

Aproximación in silico a la adsorción de etanol, etanal y ácido etanoico en la superficie (001) Ni(OH)₂ mediante dinámica molecular

In silico approach to ethanol, acetaldehyde, and acetic acid adsorption in (001)Ni(OH)₂ surface by molecular dynamics

Martín De Hoyos¹

<https://orcid.org/0009-0001-8502-1454>

Griselda Caballero²

<https://orcid.org/0000-0003-4813-7332>

Miranda Mario L.^{1,3}

<https://orcid.org/0000-0002-1958-841X>

Ritzela E. Lezcano^{2,3}

<https://orcid.org/0000-0001-6433-3793>

¹Universidad de Panamá. Escuela de Química. Panamá.

²Universidad de Panamá. Departamento de Química Física. ³Universidad de Panamá. Laboratorio de la calidad del aire y agua (LACAYA). Panamá.

Autor correspondiente: ritzela.lezcano@up.ac.pa

Enviado el 25 de enero de 2023. Aceptado el 22 de marzo de 2023.

Resumen

La contaminación ambiental y el agotamiento de los combustibles fósiles han impulsado la búsqueda de fuentes alternativas de energía. Las celdas de combustible han ganado popularidad porque convierten directamente la energía química en energía eléctrica utilizable. Las celdas de combustibles alcalinas de etanol directo presentan cualidades prometedoras ya que pueden utilizar catalizadores diferentes a los metales nobles, disminuyendo su costo. Uno de los retos de esta tecnología es el diseño de nuevos catalizadores que aumenten la eficiencia de las celdas. El propósito de esta investigación fue utilizar los métodos de dinámica molecular, específicamente el programa AMS-REAXFF para determinar los coeficientes de difusión del etanol sobre una superficie β -Ni(OH)₂ a diferentes temperaturas. Adicionalmente, se calcularon las energías de adsorción tanto del etanol como de sus productos de oxidación (etanal y ácido etanoico) sobre la superficie β -Ni(OH)₂ a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos indican que el coeficiente de difusión del etanol aumenta proporcionalmente con la temperatura y el ajuste de mínimos cuadrados indica que cumple el modelo de Arrhenius. La energía de activación predicha es positiva, indicando la necesidad de suministrar energía al sistema para iniciar el proceso de difusión. De acuerdo con los resultados obtenidos para las energías de adsorción, la molécula de etanol presenta una menor afinidad hacia la superficie (001) del β -Ni(OH)₂ en comparación con las moléculas de etanal y ácido etanoico respectivamente. Sin embargo, para el rango de temperaturas seleccionado (bajas temperaturas) la variación de la energía de adsorción se mantuvo dentro del mismo orden de magnitud.

Palabras claves: cerámicos, combustibles fósiles, dinámica molecular, energía renovable, simulación

Abstract

Environmental pollution and the depletion of fossil fuels have prompted the search for alternative energy sources. Fuel cells have gained popularity because they directly convert chemical energy into usable electrical energy. Alkaline direct ethanol fuel cells have promising qualities because of their ability

to use non-noble metal catalysts, lowering their cost. One of the challenges of this technology is the design of new catalysts that increase the efficiency of fuel cells. This research aimed to use molecular dynamics methods, specifically, the AMS-REAXFF program to determine the diffusion coefficients of ethanol over a β -Ni(OH)₂ surface at different temperatures. Additionally, the adsorption energies of both ethanol and its oxidation products (ethanal and ethanoic acid) on the β -Ni(OH)₂ surface at different temperatures were calculated. The results indicate that ethanol's diffusion coefficient increases proportionally with temperature, and the least squares fit indicates that it complies with the Arrhenius model. The predicted activation energy is positive, indicating the need to supply energy to the system to initiate diffusion. According to the results obtained for the adsorption energies, the ethanol molecule presents a lower affinity towards the (001) surface of the β -Ni(OH)₂ compared to the ethanal and ethanoic acid molecules respectively. However, for the selected temperature range (low temperatures) the variation of the adsorption energy remained within the same order of magnitude.

Key words: ceramics, fuel cells, molecular dynamics, renewable energy, simulation

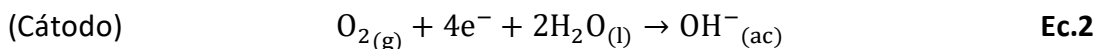
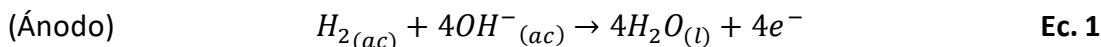
Introducción

La búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable ha sido impulsada por la poca disponibilidad de los combustibles fósiles, por los efectos negativos sobre el ambiente y la salud humana causados por la quema de combustibles fósiles. En Panamá, la mayor parte de la energía eléctrica es producida en plantas hidroeléctricas (57.1 %), el resto se reparte entre generación térmica (39.8 %) y producción eólica (3.0 %). Según la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos, se define como energía verde a aquella energía renovable con el mayor beneficio ambiental; las energías solar y eólica están dentro de esta categoría, pues presentan un bajo impacto ambiental y alta eficiencia. La dificultad intrínseca en el manejo del hidrógeno gaseoso, además de la necesidad de utilizar catalizadores metálicos para lograr mayor eficiencia de reacción, ha causado que en años recientes este combustible haya sido reemplazado por alcoholes porque tienen baja toxicidad como es el caso del etanol.

El uso de celdas de combustible ofrece la oportunidad de transformar la energía química directamente en energía eléctrica, con la ventaja de producir materiales secundarios utilizables como sustratos para otros procesos industriales (Rincón Castrillo et al. 2019). Los catalizadores en medio alcalino más utilizados son Pt, Pd y Au, ya que son activos para la conversión de etanol a acetato, sin embargo, pueden ser envenenados (ósea que pierden su eficiencia catalítica), si se adsorbe sobre su superficie monóxido de carbono (Cermenek et al. 2019). Investigaciones recientes han determinado que el platino, aleado con níquel y soportado sobre carbon Vulcan™ presenta mayor resistencia al envenenamiento por

monóxido de carbono, ya que la formación de hidróxidos y oxihidróxidos de níquel favorece la desorción del monóxido de carbono, siguiendo un mecanismo bifuncional (Caballero-Manrique et al. 2020).

Las celdas de combustible de alcohol directo han ido ganando relevancia desde el siglo 20 debido a la facilidad del transporte, almacenamiento y aspectos logísticos relacionados a su manejo en general, en comparación con otros combustibles como el hidrógeno gaseoso (Cermenek et al. 2019). Estas celdas requieren hidróxido de potasio como electrolito en una concentración aproximada del 85 %, lo cual introduce complicaciones en su manejo ya que el hidróxido de potasio es corrosivo. A diferencia de las otras celdas de combustibles, el flujo de iones se da desde el cátodo hasta el ánodo. Tradicionalmente, el hidrógeno gaseoso es utilizado como combustible anódico, donde es oxidado por la acción de iones hidroxilos (**Ec.1**), mientras que, en el cátodo, el agua y el oxígeno del aire se combinan para formar iones hidroxilo utilizando los cuatro electrones producto de la oxidación del hidrógeno (**Ec. 2**) (Rincón Castrillo et al. 2019).



La principal ventaja de las celdas de combustible alcalinas es la posibilidad de utilizar metales de transición como catalizadores, tales como Ni, Co, Fe, además de los óxidos de estos metales. Recientes publicaciones indican que las celdas de combustibles pueden alcanzar eficiencias de reacción iguales o incluso superiores a las obtenidas utilizando metales nobles como catalizadores (Martín-Yerga et al. 2019). El hidróxido de níquel es un material cerámico que ha mostrado gran potencial en su uso como catalizador para la oxidación del etanol y la reducción del oxígeno. Aunque el hidróxido de níquel ha sido utilizado en baterías desde el siglo pasado, la investigación sobre su uso en celdas de combustible es relativamente reciente (Hall et al. 2015).

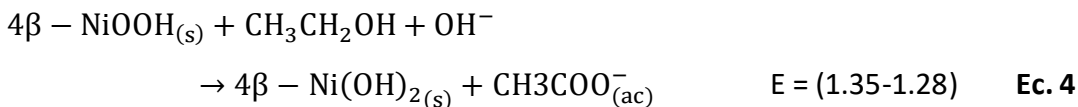
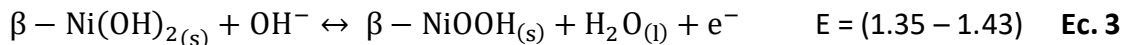
La eficiencia catalítica de los materiales cerámicos depende de factores tales como: defectos de red, topología superficial, reactividad química intrínseca de la superficie y el área superficial expuesta al

combustible (Keane, 2003). La conformación de estratos en la síntesis de las formas alfa y beta para el hidróxido de níquel se ha descrito recientemente y los resultados de este estudio indican que la forma alfa posee distancias internucleares entre los átomos de níquel de hasta 7.7 angstroms, mientras que la conformación de las láminas Beta presenta una distancia de hasta 4.6 angstroms. Estas observaciones son relevantes toda vez que la homogeneidad de las superficies de reacciones influye en la eficiencia de las reacciones electroquímicas sobre la superficie de este catalizador, por lo que garantizar esta homogeneidad garantiza mejores eficiencias de reacción (Lawson et al. 2023a). Mas aún, el uso de materiales cerámicos como catalizadores ha experimentado un auge reciente, por lo que la caracterización completa del material a utilizar, el uso de dopantes para mejorar la eficiencia de la reacción es un campo de estudio de gran interés (Vyas et al. 2020; Zhang et al. 2018).

Explorar los factores mencionados requiere de técnicas analíticas espectroscópicas selectas y laboriosas. Gracias al advenimientos de los métodos *in silico*, provistos por la química computacional, se puede sortear estos obstáculos, permitiendo así la exploración de la microestructura de las sustancias y relacionándolas a propiedades macroscópicas, sin la necesidad de realizar determinaciones analíticas de forma física. Sin embargo, se requieren estudiar las condiciones computacionales óptimas para obtener resultados que apoyen a las investigaciones experimentales. Si bien es cierto existen diversas aproximaciones para simular reacciones sobre superficies catalíticas, estudios previos utilizando la técnica de simulación por dinámica molecular (DM) han demostrado ser útiles en predicción de las condiciones óptimas de catálisis, así como la determinación de las energías de enlaces de las conformaciones del hidróxido de níquel como superficie de reacción. El uso de la técnica de dinámica molecular permite un método sencillo y comparable para el estudio de estos fenómenos de adsorción sobre la eficiencia de las reacciones (H. Li et al. 2006; Oyinbo & Jen, 2022).

El estudio de las propiedades del hidróxido de níquel tales como la distribución de los átomos de níquel en el compuesto, así como el efecto dopante que causa la adición de átomos de hierro o cobalto y de la disponibilidad de espacios o vacancias para la reacción de oxidación del etanol, han sido previamente determinados tanto experimentalmente como por simulaciones (Martín-Yerga et al. 2019; Yang et al. 2019; Zou et al. 2015). Uno de los principales desafíos en el uso de hidróxido de níquel como catalizador es la interferencia de los productos intermedios de reacción de la reacción de oxidación del etanol.

Fleischmann et al. (1972), propusieron un mecanismo general para la conversión de etanol a ácido acético de acuerdo con las ecuaciones Ec.3 y Ec.4:



La afinidad del etanol y de sus productos químicos intermedios de reacción por las especies de níquel presentes en este tipo de celdas es actualmente desconocida. Sin embargo, debido a que estas reacciones ocurren en un rango cercano de potenciales, y la regeneración del oxihidróxido de níquel es esencial para la continuación del ciclo catalítico, se deduce que el etanol puede adsorberse sobre el Níquel (II), disminuyendo de esta forma la cantidad de sitios catalíticos y reduciendo la eficiencia de la celda (Danaee et al. 2012). Se ha postulado que el etanol presenta poca afinidad por las especies de Ni^{2+} y Ni^{3+} ya que la adsorción de este es el paso determinante de la reacción (Barbosa et al. 2015). Para lograr una celda eficiente, se deben establecer las condiciones para disminuir la afinidad de las moléculas de etanol, etanal y ácido etanoico por el Ni^{2+} , sin afectar su afinidad por el Ni^{3+} y su difusión en la disolución.

El objetivo de esta investigación consistió en determinar el coeficiente de difusión del etanol como función de la variación de temperatura. Adicionalmente, se determinó las energías de adsorción (E_{ads}) del etanol y de los productos de la oxidación del etanol (etanal y ácido etanoico) sobre la superficie (001) del $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Materiales y Métodos

Para las simulaciones se utilizó el método de DM con un campo de fuerza reactivo parametrizado originalmente para aleaciones de PtNi (ReaxFF Pt/Ni/O/C/H) (Shin et al. 2016). A pesar de existir las conformaciones $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, y $\gamma\text{-Ni}(\text{OH})_2$, en el presente estudio se utilizó la superficie (001) del $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, por ser una de las superficies más estudiadas y con reportes publicados, lo que permite la comparación directa de nuestros resultados (Fleischmann et al. 1972; Lawson et al. 2023b; C. Li et al. 2018). Para construir la superficie de estudio se tomó la celda unitaria del cristal y se construyó una

supercelda de 6x6x5. Se armaron tres sistemas base: uno con 126 moléculas de etanol, 134 moléculas de etanal y 135 moléculas de ácido etanoico. Se utilizó el programa packmol (Martinez et al. 2009), para introducir las moléculas orgánicas a la caja de simulación que contenía las superficies y generar las configuraciones iniciales. Las dimensiones finales de la caja de simulación fueron de 6x6x100, incluyendo un vacío de longitud 25 en la dirección Z para evitar interacciones con las réplicas en dirección Z.

- **Optimización de las geometrías**

Inicialmente se optimizó la geometría de la superficie, con el fin de obtener la configuración geométrica de menor energía posible. Se utilizó el algoritmo de optimización FIRE, con los siguientes parámetros: valor de convergencia para la energía: $1e^{-05}$ Hartree y límite de gradiente nuclear de 0.001 Hartree/Angstrom. Luego de introducir las moléculas orgánicas al sistema, se realizó una segunda optimización utilizando el mismo algoritmo y valores para los parámetros. El modo reactivo del campo de fuerza se desactivó para prevenir la formación de artefactos y los átomos de níquel se congelaron en sus posiciones, para evitar movimiento en la dirección Z.

- **Detalles de la simulación**

Todas las simulaciones y optimizaciones de geometría se realizaron utilizando el programa AMS-REAXFF (te Velde et al., 2001), las ecuaciones de movimiento Newtonianas se integraron utilizando un *timestep* de 0.25 fs. Las simulaciones se llevaron a cabo dentro de un conjunto NVT y utilizando el termostato de Berendsen para la etapa de equilibrio y el termostato de Nose-Hover para la etapa de producción, en ambos casos la constante de *damping* fue de 0.1 ps. Las temperaturas de trabajo fueron de 300, 325, 350, 375, 400 y 425 K. Los siete sistemas fueron calentados desde una temperatura inicial de 100 K hasta la temperatura de trabajo, luego de esto se realizó la simulación de equilibrio de 7500 fs, con el fin de alcanzar el equilibrio térmico en el sistema. En este paso el modo reactivo fue desactivado para evitar interacciones indeseadas entre las moléculas y la superficie. Luego de alcanzar el equilibrio se realizó la simulación de producción, esta tomó 125 000 fs en terminar. Esta etapa fue la utilizada para la determinación de las propiedades deseadas. Los coeficientes de difusión fueron obtenidos utilizando la herramienta de cálculo de trayectorias incluida en el programa donde se realizaron las simulaciones. Las energías de adsorción se calcularon utilizando **Ec.5**:

$$E_{ads} = \frac{(E_{sis} - E_s - nE_{mol})}{n}$$

Ec. 5

Dónde: E_{ads} es la energía de adsorción, E_{sis} es la energía del sistema a la temperatura de trabajo, E_s la energía de la superficie, E_{mol} la energía de la molécula orgánica estudiada y n es el número de moléculas orgánicas presentes en el sistema (Xu et al. 2021).

Resultados

La figura 1(a) muestra la variación del coeficiente de difusión con la temperatura. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura la magnitud del coeficiente de auto difusión aumenta.

En la figura 1 (b) se presenta el gráfico del logaritmo natural para el coeficiente de difusión con respecto al inverso de la temperatura (\ln vs T), con un ajuste lineal por mínimos cuadrados, donde el R^2 fue de 0,936. El ajuste de mínimos cuadrados aplicado permite apreciar claramente la tendencia del coeficiente de difusión con la temperatura. En la figura 2 (a), (b) y (c) se muestra la E_{ads} obtenidas para etanol, etanal y ácido etanoico respectivamente. Los valores obtenidos para la E_{ads} se expresan en unidades Hartree (Ha), la que es utilizada para medir la energía potencial eléctrica absoluta de una interacción (1 Ha equivale a 43.60 J).

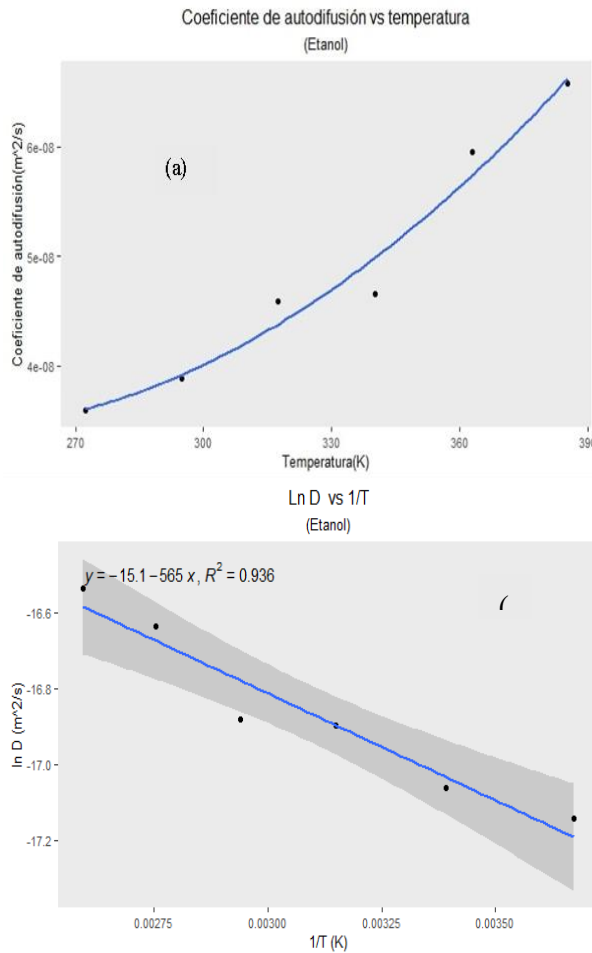


Figura 1. Perfiles de los coeficientes de difusión en función de la temperatura. (a) Variación del coeficiente de difusión del etanol con la temperatura. (b) Ajuste lineal del logaritmo natural del coeficiente de difusión vs 1/T.

Los perfiles de E_{ads} para el etanol, figura 1 (a), muestran una disminución en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 380 K. Del mismo modo se puede observar que el mínimo de E_{ads} para el sistema de etanol simulado se localiza en 380 K. En el caso del etanol, como se muestra en la figura 2 (b), el perfil de adsorción obtenido sugiere la existencia de una disminución inicial del valor de energía para luego alcanzar un máximo a 360 K, seguido de disminución de la magnitud de la interacción.

Para simulación del sistema del ácido etanoico, se obtuvieron resultados más complejos. En esta se observa que entre 300 a 310 K hay una disminución en la magnitud de la E_{ads} , para posteriormente

obtenerse ciclos alternos de aumento y disminución de la E_{ads} en los intervalos de 310 a 330 K y de 340 a 360 K respectivamente. Finalmente, este modelo sugiere que a temperaturas superiores a 370 K se produce una disminución en la E_{ads} .

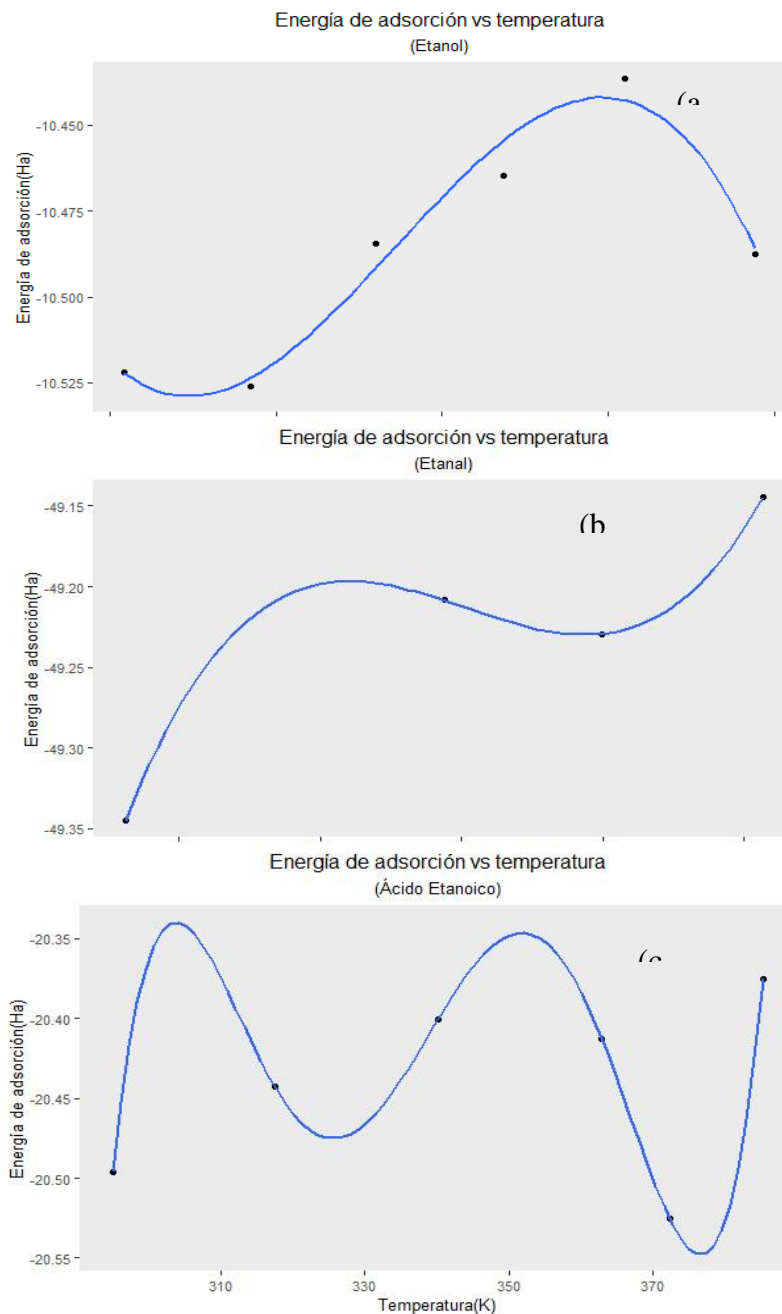


Figura 2. Perfiles de la E_{ads} para el etanol y los productos de la oxidación. Variación de E_{ads} con la temperatura para: (a) Etanol (b) etanal y (c) ácido etanoico.

Como puede observarse en la figura 2 (a), (b) y (c), la relación entre el aumento de la temperatura y la variación de la energía de adsorción sobre la superficie presentan un comportamiento cíclico. Estos perfiles no consideran algunos factores de geometría y composición superficial los que se han reportado como factores que modifican las E_{ads} . Sin embargo, los valores relativos de esta energía son significativamente diferentes para las especies consideradas en las simulaciones específicamente etanol, etanal y ácido etanoico.

Discusión

El proceso de oxidación de etanol y de otros alcoholes simples ha sido estudiado ampliamente (Barbosa et al. 2015a; Fleischmann et al. 1972; Lawson et al. 2023b). Sin embargo, información sobre el coeficiente de difusión y de la energía de adsorción del etanol sobre la superficie de β -Ni(OH)₂ son limitados. La cinética de la oxidación del etanol en celdas de combustibles alcalinas se favorece con el aumento de la temperatura. De acuerdo con Barbosa et al. (2015), la difusión de las moléculas de etanol representa el factor determinante en la oxidación del etanol sobre la superficie de β -Ni(OH)₂.

El proceso de difusión del etanol puede ser descrito mediante la ecuación de Arrhenius:

$$D_{(T)} = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\ln D_{(T)} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde R es la constante de los gases, D_0 es el coeficiente de difusión a temperatura infinita y E_a es la energía de activación para la difusión. Siendo la E_a , la energía necesaria para que comience el proceso de difusión del etanol.

En el gráfico de la figura 1 (b), se observa que la energía de activación para el proceso de difusión del etanol es negativa, lo que indica que el proceso es espontáneo. Como la oxidación del etanol es un proceso altamente dependiente de la difusión, se puede deducir que las contribuciones de la difusión del etanol en las limitaciones de la cinética de la reacción de oxidación del etanol son pequeñas.

En el caso de las E_{ads} , se esperaba una disminución consistente en su magnitud al aumentar la temperatura. A pesar de que la variación de esta energía exhibe sutiles cambios en su magnitud, debemos señalar que la variación fue mínima (< 0.5 Ha) y que la misma se mantuvo dentro del mismo orden de magnitud. Este comportamiento puede ser explicado debido al modelo de simulación utilizado, el cual no es capaz de considerar interacciones entre todos los posibles productos secundarios de la reacción (C. Li et al. 2018; Xu et al. 2021). El modelo matemático para obtener la E_{ads} (Ec. 5), considera dentro del término energía del sistema (E_{sis}) las contribuciones energéticas producto de la interacción entre pares de moléculas adsorbidas en la superficie. La no consideración de dichas interacciones podría contribuir a la variabilidad de los perfiles en la magnitud de la E_{ads} calculada. Sin embargo, este es el único modelo reportado para el cálculo de las E_{ads} sobre una superficie sólida (Al-Hamdani et al. 2017; Xu et al. 2021). Adicionalmente, en este estudio las simulaciones fueron realizadas en un rango de bajas temperaturas.

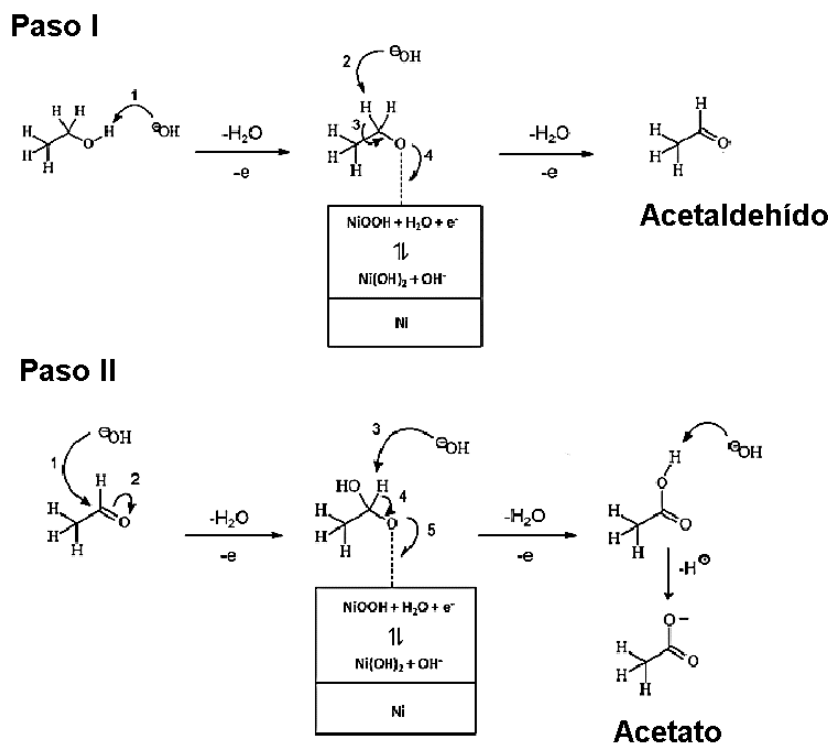


Figura 3. Mecanismo de electro oxidación del etanol sobre β -Ni(OH)₂ (Barbosa et al., 2015a)

De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto (Barbosa et al. 2015a; Lawson et al. 2023b), el paso inicial de la reacción procede por medio de la deshidratación del etanol, para formar el ion etanoato que se adhiere a la superficie del material cerámico de β -Ni(OH)₂, figura 3. En esta etapa se da la pérdida de una molécula de agua la que se asocia simultáneamente a la oxido-reducción del β -Ni(OH)₂ para producir Etanal. Este producto intermedio de la reacción se hidroxila a través de un ataque nucleofílico en medio básico, para producir el intermedio de la fase II que se adhiere a la superficie del β -Ni(OH)₂, lo que es consistente con los resultados de la simulación en este estudio. Estos resultados sugieren que los mayores valores de E_{ads} se corresponden a la adsorción del etanal. En esta etapa de la reacción el intermedio es oxidado a través de un ataque nucleofílico, perdiendo una segunda molécula de agua para producir ácido etanoico. El ácido etanoico finalmente se neutraliza, dando como resultado la formación del ion acetato como producto final de la reacción. Esto es consistente con los resultados de esta investigación, en donde el valor de la energía de adsorción para el etanal es mayor que la calculada para el etanol y el ácido etanoico respectivamente E_{ads} : ETOH < ácido etanoico < Etanal (-10.48 Ha < -20.5 Ha < -49.14 Ha).

Conclusión

En este estudio se utilizó el método de DM para simular las reacciones de oxidación del etanol sobre la superficie de β -Ni(OH)₂ como catalizador. Se determinó que el coeficiente de difsion del etanol en función de la temperatura sigue la ley de ahrrenius. De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que el etanol presenta la menor E_{ads} por la superficie del catalizador lo que facilita el paso inicial de la electro-oxidación en el seno de la disolución. La representación estructural de la superficie del β -Ni(OH)₂ es compleja ya que este material cerámico está compuesto de capas u hojas de átomos, las cuales se mantienen unidas entre su por fuerzas interplanares. Para simular adecuadamente estas fuerzas es necesario añadir un gran número de capas y considerar las contribuciones electrónicas para así obtener resultados más próximos a las propiedades de este material. En futuros estudios se deben considerar los cálculos para la energía de adsorción de las moléculas estudiadas utilizando la teoría

funcional de densidad (DFT), que toma en cuenta las contribuciones electrónicas y simula con mayor precisión las fuerzas interplanares entre las capas del material.

Los perfiles de adsorción obtenidos en la simulación no reflejan el total de las interacciones de la reacción toda vez que la técnica utilizada limita el número de especies participantes. Sin embargo, los resultados establecen que las magnitudes de las E_{ads} siguen el orden Etanol < Acido etanoico < Etanal, lo cual es consistente con los mecanismos de electro-oxidación propuestos previamente. Para obtener información más precisa se requiere realizar cálculos para la E_{ads} de las moléculas estudiadas sobre la superficie (001) del β -Ni(OH)₂.

Finalmente, debe optimizarse un campo de fuerza específico para el estudio de un sistema, para dicho campo de fuerza es necesario agregar un término energético que permita reproducir las interacciones interplanares. Además, se debe aumentar el tiempo de simulación y el intervalo de temperaturas para comprobar si los cambios en la magnitud de las energías de adsorción permanecen dentro del mismo orden de magnitud o si se producen cambios repentinos a mayores temperaturas.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Convocatoria Universitaria a Fondos de Investigación (CUFI), con código VIP-CEIP-01-04-21-2021-07 de la Vicerrectoría de Investigación y Postgrado de la Universidad de Panamá.

Referencias

- Al-Hamdani, Y. S., Michaelides, A., & von Lilienfeld, O. A. (2017). Exploring dissociative water adsorption on isoelectronically BN doped graphene using alchemical derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 147(16), 164113. <https://doi.org/10.1063/1.4986314>
- Barbosa, A. F. B., Oliveira, V. L., van Drunen, J., & Tremiliosi-Filho, G. (2015a). Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 746, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.024>
- Barbosa, A. F. B., Oliveira, V. L., van Drunen, J., & Tremiliosi-Filho, G. (2015b). Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and

- reaction mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 746, 31–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.024>
- Caballero-Manrique, G., Garcia-Cardona, J., Brillas, E., Jaén, J. A., Sánchez, J. M., & Cabot, P. L. (2020). Synthesis and evaluation of PtNi electrocatalysts for CO and methanol oxidation in low temperature fuel cells. *Catalysts*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/catal10050563>
- Cermenek, B., Ranninger, J., & Hacker, V. (2019). Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell. In *Ethanol* (pp. 383–405). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811458-2.00015-8>
- Danaee, I., Jafarian, M., Sharafi, M., & Gobal, F. (2012). A Kinetic Investigation of Ethanol Oxidation on a Nickel Oxyhydroxide Electrode. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 3(1), 50–56. <https://doi.org/10.5229/jecst.2012.3.1.50>
- Fleischmann, M., Korinek, K., & Pletcher, D. (1972). The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 10, 1396. <https://doi.org/10.1039/p29720001396>
- Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2015). 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). <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
- Keane, M. A. (2003). Chemical and Bio-Ceramics for catalysis. *Journal of Materials Science*, 38, 4661–4675. <https://doi.org/10.1023/A:1027406515132>
- Lawson, K., Wallbridge, S. P., Catling, A. E., Kirk, C. A., & Dann, S. E. (2023a). Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(2), 789–799. <https://doi.org/10.1039/D2TA07655A>
- Lawson, K., Wallbridge, S. P., Catling, A. E., Kirk, C. A., & Dann, S. E. (2023b). Determination of layered nickel hydroxide phases in materials disordered by stacking faults and interstratification. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(2), 789–799. <https://doi.org/10.1039/D2TA07655A>
- Li, C., Wen, H., Tang, P.-P., Wen, X.-P., Wu, L.-S., Dai, H.-B., & Wang, P. (2018). Effects of Ni(OH)₂ Morphology on the Catalytic Performance of Pd/Ni(OH)₂/Ni Foam Hybrid Catalyst toward Ethanol Electrooxidation. *ACS Applied Energy Materials*, 1(11), 6040–6046. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01095>
- Li, H., Ma, J., Evans, D. G., Zhou, T., Li, F., & Duan, X. (2006). Molecular Dynamics Modeling of the Structures and Binding Energies of α -Nickel Hydroxides and Nickel–Aluminum Layered Double Hydroxides Containing Various Interlayer Guest Anions. *Chemistry of Materials*, 18(18), 4405–4414. <https://doi.org/10.1021/cm060867h>
- Martinez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/JCC.21224>
- Martín-Yerga, D., Henriksson, G., & Cornell, A. (2019). Effects of Incorporated Iron or Cobalt on the Ethanol Oxidation Activity of Nickel (Oxy)Hydroxides in Alkaline Media. *Electrocatalysis*, 10(5), 489–498. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00531-8>
- Oyinbo, S. T., & Jen, T.-C. (2022). Reactive molecular dynamics simulations of nickel-based heterometallic catalysts for hydrogen evolution in an alkaline KOH solution. *Computational Materials Science*, 201, 110860. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110860>



- Rincón Castrillo, E. D., García Pabón, J. J., & Bermúdez Santaella, J. R. (2019). Estado Del Arte De Las Celdas de Combustible. *Revista Colombiana De Tecnología De Avanzada (CTA)*, 1(33).
<https://doi.org/10.24054/16927257.v33.n33.2019.3320>
- Shin, Y. K., Gai, L., Raman, S., & van Duin, A. C. T. (2016). Development of a ReaxFF Reactive Force Field for the Pt-Ni Alloy Catalyst. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(41), 8044–8055.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06770>
- te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G., & Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 931–967.
<https://doi.org/10.1002/JCC.1056>
- Vyas, A. N., Saratale, G. D., & Sartale, S. D. (2020). Recent developments in nickel based electrocatalysts for ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(10), 5928–5947.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.218>
- Xu, Y., Lu, F., Liu, K., & Ma, C. (2021). Thermodynamic Study of Adsorption Capacity between Metal Film and Optical Crystal: Adsorption Energy of Ni Films on LiNbO3 Substrates. *Crystals*, 11(11), 1273.
<https://doi.org/10.3390/cryst11111273>
- Yang, R., An, L., Zhang, Y., Zhang, N., Dai, T., & Xi, P. (2019). Atomic Insights of Iron Doping in Nickel Hydroxide Nanosheets for Enhanced Oxygen Catalysis to Boost Broad Temperature Workable Zinc–Air Batteries. *ChemCatChem*, 11(24), 6002–6007. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901634>
- Zhang, Z., Zhang, T., & Lee, J. Y. (2018). Enhancement Effect of Borate Doping on the Oxygen Evolution Activity of α -Nickel Hydroxide. *ACS Applied Nano Materials*, 1(2), 751–758.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00210>
- Zou, C., Shin, Y. K., van Duin, A. C. T., Fang, H., & Liu, Z. K. (2015). Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the ReaxFF reactive force field. *Acta Materialia*, 83, 102–112.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.047>