a potenciales mayores se atribuyeron a la formación de β -NiOOH y aquellas a potenciales menores a la formación de γ -NiOOH^[36]. Si se quiere calcular la cantidad de sitios activos se debe tener en cuenta que para oxidar el material hasta β -NiOOH se requiere del intercambio de 1 electrón y para oxidar hasta γ -NiOOH se requiere intercambiar 1.67 electrones^[36].

En la tabla 3 se observan las cargas deconvolucionadas, número de sitios activos calculado (asumiendo que todos los átomos de níquel son sitios activos) y la fracción molar de las fases γ y β calculada. Se puede observar que la fracción de las fases cambia con el pretratamiento y que el material P, que tiene una mejor actividad electrocatalítica para OER, tiene una mayor fracción molar de la fase β .

Dadas las posibles inexactitudes en la determinación de ECSA, adicionalmente se calculó TOF a 1.6 V vs. RHE, extrayendo el valor de la corriente a este potencial de la CV en NaOH 1M. Esta corriente se mide usando como línea base la corriente en la misma CV justo antes de que se dé OER, buscando excluir las corrientes capacitivas. Sin embargo, las corrientes capacitivas no son constantes y al haber adsorción durante OER pueden aumentar. Para usar la corriente a 1.6V vs. RHE para determinar TOF éstas se asumen despreciables.

Tabla 3. Carga transferida en pico anódico, de CV en NaOH 1M, deconvolucionada para CVS y P. Fracción de cada fase y número total de sitios activos.

	Carga a altos potenciales (C)	Carga a bajos potenciales (C)	Fracción molar fase β	Fracción molar fase γ	Número de sitios activos
CVS	1.39×10^{-5}	2.79×10^{-5}	0.454	0.546	1.91×10^{14}
P	1.79×10^{-5}	2.78×10^{-5}	0.519	0.481	2.16×10^{14}

TOF de EON para OER cambia tras las activaciones. TOF para CVS es 0.01497 s^{-1} para el material antes de tratar y 0.188 s^{-1} para el material después de tratar; para P, TOF es 0.01228 s^{-1} para el material antes de tratar y 0.672 s^{-1} para el material después de tratar. En ambos casos el aumento de la actividad es demás de un orden de magnitud, siendo P el más activo.

En la Figura 9 se tienen las curvas de polarización en NaOH 1 M normalizadas con ECSA y con la caída óhmica corregida al 100 % para cada material estudiado, para la fase β de referencia y para el sustrato (GC). Lo primero que puede observarse es que la actividad electrocatalítica está totalmente dada por el material de Ni y nada de esta corresponde al sustrato, al tener éste una corriente nula en todo el barrido de potencial. Se observa también que hay un cambio en el orden de actividad al pasar de bajos a altos potenciales, pero que, arriba de densidades de corriente de 5 mA cm^{-2} , la tendencia en la actividad se mantiene en todos los potenciales analizados.

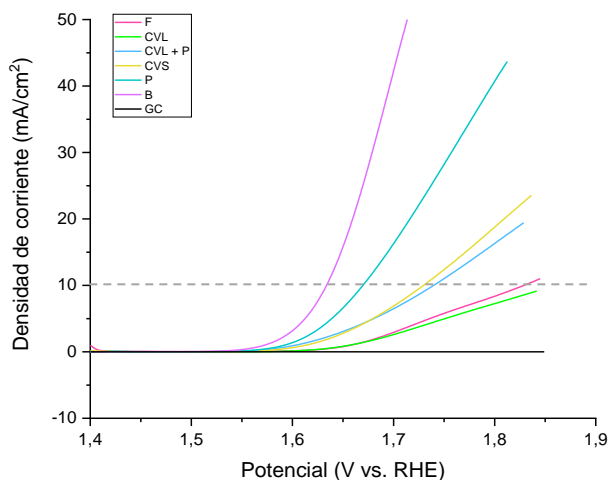


Figura 9. Curvas de polarización de los materiales activados, B y el material sin tratar en NaOH 1 M, tomadas con LSV con v de 5 mVs^{-1} . Estas curvas están normalizadas con ECSA y tienen la caída óhmica corregida al 100%.

Para una mejor comparación de las actividades electrocatalíticas de los materiales se determinó el sobrepotencial, definiéndolo, como es usual, como el sobrepotencial requerido para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} (Tabla 4). En vista de que en los electrolizadores reales hay caída óhmica, es útil conocer la actividad con el sobrepotencial no compensado, por lo que esta información también se incluye en la Tabla 4. Puede observarse que las diferencias en los sobrepotenciales compensados y no compensados

varían y son pequeñas, sin embargo, estas diferencias se hacen importantes a altas densidades de corriente, como en un proceso industrial.

Los materiales de mejor a peor actividad electrocatalítica de acuerdo el sobrepotencial de la curva de polarización normalizada con ECSA van en el siguiente orden: B>P>CVS>CVL>F. B tiene la mejor actividad, corroborando nuevamente que la fase β tiene una mayor actividad que la fase γ y que es su formación lo que se busca con estas activaciones electroquímicas. La activación electroquímica que resulta en la mejor actividad electrocatalítica es P, estando su desempeño más cercano a la referencia de la fase β que a los demás materiales tratados. El tratamiento con el mínimo desempeño es CVL, no alcanzando la cinética necesaria para tener una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} , resultando en una actividad electrocatalítica peor que el material fresco, llevándose a cabo, más bien, una desactivación.

Para estudiar qué procesos podrían haber ocasionado este descenso en la actividad electrocatalítica para OER, se hicieron estudios de SEM y EDS, lo cual fue llevado a cabo por el Dr. Iván Puente Lee, en las instalaciones de la USAII. Se esperaba poder observar cambios en la morfología o composición del material, pero en las micrografías no pueden observarse las partículas de Ni(OH)_2 , ni aun empleando un aumento de 7000x. Sin embargo, usando EDS se pueden obtener mapas de distribución elemental, donde sí puede observarse la presencia de Ni, lo que parece indicar que estas partículas son de un tamaño muy pequeño, incluso nanométrico (figura 10).

Tabla 4. ECSA y sobrepotenciales para OER (con y sin corrección de caída óhmica) de curva de polarización normalizada con ECSA y con área geométrica para los materiales estudiados en NaOH 1M.

	ECSA (cm^2)	Área _{ECSA}		Área _{GEO}	
		η_{IRCorr}	η	η_{IRCorr}	η
F	0.042	0.598	0.601	-	-
CVL	0.089	-	-	0.583	0.589
CVL + P	0.106	0.508	0.518	0.470	0.477
CVS	0.058	0.500	0.505	0.520	0.527
P	0.095	0.438	0.447	0.423	0.429
B	0.069	0.402	0.408	0.403	0.409

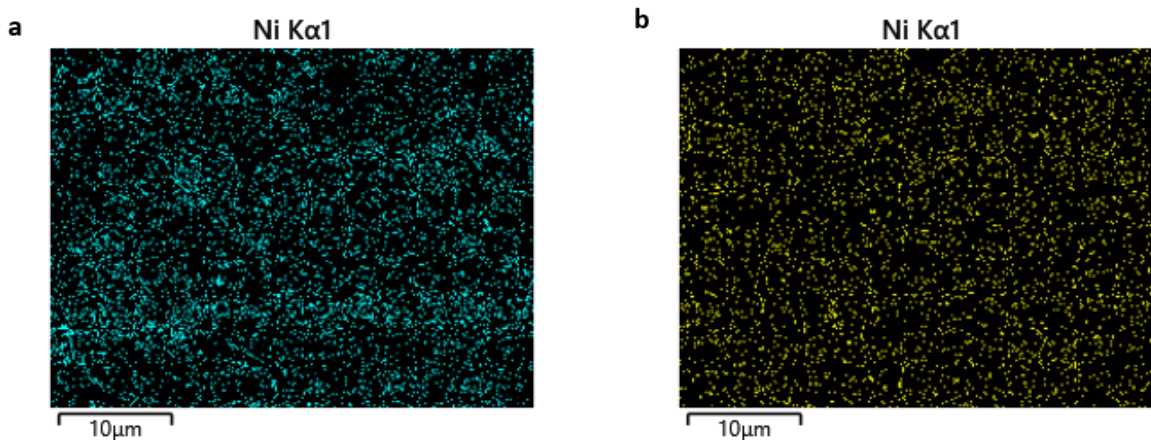


Figura 10. Mapa de distribución del elemento Ni en la superficie analizada mediante EDS. (a) material sin tratar (electrodo fresco) (b) material activado con CVL

Al comparar los mapas de distribución elemental, parece que en el electrodo fresco hay mayor cantidad de Ni en el área. Al evaluar la concentración elemental porcentual se tiene que en el electrodo fresco hay 1.8% de

Ni, mientras que en el electrodo tratado con CV hay 0.2 % de Ni. Esto puede indicar que la actividad disminuye al perderse material activo por exfoliación.

En vista de que durante el uso del EC en la oxidación de agua pueden darse este tipo de desactivaciones, es de interés conocer si se puede recobrar la actividad electrocatalítica. Para este propósito se usó la mejor activación con el material desactivado y se evaluó su desempeño, el material resultante se denotó como CVL+P. Este material resulta tener una mejor actividad que el material degradado (CVL) y que el material fresco (F), llegando incluso a tener actividades similares a CVS. De acuerdo con Lee *et al.*^[40], la degradación en CVL está dada por cambios de fase irreversibles y aislamiento de las fases^[40], es posible que este tratamiento pueda regenerar el material a la fase β , contrarrestando la pérdida de área activa.

Para el presente estudio también es de interés evaluar la actividad electrocatalítica normalizada con el área geométrica. Esto es porque la determinación de ECSA mediante el método usado puede tener grandes errores^[42] y además al normalizar las curvas de polarización usando esta ECSA se normalizó un proceso faradaico con un método basado en adsorción no faradaica^[27], pudiendo incurrir en errores. Adicionalmente la activación o desactivación de un material puede estar relacionada con la exposición u ocultamiento del material electrocatalítico, lo cual no es considerado cuando se determina la actividad intrínseca del material.

Evaluando la actividad normalizada con el área geométrica con respecto al sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} , se tiene que el orden de actividad de mayor a menor es $B > P > CVS > CVL > F$. En este caso F no llega a esta densidad de corriente, pero al aplicar CVL sí, por lo que habría una activación. Esta activación podría estar dada por el aumento del área superficial, por lo que al determinar la actividad intrínseca esta no es considerada. Al tratar el material CVL con P se tiene que CVL+P tiene mejor actividad que CVS.

Al hacer la gráfica de Tafel a partir de la información recabada con las curvas de polarización (Figura 11) en un amplio rango de sobrepotenciales (de 0.37V a 0.6V vs. RHE), se observa que la pendiente de Tafel aumenta al aumentar el sobrepotencial. Hay un punto de inflexión que varía para cada muestra, pero para todas hay un comportamiento diferenciado a bajos y altos sobrepotenciales. Se determinaron las pendientes de Tafel a bajos y altos sobrepotenciales, aproximadamente desde 0.37 V hasta 0.44 V vs. RHE y desde 0.52 V hasta 0.60 V vs. RHE (Tabla 5); el ajuste lineal se da con un factor de correlación mayor a 0.999 para ambas secciones de las curvas de todas las muestras, a excepción de B a altos sobrepotenciales que presenta perturbaciones. El cambio de la pendiente de Tafel con el potencial ya ha sido reportada antes para EC de metales de transición como Fe, Co y Ni^[29]. En vista de que la pendiente de Tafel depende del mecanismo de reacción, se tiene que hay un cambio en el mecanismo al pasar de bajos a altos sobrepotenciales.

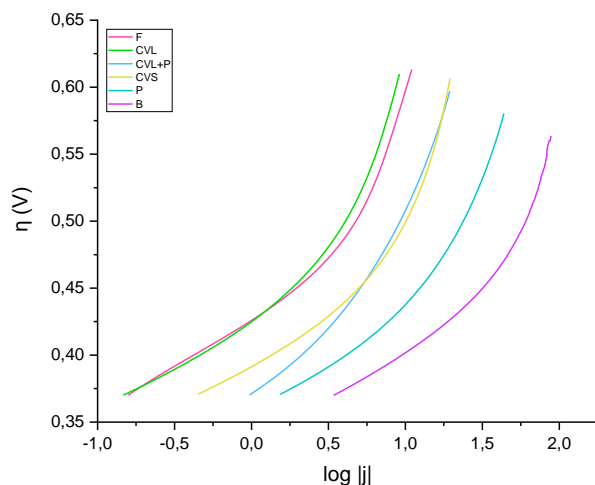


Figura 11. Curvas de Tafel de cada electrodo en el rango de sobrepotenciales de 0.37 V a 0.6 V. Tomadas con LSV en NaOH 1 M con v de 5 mVs^{-1} .

Tabla 5. Pendientes de Tafel a altos y bajos sobrepotenciales para cada muestra, determinadas con curvas de polarización recolectadas con LSV en NaOH 1 M con v de 5 mVs⁻¹.

	Pendiente de Tafel (mV/dec)	
	altos η	bajos η
F	351	69.6
CVL	350	69.6
CVL+P	314	97.5
CVS	445	72.1
P	301	79.3
B	336	75.9

Pueden sacarse algunas conclusiones al analizar estas pendientes comparativamente entre las muestras. Los mecanismos de reacción son diferentes en estos rangos de potencial, siendo la cinética mayor a potenciales bajos, ya que hay un mayor cambio en la transferencia de carga por unidad de potencial. Tanto a potenciales altos como bajos F y CVL tienen la misma pendiente y por ende el mismo mecanismo de reacción, por lo tanto, es posible que al aplicar CVL no haya un cambio más allá de la desactivación del electrodo. A potenciales bajos este par de muestras tienen la menor pendiente, lo que indicaría una mejor cinética contradiciendo las conclusiones a las que se llegaron anteriormente. De hecho, el orden de actividad es totalmente diferente a altos y bajos sobrepotenciales de acuerdo con la pendiente de Tafel; sin embargo, a bajos sobrepotenciales hay una mayor contribución de las corrientes capacitivas, lo que hace que la pendiente sea menos exacta^[27].

A pesar de que la pendiente de Tafel es más exacta a altos sobrepotenciales, este parámetro de actividad no se corresponde a cabalidad con el parámetro del sobrepotencial, pues, según el primero, el material con mayor actividad es P, seguido en orden de mayor a menor actividad por CVL+P, B, CVL, F y CVS.

4.4. Actividad electrocatalítica para EOG

Con los resultados expuestos anteriormente, es claro que las activaciones tienen efectos para OER, y por ello estas también han sido usadas para activar electrodos de NiOOH para la oxidación de glucosa^[25]. En esta parte de la investigación, se activó Ni(OH)₂ con los tratamientos que mejor desempeño tuvieron para OER (P y CVS) y se evaluó su desempeño para la electrocatalisis de la oxidación de glucosa en una disolución de glucosa 20mM en NaOH 1 M. Estos materiales se compararon con los materiales B, F y GC.

En la figura 12 se tiene CV en la disolución de glucosa de cada uno de los materiales mencionados. Respecto al electrodo GC, que tiene una corriente cercana a cero en todo el barrido de potencial, EON, con sus diferentes activaciones, tiene actividad para la oxidación de glucosa, siendo electrocatalítico para esta reacción. La oxidación se da antes del pico anódico del equilibrio redox del Ni, solapándose con esta señal. No hay un pico de la reducción de Ni, lo cual indicaría dos cosas. Primero que la oxidación de la glucosa se da reduciendo el níquel, como indican las reacciones 10 y 11 y no con una transferencia electrónica directa. Segundo que la concentración de glucosa en el medio es la suficiente para reducir todo el Ni en altos estados de oxidación. Es posible que esta reacción no esté controlada por difusión sino por la cantidad de sitios activos en la superficie.

La oxidación de la glucosa no ocurre solo en el barrido anódico, sino que continúa en el barrido catódico, incluso con una mayor rapidez. Dado que en estas condiciones experimentales la reacción no está controlada por difusión, la corriente caería (si no estuviese ocurriendo OER paralelamente) por el posible envenenamiento debido a intermediarios o productos al disminuir los sitios de adsorción de la glucosa. En el barrido catódico los sitios se regeneran y la corriente llega al máximo, luego la corriente disminuye en la medida que se acerca a potenciales desfavorables para la oxidación de la glucosa.

En vista de que en la formación de la fase β y la película se hincha y se forman desagregados aislados, se espera que la fase β tenga un mejor desempeño para este propósito también. Sin embargo, en los CV de la figura 12, la tendencia de actividad vista en OER (B>P>CVS>F) se mantiene para el barrido catódico, pero no se cumple

en el barrido anódico a bajos potenciales, donde el potencial de arranque va de menor a mayor de la siguiente manera CVS>F>P>B, al igual que en las curvas de polarización (Figura 13a).

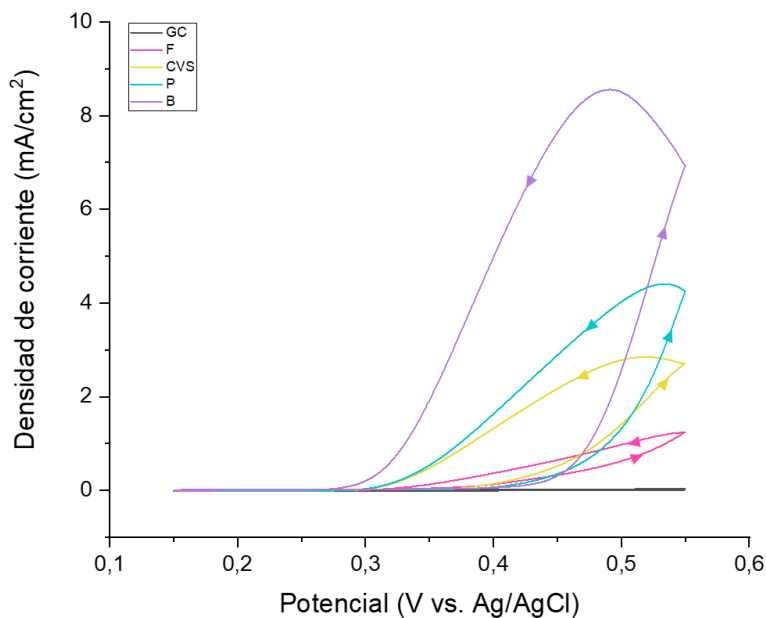


Figura 12. CV de electrodos de GC modificados con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y tratados con P, CVS y B, también de GC y F en NaOH 1 M + glucosa 20 mM. La velocidad de barrido usada es 100 mVcm^{-1} y la corriente está normalizada con ECSA.

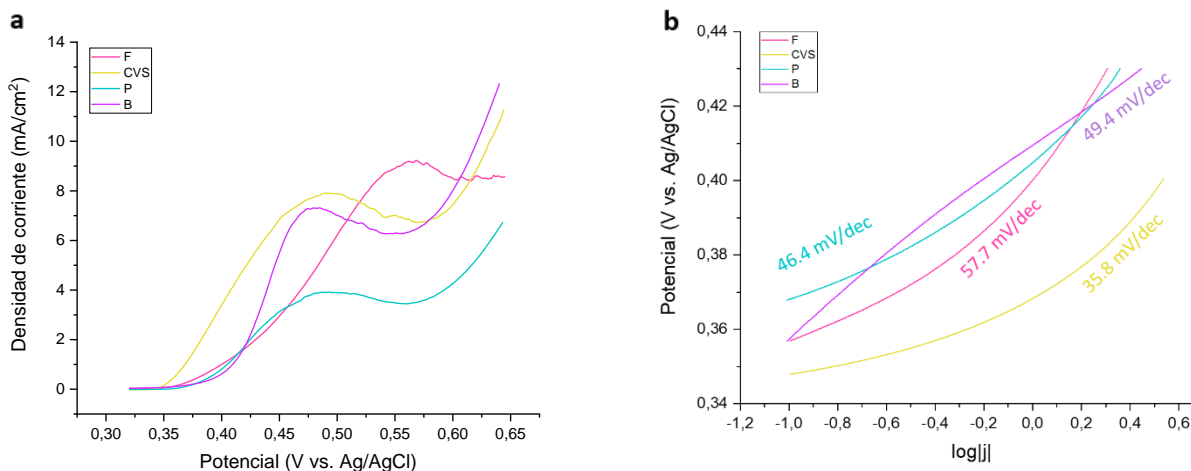


Figura 13. (a) Curvas de polarización normalizadas con ECSA y con caída óhmica corregida al 100% de los materiales estudiados para la oxidación de glucosa. (b) Curvas de Tafel correspondientes con pendientes de Tafel.

Las pendientes de Tafel (figura 13b) son determinadas con un coeficiente de correlación mayor a 0,92, lo cual indica que el comportamiento no es lineal como debería ser para este tipo de análisis. Estas pendientes siguen aproximadamente la tendencia de las curvas de polarización, con valores cercanos que indican un mismo mecanismo de reacción. En otros artículos^[25] se reportaron para este mismo material pendientes de Tafel de 118 y 129 mVdec^{-1} , dependiendo del sustrato, lo que indica que el material sintetizado con el método propuesto, incluso sin activación electroquímica, tiene un mecanismo diferente, con una transferencia electrónica de un número mayor de electrones y además una mejor actividad electrocatalítica para EOG.

5. Conclusiones

Se electrodepositó satisfactoriamente un EON como electrocatalizador para OER y para EOG anódica potencioestáticamente, siendo las mejores condiciones 1.5 V vs. Ag/AgCl por 60 s con agitación. Este electrodepósito se hace en una disolución precursora de Na₂SO₄ 0.1 M, NaCH₃COO 0.1 M y NiCl₂ 50 mM, lo que no se logra en la disolución de oxalatos. Además, se encuentra que en la síntesis potenciodinámica una mayor velocidad de barrido resulta en una mayor carga bajo el pico anódico del equilibrio redox del níquel, mientras que en la síntesis potencioestática hay un valor óptimo de potencial. El mecanismo de reacción de OER para estos materiales es diferente a altos y bajos potenciales.

Se proponen métodos de activación *in situ* que cambian la actividad electrocatalítica de EON produciendo presuntamente un cambio de la fase γ -NiOOH a una fase β -NiOOH, más activa para OER. De acuerdo con la curva de polarización normalizada con ECSA, el mejor tratamiento es P (TOF = 0.672 s⁻¹ ; η_{IRcorr} = 0.438 V), seguido de CVS (TOF = 0.188 s⁻¹ ; η_{IRcorr} = 0.500 V), estos además con un aumento en el TOF de más de un orden de magnitud frente al electrodo sin activar. El tratamiento CVL mejora muy poco la actividad o de hecho desactiva el material, lo que se cree sucede al usar altas velocidades de barrido. Es posible recobrar un poco la actividad electrocatalítica de CVL aplicando P, llegando a tener actividades similares a CVS (η_{IRcorr} = 0.508 V).

Esta tendencia en la mejora de la actividad para OER no se extrapola a EOG pues, CVS es el catalizador que muestra la mejor actividad de acuerdo con las curvas de polarización y las pendientes de Tafel. Al ser mejor que la fase β pura y que P, se cree que hay otros factores involucrados más que la fase presente.

6. Proyección

El electrodepósito anódico representa algunos retos debido a que se lleva a cabo a potenciales altos en donde varios buffers se oxidan, por lo que no es fácil controlar el pH. Se debe evaluar si de hecho el depósito anódico presenta ventajas en cuanto a la eficiencia del depósito y la actividad.

En vista de que, en el diseño de electrocatalizadores es tan importante su estabilidad como su actividad, y debido al hecho que se encontraron estrategias para obtener un material más activo, un paso siguiente en la investigación podría ser estudiar cómo afectan estos tratamientos la estabilidad o si es posible recobrar la actividad tras la degradación durante la operación.

Hay incertidumbre en las curvas de Tafel usadas, no teniéndose comportamientos lineales incluso en ventanas estrechas de potencial. En futuros estudios convendría usar otros métodos para hacer las curvas de polarización como la cronoamperometría, cronopotenciometría o espectroscopía de impedancia electroquímica y así determinar otro parámetro cinético importante, la corriente de intercambio (i_0).

Es indispensable, además, determinar la eficiencia faradaica en la reacción que se desea catalizar pues hay reacciones que compiten con la OER, tal como la producción de H₂O₂, al igual que puede haber múltiples productos para EOG. Es posible también estudiar la eficiencia faradaica del depósito usando una micro balanza de cuarzo.

Es probable que se hayan obtenido nanomateriales con esta síntesis. Dado que la morfología y el tamaño de estos materiales tienen una gran influencia en su comportamiento, es necesario poder obtener micrografías adecuadas del material, lo que podría lograrse usando microscopía de transmisión electrónica.

ECSA es un parámetro importante para poder determinar la actividad intrínseca del material. Para futuras investigaciones sería conveniente sintetizar películas más delgadas, tal vez con menores tiempos de síntesis, que puedan estabilizarse con facilidad para así examinar y considerar el uso de C_{ads} para la determinación de ECSA.

Bibliografía

- [1] Armor J. N. (2011). A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 163(1), 3–9.
- [2] Yazdani A., & Botte G. G. (2020). Perspectives of electrocatalysis in the chemical industry: a platform for energy storage. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 29, 89–95.
- [3] Opallo M. & Dolinska J. (2017). Glucose Electrooxidation. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*
- [4] Alonso-Vante N. (Ed.). (2002). *Electroquímica y electrocatálisis vol 1a.: Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. E-libro.net.
- [5] Kuroda Y. & Mitsushima S. (2021). 4 - Oxygen evolution reaction (OER) at nanostructured metal oxide electrocatalysts in water electrolyzers. Napporn, T., & Holade, Y. (Eds.). Metal oxide-based nanostructured electrocatalysts for fuel cells, electrolyzers, and metal-air batteries.
- [6] Hall D. S., Lockwood D. J., Bock C., & MacDougall B. R. (2014). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471(2174).
- [7] Chen Y., Rui K., Zhu J., Dou S. X. & Sun W. (2018). Recent progress of nickel-based oxide/(oxy)hydroxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Chemistry - A European Journal*, 25, 703-713.
- [8] Fan Y., Wu Y., Clavel G., Raza M. H., Amsalem P., Koch N. & Pinna N. (2018). Optimization of the Activity of Ni-Based Nanostructures for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 1, 4554-4563
- [9] James M.I., & Sun X. (2018). Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review. *Journal of Power Sources*, 400, 31–68
- [10] Oliva P., Leonardi J., Laurent J. F., Delmas C., Braconnier J. J., Figlarz M., Fievet F. & Guibert, A. d. (1982). Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*, 8(2), 229–255.
- [11] Yan Z., Liu H., Hao Z., Yu M., Chen X., & Chen J. (2020). Electrodeposition of (hydro)oxides as oxygen evolution electrode. *Chemical Science*, 11, 10614-10625.
- [12] Yan Z., Liu H., Hao Z., Yu M., Chen X., & Chen J. (2020). Electrodeposition of (hydro)oxides as oxygen evolution electrode. *Chemical Science*, 11, 10614-10625.
- [13] Conway B. E. & Gileadi E. (1962) Electrochemistry of the Nickel Oxide Electrode: Part IV. Electrochemical Kinetic Studies of Reversible Potentials As a Function of Degree of Oxidation. *Canadian Journal of Chemistry*, 40
- [14] Lee J., Hwang D., Cho W., Seo D., Won S. & Chung T. (2022). Anodic Deposition of Highly Efficient Nickel Iron Electrocatalyst for Water Oxidation and Role of Anions in Catalyst Deposition. *Electrochimica Acta*, 424, 140607.
- [15] Pourbaix M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. (2nd edition). National Association of Corrosion Engineers.
- [16] Luan C., Liu G., Liu Y., Yu L., Wang Y., Xiao Y., Qiao H., Dai X. & Zhang X. (2018). Structure Effects of 2D Materials on α -Nickel Hydroxide for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Nano*, 12(4), 3875–3885.
- [17] Peng J., Zhang W., Wang S., Huang Y., Wang J., Liu H., Dou S. & Chou S. (2022). The Emerging Electrochemical Activation Tactic for Aqueous Energy Storage: Fundamentals, Applications and Future. *Advanced Functional Materials*, 32, 2111720.
- [18] Zeradjanin A. R., Grote J.-P., Polymeros G., & Mayrhofer K. J. J. (2016). A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship. *Electroanalysis*, 28(10), 2256–2269.
- [19] Bligaard T., & Nørskov J. K. (2007). Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 52(18), 5512–5516.
- [20] Zhang K., & Zou R. (2021). Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges. *Small*, 2100129.

- [21] Shang X., Dong B., Chai Y. M., & Liu C.G. (2018). In-situ electrochemical activation designed hybrid electrocatalysts for water electrolysis. *Science Bulletin*, 63(13), 853–876
- [22] Li, L., Wang, P., Shao, Q., & Huang, X. (2021). Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, 2004243.
- [23] McCrory C. C. L., Jung S., Ferrer I. M., Chatman S. M., Peters J. C., & Jaramillo T. F. (2015). Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *Journal of the American Chemical Society*, 137(13), 4347–4357.
- [24] Mu Y., Jia D., He Y., Miao Y. & Wu H.L. (2011). Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6), 2948–2952.
- [25] Ghonim A. M., El-Anadouli B. E., & Sale M. M. (2013). Electrocatalytic glucose oxidation on electrochemically oxidized glassy carbon modified with nickel oxide nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 114, 713–719.
- [26] Voiry D., Chhowalla M., Gogotsi Y., Kotov N. A., Li Y., Penner R. M., Schaak R. & Weiss P. S. (2018). Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano*, 12(10), 9635–9638.
- [27] Anantharaj S., Ede S. R., Karthick K., Sam Sankar S., Sangeetha K., Karthik P. E. & Kundu S. (2018). Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy & Environmental Science*, 11(4), 744–771.
- [28] Stevens M. B., Enman L. J., Batchellor A. S., Cosby M. R., Vise A. E., Trang C., & Boettcher S. W. (2016). Measurement Techniques for the Study of Thin Film Heterogeneous Water Oxidation Electrocatalysts. *Chemistry of Materials*, 29(1), 120–140.
- [29] Shinagawa T., Garcia-Esparza A. T. & Takanabe K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5(1).
- [30] Godwin I. J. & Lyons M. (2013). Enhanced oxygen evolution at hydrous nickel oxide electrodes via electrochemical ageing in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 32, 39–42.
- [31] Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S. Z., & Xu, Z. J. (2019). Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. *Chemical Society Reviews*, 48, 2518.
- [32] McCrory C. C. L., Jung S., Peters J. C. & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977–16987
- [33] Morales D. M. & Risch M. (2021). Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. *Journal of Physics: Energy*, 3(3) p. 034013.
- [34] Chang B. Y. (2022). The Effective Capacitance of a Constant Phase Element with Resistors in Series and Parallel. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 13(4), 479–485.
- [35] Watzel S., Hauenstein P., Liang Y., Xue S., Fichtner J., Garlyyev B., Scieszka D., Claudel F., Maillard F. & Bandarenka A. S. (2019). Determination of Electroactive Surface Area of Ni-, Co-, Fe-, and Ir-Based Oxide Electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 9(10), 9222–9230.
- [36] Obradovic M. & Gojkovic S. (2022) Challenges in determining the electrochemically active surface area of Ni-oxides in the oxygen evolution reaction. *Journal of electroanalytical chemistry*, 918, 116479
- [37] Zoski C.G., Aguilar J.C. & Bard A.J. (2003) Scanning electrochemical microscopy. 46. Shielding effects on reversible and quasireversible reactions. *Analytical Chemistry*, 75(13), 2959-2966
- [38] Noel M. & Anantharaman P. N. (1986). Voltammetric studies on glassy carbon electrodes I: Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH media. *Surface and Coatings Technology*, 28(2), 161.
- [39] Aghazadeh, M., Golikand, A. N., & Ghaemi, M. (2011). Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β-Ni(OH)₂ nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8674–8679 .

[40] Lee S., Kim I., Cho H., Kim C. y Lee Y. (2021) Resolving Potential-Dependent Degradation of Electrodeposited Ni(OH)₂ Catalysts in Alkaline Oxygen Evolution Reaction (OER): *In Situ* XANES Studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119729.

[41] Anantharaj S. & Noda, S. (2020). Appropriate Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Water Splitting Electrocatalysis. *ChemElectroChem*, 7(10), 2297–2308.

[42] Watzele S. & Bandarenka, A. S. (2016). Quick Determination of Electroactive Surface Area of Some Oxide Electrode Materials. *Electroanalysis*, 28(10), 2394–2399.