



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

MODELACIÓN DE LA CINÉTICA QUÍMICA EN LA  
ELECTRO-OXIDACIÓN DEL ETANOL SOBRE  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

CARLOS GIDGIDONNI FIERRO ALVAREZ

DR. IVÁN SANTAMARÍA HOLEK

CD. MX. 2024



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Fierro

Alvarez

Carlos Gidgidonni

951 292 9840

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

414128309

### 2. Datos del tutor

Dr.

Iván

Santamaría

Holek

### 3. Datos del sinodal 1

Dr.

Alejandro Alan

Santoveña

Uribe

### 4. Datos del sinodal 2

Dr.

Álvaro de Jesús

Ruíz

Baltazar

### 5. Datos del sinodal 3

Dra.

Ana Adela

Lemus

Santana

### 6. Datos del sinodal 4

Dra.

Diana Cristina

Martínez

Casillas

### 7. Datos del trabajo escrito.

MODELACIÓN DE LA CINÉTICA QUÍMICA EN LA ELECTRO-OXIDACIÓN DEL ETANOL  
SOBRE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

35 p.

2024

### **Agradecimientos**

A mi esposa por su paciencia y comprensión.

A mis padres por su sacrificio y apoyo incondicionales a lo largo de mi vida.

Reconozco el apoyo y valiosas contribuciones de Luis Felipe del Castillo Dávila, Saúl Iván Hernández Hernández, José Antonio Maya Cornejo, Alan Santoveña Uribe e Iván Santamaría Hólek durante este proceso.

*Se recibió el apoyo del Proyecto PAPIIT-UNAM IN114721 para la realización de este trabajo.*

## **Resumen**

La relación corriente-voltaje en sistemas electroquímicos es fundamental para el estudio y caracterización de propiedades eléctricas y fisicoquímicas de materiales electrocatalíticos. En este contexto, se realizó un estudio teórico de dicha relación en fenómenos de electrooxidación de etanol sobre nanopartículas catalizadoras metálicas.

El trabajo contempla el estudio teórico de la electrooxidación de etanol por nanopartículas basadas en paladio y se hizo uso de una modificación de la ecuación de Laviron para modelar teóricamente las corrientes de oxidación en procesos electroquímicos.

Se aplicaron los principios de la termodinámica irreversible al caso de adsorción de etanol sobre una partícula esférica, al describir la concentración de alcohol adsorbido durante la reacción y la validación final del modelo por métodos experimentales. Finalmente, se concluye el trabajo con el ajuste de los datos a través de la ecuación de Laviron modificada y su comparación con la ecuación original.

# Índice general

<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
I.1. Celdas de Combustible . . . . .	2
I.2. Voltamperometría . . . . .	3
I.2.1. Voltamperometría de barrido lineal y cíclica . . . . .	3
I.2.2. Potencial estándar del electrodo . . . . .	4
I.3. Principios termodinámicos de la cinética química . . . . .	5
I.3.1. Aplicaciones de la termodinámica . . . . .	5
I.3.2. Cinética química . . . . .	7
<b>1. Experimentación</b>	<b>9</b>
1.1. Síntesis de paladio y materiales tipo <i>core-shell Cu@Pd</i> . . . . .	9
1.2. Arreglo experimental . . . . .	10
1.3. Mecanismo de reacción . . . . .	13
1.4. Cinética química de la electro-oxidación del etanol . . . . .	14
<b>2. Ecuación de Laviron</b>	<b>16</b>
2.1. Reacción electroquímica reversible sobre la superficie . . . . .	16
2.1.1. Ecuación de Langmuir . . . . .	17
2.1.2. Concentraciones superficiales $\Gamma_O$ y $\Gamma_R$ . . . . .	17
2.1.3. Ecuación de Nernst . . . . .	19
2.2. Polarografía clásica . . . . .	20
2.2.1. Voltamperometría de barrido lineal . . . . .	21
<b>3. Ecuación de Laviron Modificada</b>	<b>23</b>
3.1. Equilibrio de Gibbs-Thomson . . . . .	23
3.2. Ecuación Modificada . . . . .	24
<b>4. Resultados electroquímicos</b>	<b>27</b>
4.1. Validación del modelo . . . . .	27
<b>5. Discusión y Conclusiones</b>	<b>31</b>

# Índice de figuras

I.1.	Funcionamiento de una celda de combustible. . . . .	2
I.2.	Arreglo de tres electrodos y ejemplo de voltamperograma . . . . .	3
I.3.	Barridos de potencial para voltamperometría de barrido lineal y cíclica . . . . .	4
1.1.	Electrodo de trabajo y tinteo . . . . .	11
1.2.	Morfología del material sobre el electrodo de trabajo . . . . .	11
1.3.	Diagrama y fotografía del arreglo experimental . . . . .	12
1.4.	Potenciostato utilizado durante la experimentación. . . . .	13
3.1.	Esquema del modelo de Gibbs-Thomson . . . . .	24
4.1.	Intensidad contra voltaje aplicado para los <i>core-shells</i> de <i>Cu@Pd</i> . . . . .	28
4.2.	Intensidad contra voltaje aplicado para las nanopartículas de <i>Pd</i> . . . . .	29
4.3.	Intensidad pico contra concentración de etanol . . . . .	30

# Capítulo I

## Introducción

La oxidación de alcoholes es de gran relevancia debido a su aplicación en celdas de combustible, las cuales tienen la capacidad de generar energía eléctrica.[1] Una ventaja significativa de los alcoholes sobre otros materiales es que pueden producirse a partir de fuentes renovables, como la biomasa.[2] Dado el impacto e importancia de las celdas de combustible, el estudio del efecto de los catalizadores en la reacción de oxidación es de relevancia.[3]

En este estudio, se seleccionó al paladio (*Pd*) como catalizador por ser un buen material catalítico en entornos alcalinos.[4] Estos materiales exhiben propiedades electrocatalíticas únicas para alcoholes de cadena corta, ya que presentan una menor saturación y una alta actividad electrocatalítica en medios alcalinos, en comparación con otros catalizadores, como los materiales basados en platino (*Pt*).[5]

El catalizador se sintetizó en forma de nanopartículas, incluyendo las de tipo *core-shell*, para generar una alta superficie de reacción, lo que proporciona un mayor número de sitios activos para reacciones electroquímicas y, como resultado, una mayor actividad catalítica.[6] Además, trabajar con nanopartículas permite un control de su composición química y tamaño, lo que facilita el diseño de catalizadores específicos para reacciones de electro-oxidación, mejorando el rendimiento.[7] Por otra parte, es posible incorporar las nanopartículas en materiales de soporte, como nanotubos de carbono o grafeno, lo que mejora su estabilidad y conductividad.

La ecuación de Laviron describe la intensidad de corriente generada en una reacción de oxidación o reducción de un alcohol adsorbido sobre una superficie metálica.[5][8] Es utilizada en voltamperometría para modelar el comportamiento de la intensidad medida en función del potencial aplicado sobre un electrodo y la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del electrodo durante una reacción óxido-reducción.

En este primer capítulo se hace una descripción global sobre celdas de combustible, incluyendo una mención al caso específico de estudio. Además, se da una introducción general a los principios de la voltamperometría, con un enfoque particular a la de barrido lineal. También se enlistan principios termodinámicos de la cinética química utilizados para modificar la ecuación de Laviron. En el capítulo 1 se describe el proceso de síntesis de las nanopartículas metálicas, se esquematiza el arreglo experimental y detalla el mecanismo de reacción del etanol sobre las nanopartículas, junto con la aplicación de la teoría cinética química a la electro-oxidación. En el capítulo 2 se presenta la ecuación de Laviron junto con su deducción termodinámica.

En el capítulo 3 se enlistan las modificaciones realizadas a la ecuación de Laviron original. Se usaron los principios de la termodinámica irreversible lineal y la ecuación de Gibbs-Thomson para realizar una modificación semiempírica. La ecuación de Gibbs-Thomson permitió incluir la geometría de las nanopartículas en la ecuación al establecer un modelo de adsorción de moléculas de alcohol sobre una esfera metálica. Por otro lado, los principios de la termodinámica irreversible lineal permitieron obtener una ecuación diferencial para describir la producción de electrones en la reacción.

En la fase experimental, se recolectaron los datos de cada barrido de potencial y se organizaron en voltamperogramas para su visualización, los cuales se presentan en el capítulo 4. Finalmente, por medio de un ajuste, se compararon los resultados de la ecuación modificada para la corriente contra



los datos obtenidos en la fase experimental y el ajuste obtenido de la ecuación de Laviron original. Las conclusiones y discusión finales se encuentran en el capítulo 5.

## I.1. Celdas de Combustible

Una celda de combustible es una celda electroquímica que convierte la energía química de un combustible y un agente oxidante en electricidad a través de un par de reacciones óxido-reducción.[5] Las celdas de combustible requieren una fuente continua de combustible y oxígeno para mantener la reacción química, lo que significa que pueden producir electricidad de manera continua siempre que se suministre combustible y oxígeno.[9]

Tales celdas, independientemente de su tipo, comparten un diseño común que consta de tres componentes esenciales: el ánodo, el electrolito y el cátodo. Su estructura facilita el movimiento de iones cargados positivamente entre el ánodo y el cátodo. En el ánodo, un catalizador induce reacciones de oxidación en el combustible, generando iones y electrones. Mientras los iones atraviesan el electrolito desde el ánodo hasta el cátodo, los electrones fluyen a través de un circuito externo, produciendo electricidad de corriente continua. Simultáneamente, en el cátodo, otro catalizador provoca la reacción de iones, electrones y oxígeno, formando agua y potencialmente otros subproductos.[10] En la figura I.1 se presenta un esquema que ilustra el funcionamiento de una celda de combustible.

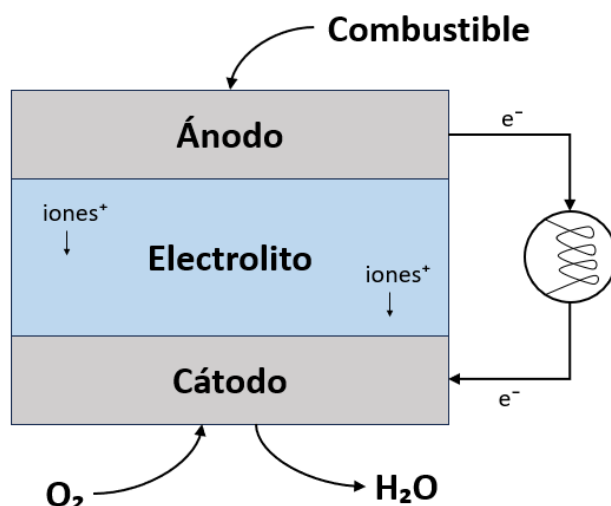


Figura I.1: Funcionamiento de una celda de combustible donde se muestran sus principales componentes y el movimiento de iones y electrones a través de ella.

En la actualidad, las celdas de combustible se usan como la principal fuente de energía o de emergencia en diversos sectores, que incluyen ámbitos comerciales, industriales y residenciales, así como en áreas remotas o de difícil acceso.[11] Su aplicación se extiende más allá de las fuentes de energía estacionarias para abarcar un amplio espectro de vehículos, como montacargas, automóviles, autobuses, trenes, barcos y motocicletas.[10][11] Debido a esta amplia aplicabilidad, contribuyen a la reducción de la dependencia de fuentes de energía convencionales y su investigación cobra relevancia.

En la práctica, se ha empleado etanol como combustible dentro de estas celdas, evidencia de ello es la celda de combustible directa de etanol.[9] Además, la capacidad electrocatalítica de un material para facilitar la oxidación del combustible en el ánodo, puede ser ajustada al modificar las propiedades de la interfaz metal/electrolito.[12] En consecuencia, diversos estudios han explorado diferentes materiales y morfologías en este contexto, buscando mejorar la reacción de oxidación en la celda. Para el caso particular del estudio presentado, se empleó un electrodo basado en paladio, debido a su alta actividad electrocatalítica y posibilidad de sintetizar nanopartículas estables.[5][12][13]

## I.2. Voltamperometría

Los experimentos de voltamperometría investigan la reactividad de un analito en una semicelda y también engloban el estudio de la corriente producida como función de un potencial aplicado[14][15][16]. En estos estudios, la información sobre un analito se obtiene al registrar la respuesta de corriente conforme se varía el potencial aplicado. Luego, los datos obtenidos de un experimento se organizan en un voltamperograma, el cual presenta en una gráfica la corriente producida por el analito contra el potencial del electrodo de trabajo. Tanto el esquema de la celda, como el arreglo del voltamperograma se muestran esquemáticamente en la figura I.2.

Para tales experimentos se configura un arreglo de tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contra electrodo. El electrodo de referencia es una media celda con un potencial de reducción conocido. Su papel es el de actuar como referencia al momento de medir y controlar el potencial en el electrodo de trabajo, por lo que no pasa corriente a través de él y siempre se encuentra a un potencial constante.[14][15][16] El contra electrodo proporciona toda la corriente necesaria para balancear la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para alcanzar tal corriente, el contra electrodo a veces tiene que alcanzar potenciales extremos, al límite de la ventana del solvente, donde se llega a oxidar o reducir al solvente o electrolito.[14][15][16]

Los electrodos de trabajo, referencia y contra electrodo componen un sistema de tres electrodos, como se muestra en la figura I.2a. Notemos que el arreglo es el mismo que una celda electroquímica, por tal razón es necesaria la presencia de un contra electrodo para completar el arreglo.

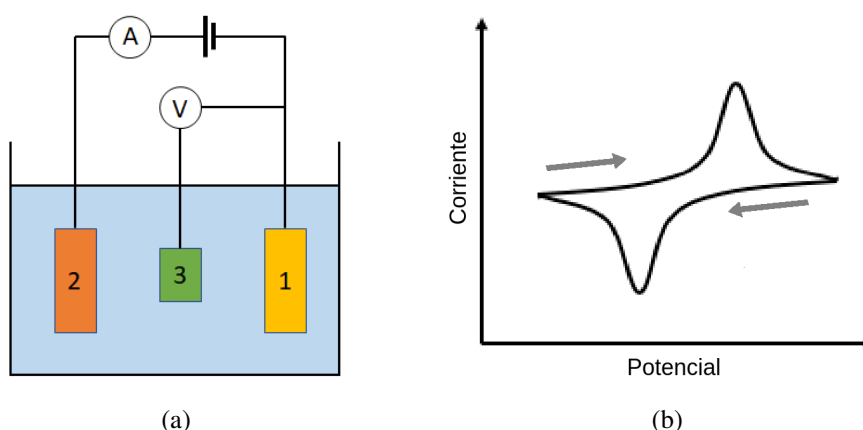


Figura I.2: a) Arreglo de tres electrodos: (1) Electrodo de trabajo, (2) contra electrodo y (3) electrodo de referencia. b) Ejemplo de voltamperograma[17].

En el electrodo de trabajo ocurren los procesos de oxidación o reducción que son examinados. En el contra electrodo ocurre el proceso opuesto al que toma lugar en el electrodo de trabajo, y los procesos en este no son monitoreados. Conforme las moléculas en la superficie del electrodo de trabajo son oxidadas o reducidas, se retiran de la superficie por difusión y nuevas moléculas entran en contacto. El flujo de electrones hacia o desde el electrodo de trabajo es la fuente de la corriente.

El contra electrodo y el electrodo de referencia trabajan en conjunto para equilibrar la carga adherida o removida por el electrodo de trabajo. El contra electrodo ajusta el proceso que ocurre en el de trabajo, basándose en el potencial conocido en el de referencia para determinar que potencial agregar o retirar. Su objetivo es mantener el electrodo de referencia a un potencial específico al balancear el proceso que ocurre en el electrodo de trabajo.[15][16]

### I.2.1. Voltamperometría de barrido lineal y cíclica

La polarografía es un tipo específico de medición que se encuentra dentro de la categoría más general de voltamperometría de barrido lineal, donde el potencial del electrodo es alterado de manera lineal desde un valor inicial hasta uno final.[18] Esta técnica es utilizada para realizar mediciones voltamperométricas

en las cuales la respuesta está determinada únicamente por el transporte de masa mediante difusión. El principio básico de la polarografía es el estudio de soluciones o procesos electroquímicos mediante la electrólisis con dos electrodos, uno polarizable y otro no polarizable.[18]

La voltamperometría de barrido lineal es un método voltamperométrico en el cual se mide la corriente en un electrodo de trabajo, mientras el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se barre linealmente en el tiempo, ver la figura I.3a. La oxidación o reducción de las especies se registra como un pico o un valle en el valor de la corriente, en función de un potencial al cual la especie comienza a ser oxidada o reducida.[16]

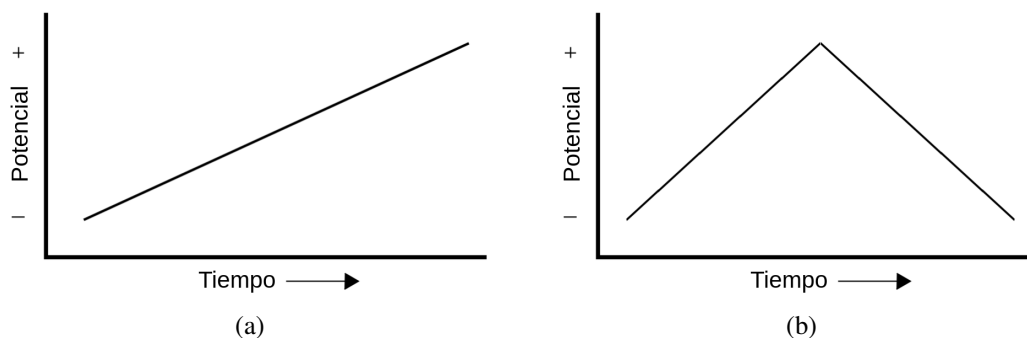


Figura I.3: Barrido del potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia para a) voltamperometría de barrido lineal y b) cíclica.

En un voltamperograma tenemos que las corrientes negativas son de reducción, mientras que las positivas de oxidación. Por ejemplo, en la figura I.2b la parte superior corresponde a una corriente de oxidación y la inferior a una de reducción. La corriente mide el flujo de electrones desde o hacia el electrodo de trabajo. Cuando los electrones viajan desde el electrodo de trabajo hacia la solución, tenemos una corriente positiva que corresponde a una oxidación; por otro lado, cuando los electrones viajan hacia el electrodo de trabajo desde la solución, tenemos una corriente negativa que corresponde a una reducción.

La voltamperometría también puede realizarse de forma cíclica, con un ciclo de aumento y decremento en el potencial, ver la figura I.3b. En tal ciclo se llega a un pico de corriente cuando la solución se satura alrededor del electrodo de trabajo, impidiendo el intercambio de electrones incluso al continuar aumentando el potencial; es en este punto que se disminuye el potencial hasta obtener un efecto similar de saturación, pero ahora con un mínimo en la corriente. Al final del proceso se obtiene un voltamperograma cíclico, como se ilustra en la figura I.2b.

Por otro lado, la voltamperometría escalonada se deriva de la voltamperometría de barrido lineal y permite obtener ciclos más suaves. En la primera, en lugar de cambiar el potencial de manera continua, se aumenta el potencial en pasos o cantidades determinadas a través del tiempo. Este método ayuda a obtener gráficas más suaves en los voltamperogramas, en comparación con el barrido lineal. También cabe resaltar que, dependiendo de la velocidad del proceso, se determina la velocidad de barrido adecuada. Por tanto, si tenemos procesos rápidos, podemos dar pasos rápidos; mientras que para procesos lentos, debemos darlos lentos. Al dar pasos cada vez más pequeños en el potencial podemos obtener los mismos resultados que la voltamperometría de barrido lineal, pero los resultados son más suaves con la escalonada.

## I.2.2. Potencial estándar del electrodo

En una semicelda, es decir un único electrodo sumergido en un electrolito; la reacción típica en el ánodo involucra a un metal en el electrodo que se disuelve y transporta un ión positivo hacia la solución, causando que el electrolito adquiera una carga neta positiva, mientras que el electrodo una negativa. Este proceso ocasiona una diferencia de potencial que crece hasta crear un campo eléctrico intenso que detiene el flujo de cargas.

Para conocer el valor estándar de tal potencial se usa un electrodo de referencia, el cual es un electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés). Por convención, para un SHE el potencial se establece a 0.00 V; por lo que cualquier otro electrodo para el cual se necesite conocer el potencial estándar, se configura en una celda galvánica con el SHE y la diferencia de potencial resultante es igual al potencial estándar  $E_0$  del electrodo estudiado.[14][19]

El electrodo estándar de hidrógeno se ha convertido en un referente universal para la determinación de potenciales electroquímicos, proporcionando un punto de referencia constante para la medición de potenciales en otras semiceldas. Este estándar es esencial para comparar y evaluar la reactividad de diversos materiales y sistemas electroquímicos. Además, permite cuantificar el potencial estándar ( $E_0$ ) de otros electrodos y especies. El SHE ayuda a obtener mediciones precisas y confiables de potenciales en una amplia variedad de aplicaciones.[20]

### I.3. Principios termodinámicos de la cinética química

En esta sección se presenta el formalismo termodinámico que se aplicará al mecanismo de reacciones cuyo producto es la reacción de oxidación del etanol estudiada en el electrodo de trabajo, presentada en la sección 1.3.

#### I.3.1. Aplicaciones de la termodinámica

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico que es función de la temperatura  $T$ , la presión  $P$  y el conjunto  $\{N_i\}$  de números de partículas  $N_i$  de las diferentes especies dentro de un sistema cerrado,  $G(T, P, \{N_i\})$ . [21][22] Para el diferencial de tal potencial tenemos

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=0}^n \mu_i dN_i, \quad (I.3.1)$$

donde  $S$  corresponde a la entropía,  $V$  al volumen y  $\mu_i$  al potencial químico de cada especie  $i$  involucrada.

Un resultado útil de la energía libre de Gibbs es que

$$(d^2G)_{T,P} > 0;$$

es decir, tal energía es mínima en el equilibrio. Además, usando la ecuación (I.3.1) para un sistema cerrado y aplicado a un proceso isóbarico e isotérmico, ya sea reversible o irreversible, se satisface que

$$(dG)_{T,P} = \sum_{i=0}^n \mu_i dN_i \leq 0, \quad (I.3.2)$$

donde la desigualdad es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica. La igualdad se cumple para procesos reversibles, mientras que la desigualdad para irreversibles.[21][22]

Ahora, aplicando la ecuación (I.3.1) a un sistema de dos componentes, tenemos

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2.$$

Si se considera a tal sistema como cerrado, entonces  $N = N_1 + N_2$ , lo que implica que  $dN_1 = -dN_2$ , por lo que

$$dG = \Delta\mu dN_1,$$

donde  $\Delta \equiv \mu_1 - \mu_2$  es la afinidad o supersaturación.

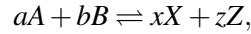
Usando la relación (I.3.2), que es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica, tenemos que es posible deducir la dirección de la transformación entre las fases 1 y 2. Es decir, si la afinidad es negativa, entonces  $dN_1 > 0$ ; por lo que la transformación ocurre de la fase 2 a la 1, y viceversa. En otras palabras, la afinidad nos ayuda a describir cual es la fase en formación. Por otro lado, para el caso de una transición de fase, tenemos que la fuerza termodinámica que propicia el proceso es la diferencia

de potenciales químicos.[21] Cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio para determinada presión y temperatura, tenemos que  $dG = 0$ , lo cual implica que  $\mu_1 = \mu_2$  o bien  $d\mu_1 = d\mu_2$ .

Un análisis similar al discutido puede aplicarse al caso de reacciones químicas. En ese caso, la diferencia de potenciales químicos define la afinidad química, que es la fuerza termodinámica que da lugar a la reacción.

### Reacciones químicas

Como las reacciones químicas suelen ocurrir a temperatura y presión constantes, entonces es conveniente utilizar la energía libre de Gibbs para describir su cinética. Para el caso de una reacción equilibrada de la forma



es posible representarla en términos de sus potenciales químicos  $\mu_j$  de las diferentes especies que interactúan

$$dG = \sum_{j=a}^z \mu_j dn_j = \mu_a dn_a + \mu_b dn_b + \mu_x dn_x + \mu_z dn_z = 0, \quad (\text{I.3.3})$$

donde  $n_j$  indica el número de moles de la  $j$ -ésima especie. La ecuación (I.3.3) nos define el estado de equilibrio para la reacción en la cual están involucradas las especies  $A$ ,  $B$ ,  $X$  y  $Z$ .

A través de la ley de acción de masas (I.3.4) podemos encontrar una función que nos relacione la temperatura y presión de una reacción en equilibrio, con las diferentes concentraciones de los reactivos[21]; es decir,

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} B(T) = K^{eq}(P, T), \quad (\text{I.3.4})$$

donde  $c_j$  es la concentración de cada una de las especies,  $\nu_j$  los coeficientes estequiométricos de la reacción, positivos para los productos y negativos para los reactivos.  $P$  la presión a la que se lleva a cabo la reacción,  $T$  la temperatura y  $K^{eq}(P, T)$  se conoce como la constante de equilibrio.

### Entropía en reacciones químicas

Para una reacción química, tenemos que el cambio en la entropía viene dado por[21]

$$TdS = dQ - \mathcal{A} d\zeta, \quad (\text{I.3.5})$$

donde  $T$  es la temperatura de la reacción,  $dS$  el cambio en entropía,  $dQ$  el intercambio de calor con el entorno,  $\mathcal{A}$  la afinidad química y  $\zeta$  el grado de avance de la reacción, definido a partir de  $dn = -\nu d\zeta$ . De la ecuación (I.3.5) vemos que la producción de entropía por procesos irreversibles viene dada por

$$d_i S = -\frac{\mathcal{A}}{T} d\zeta > 0.$$

Por otro lado, para la evolución temporal de la producción interna de entropía

$$\frac{d_i S}{dt} = -j \frac{\mathcal{A}}{T},$$

en el caso que la reacción se da a temperatura constante y donde  $j = d\zeta/dt$  representa el flujo o velocidad de la reacción. Si en el sistema tienen lugar  $r$  reacciones químicas distintas, cada una contribuye de manera independiente a la producción de entropía, por lo que en general

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{q=1}^r \mathcal{A}_q j_q, \quad (\text{I.3.6})$$

donde  $q$  simboliza el número de reacción.

### I.3.2. Cinética química

Es posible aplicar la termodinámica de no equilibrio lineal a reacciones que no estén muy alejadas del equilibrio. Para el caso lineal, podemos expresar el flujo o velocidad de reacción en la forma  $j_q = -\kappa_p \mathcal{A}_q$ , donde  $\kappa_p$  es un coeficiente fenomenológico de Onsager.

Por otro lado, tenemos que la afinidad química se define como

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_j v_j \mu_j.$$

Si distinguimos los coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos que participan en una reacción, entonces podemos reescribir la afinidad como

$$\mathcal{A}_q = - \sum_{l=1}^r (v_{ql} - v'_{ql}) \mu_l,$$

donde  $v_{ql}$  y  $v'_{ql}$  son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos, respectivamente (de las  $r$  especies involucradas).

A partir de la definición de la afinidad química y de la relación para la producción de entropía en una reacción, se pueden deducir un par de relaciones fundamentales para la cinética de las reacciones químicas que constituyen pasos elementales, estas son[21][22]:

$$J_q = k_+ \prod_{l=1}^r c_l^{v_{ql}} - k_- \prod_{l=1}^r c_l^{v'_{ql}} \quad (\text{I.3.7})$$

y

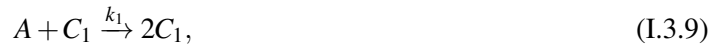
$$\left( \frac{dc_l}{dt} \right)_{tot} = \sum_{q=1}^s (v'_{ql} - v_{ql}) J_q, \quad (\text{I.3.8})$$

donde  $J$  es la velocidad de reacción,  $k_{+,-}$  los ritmos de reacción,  $l$  corresponde a la especie involucrada en la reacción (de las  $r$  involucradas),  $v$  su coeficiente estequiométrico,  $c$  su concentración y  $q$  al número de reacción de las  $s$  diferentes reacciones elementales. Una reacción elemental es aquella que no puede separarse en pasos intermedios para dar el mismo resultado que la reacción original.

#### Modelo de Lotka-Volterra

Un ejemplo interesante en el que las relaciones anteriores tienen aplicación directa es el modelo de Lotka. En un principio, el modelo de Lotka se empleó para describir una reacción autocatalítica oscilante. Posteriormente, Volterra lo utilizó para modelar las tasas de cambio en poblaciones de depredador-presa para sistemas biológicos. En el ámbito de reacciones químicas, el modelo da como resultado oscilaciones temporales de las especies involucradas debido a términos no lineales cruzados o de acoplamiento entre las especies de la cinética química.

El esquema de reacciones que propuso Lotka es el siguiente:



donde  $A$  y  $P$  representan al sustrato y al producto, mientras que  $C_1$  y  $C_2$  son especies que actúan como intermediarias, por lo que también se le conocen como catalizadores. Cada reacción ocurre a determinado ritmo  $k_i$ , con  $i = 1, 2, 3$ .

Notemos que la reacción total está dada por



por lo que se ha dividido en pasos elementales dados por las ecuaciones (I.3.9) a (I.3.11).

Ahora, tomando en cuenta que  $k_- = 0$  y aplicando el esquema general dado por las ecuaciones (I.3.7) y (I.3.8), tenemos que

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right)_{tot} = \sum_{q=1}^3 (v'_{ql} - v_{ql}) k_q \prod_{i=1}^r c_i^{v_{qi}}. \quad (\text{I.3.12})$$

Entonces, para el primer intermediario  $C_1$  se satisface la siguiente ecuación

$$\frac{dc_1}{dt} = (v'_{11} - v_{11}) k_1 c_1^{v_{11}} c_2^{v_{12}} a^{v_{1a}} p^{v_{1p}} + (v'_{21} - v_{21}) k_2 c_1^{v_{21}} c_2^{v_{22}} a^{v_{2a}} p^{v_{2p}} + (v'_{31} - v_{31}) k_3 c_1^{v_{31}} c_2^{v_{32}} a^{v_{3a}} p^{v_{3p}},$$

tras sustituir los correspondientes valores y simplificar obtenemos

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 a c_1 - k_2 c_1 c_2.$$

Siguiendo un esquema similar al anterior para el intermediario  $C_2$  se tiene la siguiente ecuación

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_3 p c_2 + k_2 c_1 c_2.$$

Finalmente, definiendo los ritmos efectivos de reacción  $k_1^{eff} = ak_1$  y  $k_3^{eff} = pk_3$ , obtenemos el modelo de Lotka para reacciones catalíticas:

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1^{eff} c_1 - k_2 c_1 c_2, \quad (\text{I.3.13})$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_3^{eff} c_2 + k_2 c_1 c_2. \quad (\text{I.3.14})$$

Este ejemplo muestra el uso que se hará, en los capítulos siguientes, del formalismo de la cinética química para describir la evolución de la reacción de etanol sobre las nanopartículas de  $Pd$  y *core-shells* de  $Cu@Pd$ .

# Capítulo 1

## Experimentación

En este capítulo se enlistan los pasos a seguir para sintetizar los materiales catalizadores, sobre los cuales se desarrolló la reacción estudiada, a saber la oxidación de etanol<sup>1</sup>. Luego, se esquematiza el arreglo experimental utilizado para medir la intensidad de corriente producida por la reacción. Posteriormente, se describe el mecanismo de reacciones propuesta o pasos elementales en los cuales se dividió la reacción global de oxidación, para así finalizar aplicando los principios de la termodinámica irreversible lineal a la cadena.

### 1.1. Síntesis de paladio y materiales tipo *core-shell* Cu@Pd

Previo a obtener los datos experimentales para los voltamperogramas, se deben sintetizar los materiales catalíticos a examinar. Se describen a continuación métodos reportados en la literatura para la síntesis de las nanopartículas.[13][12]

La síntesis se divide en dos etapas: 1) síntesis de paladio Pd y 2) síntesis de materiales tipo *core-shell* Cu@Pd. Para la síntesis de los materiales tipo *core-shell*, se recubre un núcleo de cobre (Cu) con una capa de paladio (Pd). El uso de estos dos elementos se justifica por sus similitudes químicas y electrónicas; al tener estructuras cristalinas, electronegatividad y tamaño molecular similares. Debido a sus propiedades comparables, el Cu y Pd se acoplan bien al momento de crear los *core-shells*. Por otro lado, se emplea Pd para el primer catalizador y como recubrimiento de los *core-shells* debido a sus buenas propiedades catalíticas en medios alcalinos.[13][12] La síntesis de ambos tipos de nanopartículas se lleva a cabo con etilenglicol como medio de reacción, polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante y el debido precursor de Cu o Pd, según el caso.

Para sintetizar las nanopartículas de paladio se deben seguir los pasos siguientes, previamente reportados en la literatura[13]:

- Adicionar a un matraz 10 mL de etilenglicol (99.8%) como medio de reacción, junto con 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, 40 000 gr/mol) como surfactante. Luego de disolverse la PVP, adicionar 0.06 g de tetracloropaladato(II) de potasio ( $K_2PdCl_4$ , 99%) como precursor del paladio.
- Adicionar 0.127 g de ácido ascórbico (99%) como agente reductor y esperar a que la reacción de reducción se lleve a cabo (1 hora con 30 minutos). Es en este paso que se sintetizan las nanopartículas de paladio.
- En otro recipiente y de manera simultánea, disolver 60 mg de carbón vulcan (XC-72R Cabot) en 50 mL de etanol (96%) y agitar para dispersar el carbón vulcan (30 minutos).
- Para dar soporte a las nanopartículas sintetizadas, se adiciona gota por gota la síntesis de paladio al matraz con carbón vulcan previamente sonicado para su dispersión.
- El polvo resultante se lava con agua destilada y se deja secar durante la noche.

---

<sup>1</sup>En el estudio fue utilizado etanol al 99.7%. [13]



---

El proceso completo dentro del matraz con la síntesis de paladio se realiza bajo una agitación constante y temperatura de 80 °C.

Para sintetizar los materiales tipo *core-shell Cu@Pd* se deben seguir los pasos siguientes, previamente reportados en la literatura[12]:

- Adicionar a un matraz 10 mL de etilenglicol (99.8%) como medio de reacción, junto con 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, 40 000 gr/mol) como surfactante. Luego de disolverse la PVP, adicionar 0.06 g de sulfato de cobre(II) ( $CuSO_4$ , 99%) como precursor del cobre.
- Adicionar 0.127 g de ácido ascórbico (99%) como agente reductor<sup>2</sup> y esperar a que la reacción de reducción se lleve a cabo (30 minutos). Es en este paso que se sintetizan las nanopartículas o *cores* de cobre.
- En otro recipiente disolver 28 mg de tetracloropaladato(II) de potasio ( $K_2PdCl_4$ , 99%) como precursor del paladio y ácido ascórbico (99%) en 1 mL de agua destilada. Agregar la mezcla al primer matraz y esperar a que la reacción de reducción se lleve a cabo (1 hora y 30 minutos). En este proceso se obtienen las nanopartículas tipo *core-shell Cu@Pd*.
- En otro recipiente y de manera simultánea, disolver 56 mg de carbón vulcan (XC-72R Cabot) en 50 mL de etanol (96%) y agitar para dispersar el carbón vulcan (30 minutos).
- Para dar soporte a las nanopartículas sintetizadas, se adiciona gota por gota la síntesis de nanopartículas *core-shell* al matraz con carbón vulcan previamente sonicado para su dispersión.
- El polvo resultante se lava con agua destilada y se deja secar durante la noche.

El proceso completo dentro del matraz con las nanopartículas se realiza bajo una agitación constante y temperatura de 80 °C. Gracias a este proceso se consigue la siguiente estructura de capas para los *core-shells*: Cobre en el centro, cobre-paladio en una capa intermedia y sólo paladio en la última capa.

## 1.2. Arreglo experimental

Después de sintetizar las nanopartículas electrocatalizadoras, en el estudio reportado se realiza su caracterización físico-química mediante microscopía electrónica de barrido (Hitachi SU8230) y de transmisión (voltaje de aceleración de 30 keV a una distancia de 8 mm), con el fin de medir su diámetro y calcular el área superficial promedio.[13][23] Bajo la hipótesis de que las nanopartículas tienen forma aproximadamente esférica, se realizan observaciones individuales de las nanopartículas midiendo sus diámetros para calcular un valor promedio. Este enfoque en el estudio permite determinar el área total de reacción en las nanopartículas al hacer un promedio estadístico del diámetro y calcular la superficie total combinar los datos con el conteo de partículas.[23]

Luego de ello, se colocan las nanopartículas sobre un electrodo de trabajo (Basi®, 0.0769 cm<sup>2</sup>). Para la preparación del electrodo se pule primero su superficie, para eliminar moléculas adsorbidas de otro experimento, tras lo cual se adiciona una tinta catalítica. Para preparar dicha tinta, se pesa 1 mg del catalizador, luego se adicionan 73 µL de isopropanol y 7 µL de nafión (5 wt% en isopropanol). Se realiza una sonicación de los componentes para mezclar de manera homogénea. Finalmente, por goteo se adiciona la tinta sobre el electrodo hasta cubrir todo el carbón vítreo (Ver la figuras 1.1b y 1.1c), logrando con ello adicionar las nanopartículas metálicas al electrodo para su estudio.[13]

Por sus propiedades físico-químicas, el carbono vítreo es un material ampliamente usado como electrodo en electroquímica[24], como el caso aquí presentado (Ver la figura 1.1a). El carbono vítreo, es un carbono no grafitizante que combina las propiedades vítreas y cerámicas con las del grafito. Sus propiedades más importantes son resistencia a altas temperaturas, dureza (7 Mohs), baja densidad, baja resistencia eléctrica, baja fricción, baja resistencia térmica, extrema resistencia al ataque químico e impermeabilidad a gases y líquidos.

---

<sup>2</sup>Debido a que la reacción de reducción con el cobre es reversible, es necesario agregar un exceso de ácido ascórbico para evitar que la reacción se regrese.

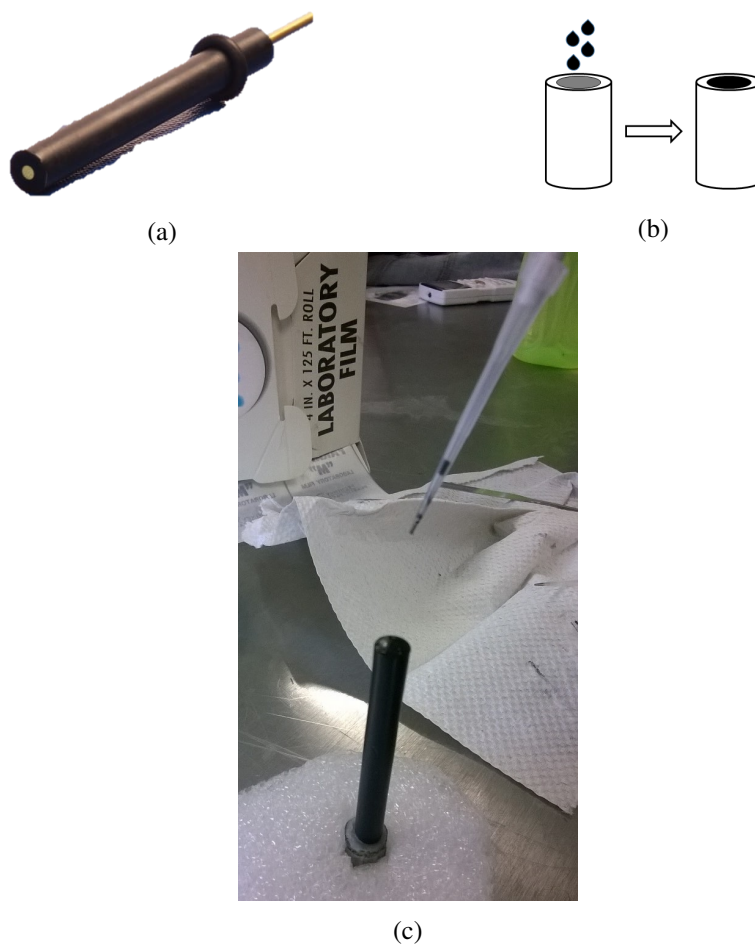


Figura 1.1: a) Imagen del electrodo de trabajo (Basi®,  $0.0769 \text{ cm}^2$ ), b) diagrama y c) fotografía que muestran el procedimiento de tinteo.

Gracias a este proceso se produce una morfología adecuada sobre el electrodo. Se tiene que el tamaño de las moléculas de etanol (el alcohol utilizado en el estudio) es menor a  $0.3 \text{ nm}$ , mientras que el tamaño de los poros del nafión varía entre  $20$  a  $30 \text{ nm}$ . [13] Por tanto, los tamaños de poro y molécula son adecuados para que el etanol entre en contacto con el catalizador o nanopartículas metálicas soportadas sobre el carbón vulcan (Ver la figura 1.2).

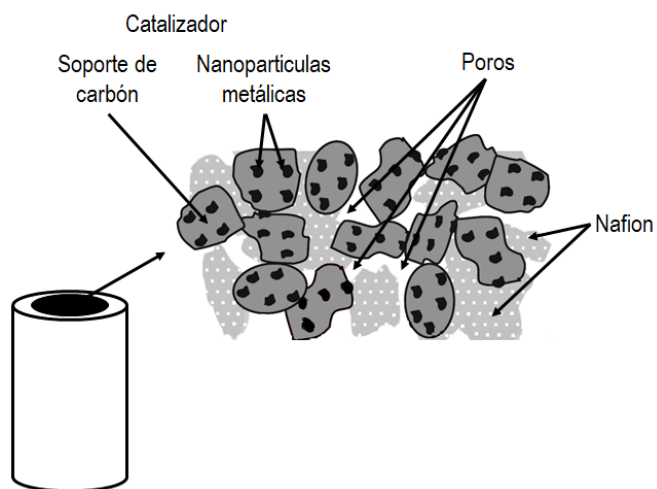


Figura 1.2: Representación de la morfología de las nanopartículas metálicas sobre el electrodo de trabajo.

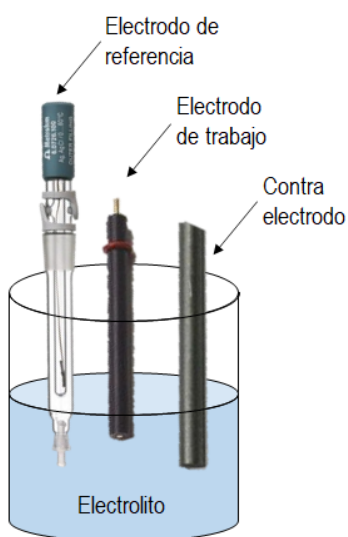
Con base en los principios de la termodinámica irreversible lineal se modela el comportamiento del electrodo de trabajo y contra electrodo, para así permitir el análisis y predicción de las propiedades de electro-oxidación del etanol sobre los electrocatalizadores. Detallando entonces dos clases de barrido, polarización o reacciones sobre el electrodo de trabajo:

- Barrido anódico, obteniendo reacciones de oxidación:  $A \rightarrow A^{n+} + ne^{-}$ .
- Barrido catódico, obteniendo reacciones de reducción:  $B^{n+} + ne^{-} \rightarrow B$ .

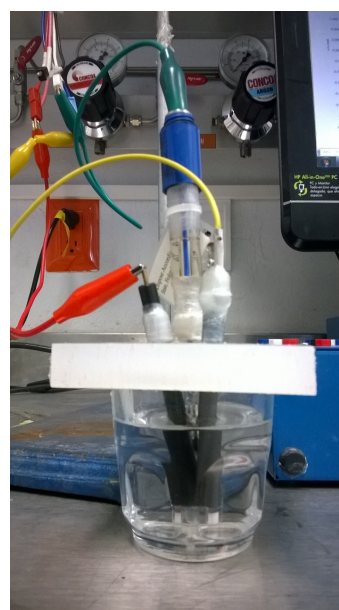
Por otro lado, en el contra electrodo ocurre la reacción contraria durante cada uno de los barridos, es decir:

- Barrido anódico, obteniendo reacciones de reducción:  $B^{n+} + ne^{-} \rightarrow B$ .
- Barrido catódico, obteniendo reacciones de oxidación:  $A \rightarrow A^{n+} + ne^{-}$ .

Un barrido aumentado el potencial es anódico y disminuyéndolo es catódico; es decir, el electrodo de trabajo funciona como ánodo o cátodo en cada caso. Un flujo de corriente positiva corresponde a una oxidación de alcohol o polarización positiva, mientras que uno de corriente negativa a una reducción o polarización negativa. Cuando se oxida el alcohol durante la fase anódica, tenemos que los electrones liberados por el alcohol promueven la generación de una corriente; tal corriente surge porque los electrones liberados sobre el ánodo viajan para generar la corriente. Cuando el electrodo de trabajo funciona como cátodo, entonces el alcohol experimenta una reducción sobre el electrodo; pues los electrones del circuito viajan al cátodo y promueven la reducción del alcohol sobre la superficie del electrodo de trabajo.[14]



(a)



(b)

Figura 1.3: a) Diagrama del arreglo experimental y b) fotografía mostrando los tres diferentes electrodos utilizados en el estudio reportado.

Como electrodo de referencia se usa un electrodo estándar de hidrógeno, que actúa como referencia para la medición y control del potencial en el electrodo de trabajo. En este último electrodo, el potencial se ajusta en relación con el electrodo normal de hidrógeno. Es importante señalar, que aunque en el electrodo de referencia también existe movimiento de iones, se logran mantener las concentraciones estables en su interior para obtener un potencial constante. Por otro lado, el barrido comienza desde un potencial de equilibrio, que se establece con respecto al electrodo de referencia. Dicho potencial se obtiene al colocar los tres electrodos en el electrolito sin que ocurra reacción alguna.

Muchos factores intervienen en la corriente obtenida o medida; por ejemplo, el tamaño de las nanopartículas, cantidad de ellas, etc. En específico, tenemos que la modificación del tamaño de partícula,

junto con las propiedades únicas de las estructuras *core-shell*, cambiarán la velocidad y presentarán un incremento en la actividad catalítica de los materiales para la electro-oxidación de alcoholes.[13] La figura 1.3 muestra el esquema y una fotografía del arreglo de tres electrodos empleado durante el estudio. Como contra electrodo se hizo uso de una barra de grafito.

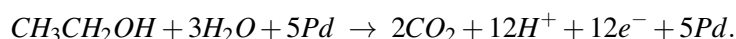
En el estudio se aplicó una voltamperometría de barrido lineal, llevándose a cabo barridos en el potencial con incrementos de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Este proceso se realizó en un rango específico, comenzando desde un valor inicial de  $-0.7 \text{ V}$  hasta alcanzar un valor final de  $0.8 \text{ V}$ . Para la ejecución de este procedimiento se utilizó un Potenciostato Biologic VSP, ver figura 1.4. Se llevaron a cabo múltiples ciclos de barrido, empleando soluciones de etanol (99.7%) con concentraciones variables de 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 y 1.75 M para cada barrido. Todas estas concentraciones fueron evaluadas tanto para las nanopartículas de *Pd* como para los *core-shells* de *Cu@Pd*. [13]



Figura 1.4: Fotografía del potenciostato marca Biologic y modelo VSP utilizado para los barridos en la experimentación.

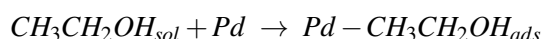
### 1.3. Mecanismo de reacción

La oxidación del etanol sobre el electrocatalizador no ocurre de manera directa, sino a través de una cadena de reacciones. Como paso previo a aplicar la teoría de la termodinámica irreversible lineal a la reacción de electro-oxidación del etanol, es necesario separar la reacción total en un esquema de reacciones, el resultado de las cuales será equivalente a la reacción global sobre el electrodo de trabajo. La reacción global a reproducir es la siguiente:

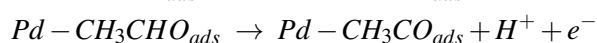
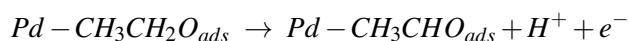
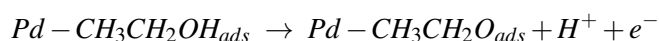


A continuación, se detalla el mecanismo de reacción propuesto en el estudio[5][13]:

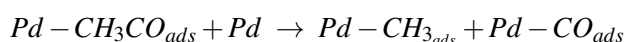
- Se comienza con la adsorción del etanol sobre el paladio, ocupando así un sitio activo sobre la superficie del electrocatalizador.



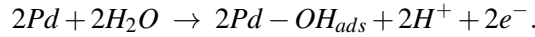
- Ahora, se aplica un potencial para iniciar la reacción, ya que es necesaria cierta cantidad de energía para activarla, dando comienzo a la oxidación continua del etanol hasta llegar a los productos mostrados.



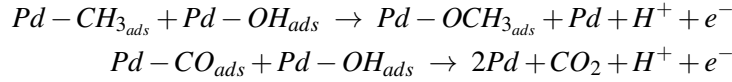
- Posteriormente, ocurre la separación del  $\text{CH}_3$  y  $\text{CO}$  al ocupar dos sitios activos diferentes.



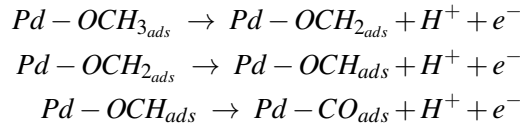
- Notemos también que un proceso paralelo a la oxidación del etanol es la adsorción de agua sobre los sitios activos del paladio y su subsecuente desprotonización; es decir:



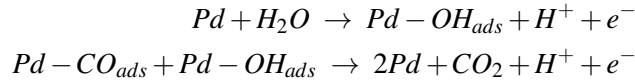
- Debido a los procesos paralelos, el subproducto  $CH_3$  reacciona con los  $OH$  producidos en la reacción anterior, ya que ambos se encuentran adsorbidos sobre la superficie. En cuanto al  $CO$  aún adsorbido, este es oxidado al reaccionar con el  $OH$  restante. Provocando una liberación de sitios activos sobre el paladio al producir  $CO_2$  como producto final de la reacción y despejándolos para continuar la oxidación del etanol restante por medio de nuevas reacciones (nótese que es necesario aplicar energía para que ocurra tal proceso).



- Luego, ocurre una oxidación continúa del  $OCH_3$  hasta llegar a los productos mostrados.



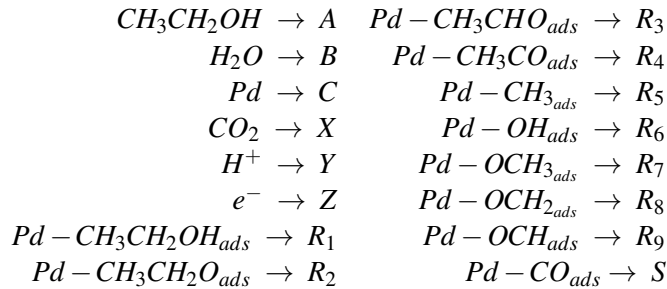
- Finalmente, gracias a la presencia de  $H_2O$  en el medio, se producen  $OH$  que pueden reaccionar con el  $CO$  restante para oxidarlo, liberando así  $CO_2$  y despejando dos sitios activos. En este paso se obtienen los productos finales de la reacción.



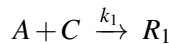
Notemos que tanto el  $H_2O$  como el etanol ocupan sitios activos sobre el paladio para que se lleve a cabo la reacción global, por lo que es importante tener un equilibrio óptimo entre ambos para no saturar los sitios con sólo uno de los reactivos. Además, se debe cuidar el rango de potenciales aplicados, pues podemos entrar a la oxidación o reducción del agua más que la del alcohol, lo cual opacaría los picos del material estudiado. Por otro lado, la adsorción sobre el metal o electrocatalizador se ajusta usando el modelo de una gota con radio crítico[21], lo cual se detalla más adelante en la sección 3.1.

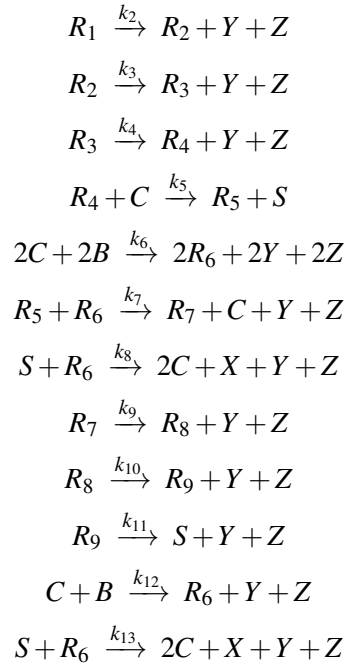
## 1.4. Cinética química de la electro-oxidación del etanol

Una vez identificada la cadena de reacciones, es posible aplicar los principios de la termodinámica de no equilibrio lineal para obtener la cinética química de la reacción. Con el fin de que el proceso sea lo más claro posible, realizamos las siguientes sustituciones sobre la cadena de reacciones:

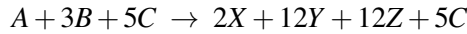


Por tanto, la cadena de reacciones completa puede presentarse de la siguiente forma:





donde cada  $k_j$  (con  $j$  del 0 al 13) representa los ritmos de reacción de las reacciones elementales listadas. Por otro lado, la reacción global puede reescribirse como sigue:



Al igual que en el ejemplo mostrado para el modelo de Lotka-Volterra (presentado en la sección I.3.2) tenemos que  $k_- = 0$  para cada ritmo de reacción. Por lo tanto, al aplicar el esquema general dado por las ecuaciones (I.3.7) y (I.3.8) obtenemos un esquema similar al de la ecuación (I.3.12); es decir,

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right)_{tot} = \sum_{q=1}^{13} (v'_{ql} - v_{ql}) k_q \prod_{i=1}^r c_i^{v_{qi}}.$$

Entonces, para la concentración de electrones a través del tiempo; o en otras palabras, la concentración de la especie  $Z$  tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{dc_Z}{dt} &= k_2 c_{R_1} + k_3 c_{R_2} + k_4 c_{R_3} + 2k_6 c_C^2 c_B^2 + k_7 c_{R_5} c_{R_6} + k_8 c_S c_{R_6} \\
&+ k_9 c_{R_7} + k_{10} c_{R_8} + k_{11} c_{R_9} + k_{12} c_C c_B + k_{13} c_S c_{R_6}.
\end{aligned}$$

La corriente neta de electrones del estudio es proporcional a  $dc_Z/dt$ . Entonces, una vez obtenida la ecuación diferencial, para determinar su valor es necesario resolver numéricamente el sistema completo para todas las especies involucradas en la reacción. Sin embargo, esto se encuentra más allá del objetivo del presente trabajo.

## Capítulo 2

# Ecuación de Laviron

En polarografía clásica, para un proceso de electro-oxidación de moléculas orgánicas sobre una superficie metálica, la ecuación de Laviron nos ayuda a describir la cantidad de corriente producida durante la reacción en función de varios parámetros. Entre otros, se tiene el coeficiente de transferencia  $\alpha$ , que describe la eficiencia de la transferencia de carga entre la especie electroactiva y el electrodo; la velocidad de barrido  $\nu$ , que determina la tasa a la cual se varía el potencial aplicado  $E$ ; y el potencial pico  $E_p$ , que corresponde con el punto de máxima corriente. Este capítulo se dedica a la exposición detallada de la deducción de la ecuación de Laviron, explorando los conceptos fundamentales y pasos clave involucrados en esta derivación.

Para deducirla se tomaron en cuenta ciertas consideraciones: se asumió que el proceso de adsorción es tan rápido que no controla la cinética de adsorción; en otras palabras, el proceso de adsorción es el más rápido de todos los factores que limitan la velocidad de adsorción.[8] Tal suposición es válida, ya que generalmente la tasa de adsorción de moléculas orgánicas es muy rápida. Además, se supuso que los valores de concentración máxima sobre la superficie ( $\Gamma_m$ ) pueden ser considerados como constantes en la región de potencial utilizada, lo cual es válido ya que los rangos usados son muy pequeños, de décimas de volt. Por esta misma razón, se asume que los coeficientes de adsorción son independientes del potencial empleado.[8] Finalmente, para las deducciones matemáticas se consideró una adsorción fuerte, es decir, se asume que mientras la superficie del electrodo no esté saturada, las moléculas se adsorben en cuanto se aproximan a espacios libres en la superficie, por lo que la concentración volumétrica cerca del electrodo resulta ser muy baja.[8]

Un valor relevante para la ecuación de Laviron es la concentración superficial de alcohol  $\Gamma_0$ . En el capítulo 3 se expresa tal valor a través de términos físicos, para dar lugar a la ecuación de Laviron modificada. Tal modelo se dedujo al aplicar principios de termodinámica a procesos irreversibles relacionados con la adsorción de moléculas sobre los electrocatalizadores metálicos.

### 2.1. Reacción electroquímica reversible sobre la superficie

Consideremos una reacción del tipo  $O + ne \rightleftharpoons R$ , donde  $O$  y  $R$  son adsorbidos sobre la superficie del electrodo, representando un proceso de oxidación-reducción reversible. Ahora, con el fin de obtener una expresión para la corriente  $i$ , se deben resolver las ecuaciones diferenciales correspondientes a la difusión. Tomando en cuenta el proceso de reducción, las condiciones iniciales son  $c_O(x, 0) = c$  y  $c_R(x, 0) = 0$ , donde  $c_O$  y  $c_R$  representan las concentraciones volumétricas de  $O$  y  $R$  cerca del electrodo, a una distancia  $x$  de la superficie y tiempo 0.

En cuanto a las condiciones de frontera, por conservación de la materia, tenemos que la cantidad de material adsorbido al tiempo  $t$  (una vez iniciada la electrólisis) es igual a la cantidad de material  $O$  inicialmente adsorbido más la cantidad total atraída o removida del electrodo por difusión entre el tiempo 0 y  $t$ , es decir

$$A\Gamma_O + A\Gamma_R = A\Gamma_O(0) + D_O \int_0^t A \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} dt + D_R \int_0^t A \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} dt; \quad (2.1.1)$$

---

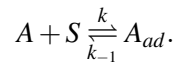
donde  $A$  representa el área superficial del electrodo,  $\Gamma_O$  y  $\Gamma_R$  las concentraciones superficiales de adsorbato  $O$  y  $R$ , y  $D_O$  y  $D_R$  corresponden a los coeficientes de difusión.

Tenemos que  $\Gamma_O$  y  $\Gamma_R$  están relacionadas con las concentraciones volumétricas cerca de la superficie del electrodo ( $c_O$  y  $c_R$ ) por medio de la isoterma de adsorción.[8] La adsorción de adsorbatos usualmente se describe a través de isotermas, una isoterma de adsorción es una relación que representa la cantidad de material adsorbido sobre la superficie como una función de la concentración volumétrica a temperatura constante.[25][26] Para modelar la relación de  $\Gamma_O$  y  $\Gamma_R$  con  $c_O$  y  $c_R$  se asumió que la adsorción obedece una isoterma de Langmuir.

### 2.1.1. Ecuación de Langmuir

La ecuación o isoterma de Langmuir se aplica para adsorbatos siendo adsorbidos sobre una superficie sólida. Es un modelo semiempírico con una base cinética y derivado con principios de la termodinámica estadística.[26]

La unión entre el adsorbato y el adsorbante se trata como una reacción química reversible entre la molécula del adsorbato  $A$  y un sitio vacío  $S$  sobre la superficie del adsorbante. La reacción da como producto una especie adsorbida  $A_{ad}$  y una constante de equilibrio asociada  $K$ ; es decir



De acuerdo con el modelo, los procesos de adsorción y desorción son reversibles.

Para deducir la ecuación se usan cuatro suposiciones importantes[26]:

1. Todos los sitios de adsorción son equivalentes y cada sitio puede capturar sólo una molécula.
2. La superficie es energéticamente homogénea y las moléculas adsorbidas no interactúan.
3. No hay transiciones de fase.
4. En el punto de máxima adsorción o saturación, sólo se forma una capa de adsorbato. En concreto, la adsorción sólo ocurre sobre puntos localizados en la superficie, no sobre el adsorbato.

Raramente son todas estas cuatro suposiciones verdaderas, pues siempre hay imperfecciones sobre la superficie, las moléculas adsorbidas no necesariamente son inertes, el mecanismo de adsorción no es siempre el mismo desde la primer molécula adsorbida hasta la última y frecuentemente más moléculas se adsorben sobre la primer capa de adsorbato. A pesar de ello, la ecuación de Laviron se dedujo con base en esta isoterma.

La ecuación de Langmuir en el equilibrio tiene la siguiente forma

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc},$$

donde  $c$  es la concentración molar de la solución,  $\theta$  la fracción de espacios ocupados sobre la superficie y  $K = k/k_{-1}$  es el cociente de las constantes directa de adsorción e inversa de desorción.

### 2.1.2. Concentraciones superficiales $\Gamma_O$ y $\Gamma_R$

Para nuestro caso se está considerando que tanto la especie  $O$  como  $R$  son adsorbidas sobre la superficie del electrodo, por lo que es necesario emplear la ecuación de Langmuir con adsorción competitiva, ya que hay dos especies compitiendo por los sitios libres de la superficie. Para este caso, es necesario asumir que[27]:

1. Todos los sitios de adsorción son equivalentes.
2. Cada uno de los sitios puede a lo más poseer una sola molécula de una única especie, es decir, sólo una molécula de  $O$  o de  $R$ , pero no ambas al mismo tiempo.
3. En sitios adyacentes de adsorción no hay interacción entre  $O$  y  $R$ .



Tenemos entonces que para cada especie involucrada, las tasas de adsorción  $r$  y desorción  $r_{-1}$  sobre la superficie son:

$$\begin{aligned} r_O &= k_{OC}c_O\Gamma_S \\ r_{O-1} &= k_{O-1}\Gamma_O \end{aligned}$$

para  $O$ , y

$$\begin{aligned} r_R &= k_{RC}c_R\Gamma_S \\ r_{R-1} &= k_{R-1}\Gamma_R \end{aligned}$$

para  $R$ ; donde  $\Gamma_S$  representa la concentración superficial de sitios libres.

En el equilibrio, las tasas de adsorción y desorción son iguales, por lo que

$$k_{OC}c_O\Gamma_S = k_{O-1}\Gamma_O \implies K_O = \frac{k_O}{k_{O-1}} = \frac{\Gamma_O}{c_O\Gamma_S} \quad (2.1.2)$$

y

$$k_{RC}c_R\Gamma_S = k_{R-1}\Gamma_R \implies K_R = \frac{k_R}{k_{R-1}} = \frac{\Gamma_R}{c_R\Gamma_S}. \quad (2.1.3)$$

Ahora, la concentración superficial del total de sitios activos  $\Gamma_{S_T}$  es igual a la suma de sitios libres más los ocupados por  $O$  y  $R$ , es decir

$$\Gamma_{S_T} = \Gamma_S + \Gamma_O + \Gamma_R. \quad (2.1.4)$$

Luego, definimos la fracción de sitios ocupados por  $O$  y  $R$  como

$$\theta_O = \frac{\Gamma_O}{\Gamma_{S_T}} \quad \text{y} \quad \theta_R = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{S_T}}. \quad (2.1.5)$$

En estas definiciones sustituimos las expresiones de las ecuaciones (2.1.2), (2.1.3) y (2.1.4), obteniendo

$$\theta_O = \frac{K_{OC}c_O}{1 + K_{OC}c_O + K_{RC}c_R} \quad (2.1.6)$$

y

$$\theta_R = \frac{K_{RC}c_R}{1 + K_{OC}c_O + K_{RC}c_R}, \quad (2.1.7)$$

las cuales son las ecuaciones de Langmuir que describen la adsorción sobre una superficie cuando hay dos especies compitiendo por los sitios libres.

Al emplear las ecuaciones (2.1.6) y (2.1.7) junto con el conjunto de ecuaciones (2.1.5), para las concentraciones superficiales  $\Gamma_O$  y  $\Gamma_R$  de la reacción  $O + ne \rightleftharpoons R$  se tiene

$$\Gamma_O = \Gamma_{O,m} \frac{K_{OC}c_O}{1 + K_{OC}c_O + K_{RC}c_R}$$

y

$$\Gamma_R = \Gamma_{R,m} \frac{K_{RC}c_R}{1 + K_{OC}c_O + K_{RC}c_R};$$

donde hemos introducido dos nuevas variables  $\Gamma_{O,m}$  y  $\Gamma_{R,m}$ , que representan la máxima concentración superficial que puede llegar a obtener cada especie. La cual se da cuando una de las especies ocupa todos los sitios activos del electrodo. Notemos que

$$\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} = \frac{\Gamma_{O,m}K_{OC}c_O(0,t)}{\Gamma_{R,m}K_{RC}c_R(0,t)}. \quad (2.1.8)$$

### 2.1.3. Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst es una relación termodinámica química que permite calcular el potencial de una celda a partir del potencial estándar del electrodo, la temperatura absoluta, el número de electrones involucrados en la reacción oxido-reducción y las actividades (generalmente aproximadas por las concentraciones) de las especies siendo oxidadas o reducidas.[28]

Recordando la reacción estudiada  $O + ne \rightleftharpoons R$ . Si tomamos en cuenta la reacción reductora, el coeficiente de reacción  $Q_r$  para tal caso se define como

$$Q_r = \frac{a_R}{a_O};$$

donde  $a$  define las actividades de las especies involucradas en la reacción y es una cantidad relacionada con el potencial químico efectivo de tales sustancias. Si la concentración es lo suficientemente baja, lo cual es el caso pues se asumió una adsorción fuerte, entonces las actividades pueden aproximarse por las concentraciones volumétricas

$$Q_r = \frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)}.$$

Ahora, el cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  está relacionado con el cambio de energía libre bajo condiciones estándar  $\Delta G^\ominus$  por la relación[28]

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_r, \quad (2.1.9)$$

donde  $R$  es la constante de gas ideal y  $T$  la temperatura.

Por otro lado, el potencial  $E$  de una celda electroquímica a temperatura constante está definido como el decremento en la energía libre de Gibbs por coulomb de carga transferida[28], es decir

$$E = -\frac{\Delta G}{nqN_A}.$$

Al usar la constante de Faraday  $F = N_A q$ , donde  $N_A$  es el número de Avogrado y  $q$  la carga fundamental del electrón, obtenemos

$$\Delta G = -nFE;$$

y utilizando tal expresión en la ecuación (2.1.9) da como resultado

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q_r,$$

que es conocida como la ecuación de Nernst, donde  $E^\ominus$  es el potencial estándar de la celda.

Aplicando la ecuación de Nernst a las concentraciones volumétricas cerca del electrodo da como resultado

$$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^\ominus) \right].$$

Luego, combinándolo con la ecuación (2.1.8) tenemos

$$\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} = \frac{\Gamma_{O,m} K_O}{\Gamma_{R,m} K_R} \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^\ominus) \right] \equiv \eta. \quad (2.1.10)$$

Esta expresión permite definir una segunda condición de frontera, ya que como en la ecuación (2.1.1), también hay una relación de las concentraciones superficiales de los agentes oxidante y reductor involucrados en la reacción. Además, ocurre que cuando  $x \rightarrow \infty$  entonces  $c_O(x,t) \rightarrow c$  y  $c_R(x,t) \rightarrow 0$ .

Para los casos estudiados más adelante, asumiremos que  $O$  y  $R$  son muy adsorbibles, o en otras palabras, asumiremos que las constantes de equilibrio ( $K_O$  y  $K_R$ ) son muy grandes. Cabe notar que es difícil determinar de manera teórica que tan grandes deben de ser tales constantes para que se cumplan las soluciones desarrolladas, pero Laviron propuso una manera experimental de hacerlo.[8]

## 2.2. Polarografía clásica

Al inicio de la electrólisis ( $t = 0$ ) tenemos que ninguna sustancia es adsorbida, por lo que  $\Gamma_O(0) = 0$ . Como asumimos que  $O$  y  $R$  son muy adsorbibles, entonces  $c_O(0,t) \ll c$  y  $c_R(0,t) \ll c$  cerca del electrodo de trabajo, mientras aún haya espacios libres sobre este; ya que luego de un tiempo  $t_m$  se llenan los espacios, se forma una capa compacta sobre el electrodo que impide mayor adsorción, la solución se homogeneiza y  $c_O(0,t)$  y  $c_R(0,t)$  comienzan a aumentar.

Mientras  $c_O(0,t) \ll c$ , el flujo de  $O$  sobre el electrodo tiene su valor máximo, por lo que es posible aplicar la ecuación de Ilkovic[8], para  $t < t_m$ :

$$D_O A \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = 0.85c \left( \frac{7D_O}{3\pi} \right)^{1/2} (m^4 t)^{1/6},$$

donde  $m$  es el flujo de masa del electrodo de trabajo. Se asumió que la presencia de moléculas adsorbidas sobre el electrodo no tiene efecto en la difusión, lo cual es el caso si la distribución de las moléculas es homogénea.

Por otro lado, como  $c_R(0,t) \ll c$ , el tercer término a la derecha de la ecuación (2.1.1) se puede despreciar con respecto a los demás, o en otras palabras es posible despreciar la cantidad de moléculas  $R$  que dejan el electrodo por difusión, comparado con las que permanecen adsorbidas. Entonces, la ecuación (2.1.1) se reduce a

$$\begin{aligned} A\Gamma_O + A\Gamma_R &= D_O \int_0^t A \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} dt \\ \implies A\Gamma_O + A\Gamma_R &= 0.628 m^{2/3} D_O^{1/2} ct^{7/6}. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Ahora, la corriente corresponde a las moléculas de  $R$  que se adsorben sobre el electrodo menos las que se disipan hacia el electrolito, es decir

$$i = nF \frac{d(A\Gamma_R)}{dt} - nF D_{RA} \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Como despreciamos las moléculas que dejan el electrodo por difusión, en comparación con las que permanecen adsorbidas, entonces

$$i = nF \frac{d(A\Gamma_R)}{dt}. \quad (2.2.2)$$

Luego, combinando los resultados de las ecuaciones (2.1.10), (2.2.1) y (2.2.2):

$$\begin{aligned} \Gamma_O &= \eta \Gamma_R \\ \implies \Gamma_O + \Gamma_R &= (1 + \eta) \Gamma_R \\ \implies i &= nF \frac{d}{dt} \left( \frac{A\Gamma_O + A\Gamma_R}{1 + \eta} \right) = 7.07 \times 10^4 \frac{nm^{2/3} D_O^{1/2} ct^{1/6}}{1 + \eta} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

para  $t < t_m$ ; esta ecuación se respeta para una *prewave*, así como para una *postwave*. Una *prewave* se da cuando la especie  $O$  es directamente reducida sobre la superficie del electrodo justo al ser adsorbida; por otro lado, una *postwave* aparece cuando la especie  $O$  es inicialmente adsorbida (sin reducirse) y luego de cierto tiempo comienza a ser reducida sobre la superficie del electrodo.

Ahora, asumiremos que  $\Gamma_{O,m} = \Gamma_{R,m} = \Gamma_m$ ; esto es, que todos los espacios libres del electrodo pueden ser ocupados ya sea por la especie  $O$  o por  $R$ . Lo cual implica que  $\Gamma_O + \Gamma_R = \Gamma_m$ , y al sustituir en la ecuación (2.2.1) obtenemos que

$$D_O^{1/2} = \frac{A\Gamma_m}{0.628 m^{2/3} ct_m^{7/6}};$$

después, al sustituir el resultado anterior en la ecuación (2.2.3):

$$i = 11.26 \times 10^4 \frac{nA\Gamma_m (t/t_m)^{1/6}}{t_m(1 + \eta)}.$$

### 2.2.1. Voltamperometría de barrido lineal

Analicemos el caso de la reducción de  $O$  sobre el electrodo para la reacción  $O + ne \rightleftharpoons R$ ; es decir, la especie  $O$  es adsorbida sobre el electrodo y luego reducida. La ecuación de Butler-Volmer para la corriente en la reacción de reducción mencionada es la siguiente[29]:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{-\alpha n_{\alpha} F E}{RT} \right]$$

donde  $E$  determina el voltaje necesario para activar la reacción,  $i_0$  la corriente en el equilibrio,  $\alpha$  el coeficiente de transferencia y  $n_{\alpha}$  el número de electrones involucrados en la reacción. En otras palabras, la ecuación describe la corriente en el electrodo de trabajo para cualquier voltaje aplicado  $E$ , debido a la reducción de la especie  $O$  sobre la superficie.

En el ámbito de la electroquímica, la ecuación de Butler-Volmer es utilizada con frecuencia en la comprensión de la cinética electroquímica.[30] Esta ecuación aclara la correlación entre la corriente eléctrica que fluye a través de un electrodo a partir de la diferencia de voltaje entre el electrodo y el electrolito. Específicamente en el contexto de una reacción redox sencilla y unimolecular, considerando la coexistencia de reacciones catódicas y anódicas en el mismo electrodo.[31] Para este escenario en particular, nos enfocamos exclusivamente en la reacción catódica.

Para la reacción estudiada, en el equilibrio tenemos que

$$i_0 = nFA\Gamma_O k_f^0$$

con  $k_f^0$  la tasa de reacción cuando  $E = 0$ . Por lo que la expresión de la corriente es

$$i = nFA\Gamma_O k_f^0 \exp \left[ \frac{-\alpha n_{\alpha} F E}{RT} \right]. \quad (2.2.4)$$

Ahora, en la voltamperometría de barrido lineal se dan pasos en el potencial con cierta frecuencia de tiempo; sea entonces el potencial aplicado  $E(t) = E_0 - vt$ , donde  $E_0$  es un voltaje inicial y  $v$  determina el tamaño y frecuencia de los pasos. Los pasos de voltaje deben ser lo suficientemente pequeños, para que en cada paso se alcance la máxima adsorción sobre el electrodo; y al mismo tiempo deben ser lo suficientemente grandes, para evitar corrientes de difusión ( $\sim 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ).[8]

Notemos que la concentración superficial de la especie  $O$  será igual a una concentración inicial  $\Gamma_O(t_0)$  menos la cantidad que se ha transformado debido a la reducción, o también

$$\Gamma_O(t) = \Gamma_O(t_0) - \frac{1}{nFA} \int_0^t i \, dt, \quad (2.2.5)$$

donde supusimos que la corriente de difusión sobre el electrodo es despreciable en comparación con la de adsorción. Esto es, la especie  $O$  llega al electrodo por adsorción y no por difusión a través de la capa, lo cual podemos asumir si  $v$  es lo suficientemente rápida.

Usando las ecuaciones (2.2.4) y (2.2.5) junto con la condición  $\Gamma_O(0) = \Gamma_O(t_0)^1$ , tenemos

$$\Gamma_O(t) = \Gamma_O(t_0) - k_f^0 \int_0^t \Gamma_O(t) \exp \left[ \frac{-\alpha n_{\alpha} F E}{RT} \right] dt;$$

y al derivar ambos lados de la ecuación con respecto al tiempo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Gamma_O(t) &= -k_f^0 \Gamma_O(t) \exp \left[ \frac{-\alpha n_{\alpha} F E}{RT} \right] \\ \implies \frac{d}{dt} \ln[\Gamma_O(t)] &= -k_f^0 \exp \left[ \frac{-\alpha n_{\alpha} F E}{RT} \right]. \end{aligned}$$

<sup>1</sup>La reacción comienza en  $t = 0$  con cierta concentración superficial inicial.

Utilizando la expresión dependiente del tiempo para  $E$  e integrando de 0 a  $t$

$$\ln \left[ \frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_O(t_0)} \right] = -k_f^0 \exp \left[ \frac{-\alpha n_\alpha F E_0}{RT} \right] \int_0^t \exp \left[ \frac{\alpha n_\alpha F \nu t}{RT} \right] dt;$$

ahora definimos  $a = \alpha n_\alpha F / RT$  y resolvemos la integral:

$$\ln \left[ \frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_O(t_0)} \right] = -k_f^0 e^{-aE_0} \int_0^t e^{a\nu t} dt = -\frac{k_f^0}{a\nu} (e^{-aE} - e^{-aE_0}).$$

Exponenciando ambos lados del resultado anterior y definiendo  $g = \ln(k_f^0/a\nu)$ , obtenemos

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_O(t_0)} = \exp \left[ -e^{\ln(k_f^0/a\nu)} (e^{-aE} - e^{-aE_0}) \right] = \exp [e^{g-aE_0} - e^{g-aE}];$$

tras lo cual despejamos  $\Gamma_O$  de la ecuación (2.2.4) y sustituimos en la anterior:

$$i(t) = n F A k_f^0 \Gamma_O(t_0) e^{-aE} \exp [e^{g-aE_0} - e^{g-aE}].$$

Finalmente,

$$i(t) = n F A a \nu \Gamma_O(t_0) e^{g-aE} \exp [e^{g-aE_0} - e^{g-aE}],$$

que es la ecuación de Laviron para voltamperometría de barrido lineal con una reacción de reducción. Para el caso de una oxidación,  $\alpha$  debe reemplazarse por  $1 - \alpha$  y el signo negativo que precede a los potenciales eléctricos debe sustituirse por un signo positivo; es decir,

$$i(t) = n F A a \nu \Gamma_R(t_0) e^{g+aE} \exp [e^{g+aE_0} - e^{g+aE}] \quad (2.2.6)$$

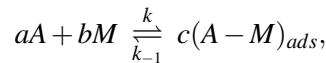
con  $a = (1 - \alpha)n_\alpha F / RT$ . En el capítulo 4 se muestran ejemplos de gráficas obtenidas con este modelo, donde se observa un sólo pico asimétrico cuyo ancho depende de  $\alpha n_\alpha$ . Además, a la mitad de la altura del pico, el ancho  $\delta$  está dado por  $62.5\alpha n_\alpha \text{ mV}$  para una reducción y por  $\delta = 62.5(1 - \alpha)n_\alpha \text{ mV}$  para una oxidación.[8] Con esta ecuación es posible modelar matemáticamente la curva de oxidación o reducción de las moléculas adsorbidas sobre el electrodo de trabajo.

## Capítulo 3

# Ecuación de Laviron Modificada

La modificación a la ecuación de Laviron se enfoca en expresar mediante términos físicamente medibles a la concentración superficial de moléculas adsorbidas sobre el electrodo de trabajo. Además, para obtener tal expresión se incorporaron las características morfológicas y físico-químicas de las nanopartículas metálicas.[13]

Como se revisó en el capítulo anterior, el paso previo a la oxidación de alcohol sobre la superficie metálica del material involucra una reacción de adsorción, que ocurre entre las moléculas de alcohol en la solución y los espacios libres sobre las nanopartículas. En el equilibrio, tal reacción es:



donde  $A$  representa las moléculas de alcohol en la solución,  $M$  los sitios activos sobre la superficie de las nanopartículas,  $(A - M)_{ads}$  el complejo activado de moléculas de alcohol adsorbidas,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los coeficientes estequiométricos y  $k$ ,  $k_{-1}$  las constantes directa de adsorción e inversa de desorción.

Utilizando la definición para la afinidad de la sección I.3.2 y asumiendo que una molécula de alcohol se adhiere a un solo sitio activo (i.e.  $a = b = c = 1$ ), entonces obtenemos la siguiente relación para la afinidad de la reacción de adsorción:

$$\mathcal{A}_{ads} = \mu_{A-M} - \mu_A - \mu_M.$$

Por otro lado, tenemos que la actividad relativa  $a_i$  de una especie  $i$  se define como[32]

$$a_i = e^{\mu_i - \mu_i^\ominus / RT} \quad \implies \quad \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i),$$

donde  $\mu_i^\ominus$  es el potencial químico bajo condiciones estándar y  $\mu_i$  el potencial químico bajo las condiciones de interés. Ahora, si suponemos un comportamiento ideal para la solución, puede asumirse que  $a_i$  es igual a la fracción molar  $x_i$  de la especie  $i$ :[33] entonces

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(x_i),$$

lo que implica que

$$\mathcal{A}_{ads} = \mu_{A-M}^\ominus - \mu_A^\ominus - \mu_M^\ominus + RT \ln(x_{A-M}) - RT \ln(x_A) - RT \ln(x_M). \quad (3.0.1)$$

### 3.1. Equilibrio de Gibbs-Thomson

En esta sección comenzaremos a incorporar las características físicas de las nanopartículas metálicas, al idealizarlas como esferas caracterizadas por su diámetro. Usando el estudio termodinámico del crecimiento de una gota a través del diámetro crítico de nucleación o la relación de equilibrio de Gibbs-Thomson, se tiene que[21][13]

$$\mu_{ads} - \mu_{bulk} = \frac{4\sigma\bar{V}_p}{D};$$

donde  $\sigma$  es la energía superficial de la nanopartícula y  $\bar{V}_p$  y  $D$  el volumen y diámetro molares, respectivamente. La ecuación anterior permite relacionar los potenciales químicos con las características fisico-químicas de los nanocatalizadores.

Para la adsorción en el sistema metal-alcohol, el potencial químico  $\mu_{ads}$  se relaciona con la especie adsorbida, mientras que el potencial  $\mu_{bulk}$  con la suma de los potenciales químicos asociados al alcohol en la solución y la superficie misma del catalizador. Al realizar tal analogía para el caso estudiado, podemos escribir la relación de equilibrio de Gibbs-Thomson como[13]

$$\mu_{A-M}^{\ominus} - \mu_A^{\ominus} - \mu_M^{\ominus} = -\frac{4\sigma\bar{V}_p}{D}. \quad (3.1.1)$$

La figura 3.1 esquematiza la adsorción de alcohol sobre las nanopartículas.

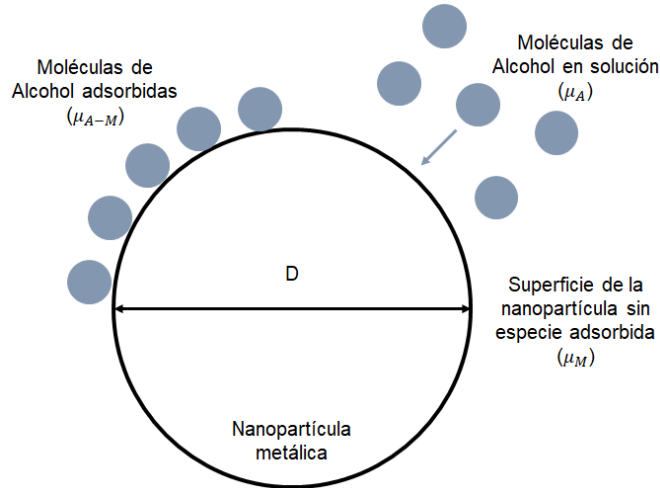


Figura 3.1: Esquema de la relación de equilibrio de Gibbs-Thomson aplicado a la adsorción de alcohol sobre un nanocatalizador metálico asumido de forma esférica.

Al sustituir el resultado de la ecuación (3.1.1) en la ecuación (3.0.1) obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{ads} &= -\frac{4\sigma\bar{V}_p}{D} + RT\ln(x_{A-M}) - RT\ln(x_A) - RT\ln(x_M) \\ &= RT\ln(x_{A-M}) - RT\ln\left(x_A x_M e^{4\sigma\bar{V}_p/DRT}\right). \end{aligned}$$

Aproximamos los logaritmos por los términos a primer orden de una serie de Taylor:  $\ln(x_i) \approx x_i - 1$ , entonces

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{ads} &= RT(x_{A-M} - 1) - RT\left(x_A x_M e^{4\sigma\bar{V}_p/DRT} - 1\right) \\ \implies \frac{\mathcal{A}_{ads}}{RT} &= x_{A-M} - x_A x_M e^{4\sigma\bar{V}_p/DRT}. \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

### 3.2. Ecuación Modificada

Usualmente se utiliza la energía libre de Gibbs  $G$  para describir procesos químicos, ya que estos suelen ocurrir a presión y temperatura constantes. Bajo estas circunstancias se tiene que la evolución irreversible de  $G$  hacia un valor mínimo está dada por[22]

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_i S}{dt}.$$

Al usar la ecuación (I.3.6) en el resultado anterior, junto con la definición para el grado de avance de la reacción  $d\zeta = -dn/v$ , se deduce que

$$\frac{dG}{dt} = - \sum_{q=1}^r \frac{\mathcal{A}_q}{v_q} \frac{dn_q}{dt} \leq 0.$$

De este resultado observamos que para una sola reacción química  $\mathcal{A}$  y  $v^{-1}dn/dt$  deben tener el mismo signo; además, en el equilibrio se cumple la igualdad a cero de la ecuación. Para que ambas condiciones se cumplan, cerca del equilibrio se puede suponer la relación lineal[21][34]

$$\frac{1}{v} \frac{dn}{dt} = \varepsilon_q \mathcal{A}_q,$$

donde  $\varepsilon_q$  es un factor de proporcionalidad relacionado con la velocidad de reacción. Para el conjunto de reacciones presentadas en el estudio, se postuló que[13]

$$\frac{1}{v_q} \frac{dn_q}{dt} = C_q N \mathcal{A}_q,$$

donde  $N$  es el número total de moles de los reactivos y  $C_q$  la concentración de la especie relacionada con la reacción en cuestión. Por todo lo anterior, se concluye que

$$\frac{d\zeta_q}{dt} = - \frac{1}{v_q} \frac{dn_q}{dt} = -C_q N \mathcal{A}_q.$$

Para el caso de la adsorción de alcohol sobre el catalizador  $v_{ads} = -1$  por lo que

$$\frac{dx_{ads}}{dt} = \frac{dx_{A-M}}{dt} = -C_{ads} \mathcal{A}_{ads}.$$

Ahora, sustituyendo esta última relación en la ecuación (3.1.2):

$$\frac{dx_{A-M}}{dt} = k_{ads} x_A x_M e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} - k_{des} x_{A-M},$$

donde también usamos que  $C_q RT = k_q$ , las constantes directa de adsorción e inversa de desorción. Notemos que la fracción molar del número efectivo de sitios activos al tiempo  $t$  está dada por  $x_M = x_M^0 - x_{A-M}$ , donde  $x_M^0$  es la fracción molar del número inicial de sitios activos al tiempo  $t = 0$ , por lo que

$$\frac{dx_{A-M}}{dt} = k_{ads} x_A (x_M^0 - x_{A-M}) e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} - k_{des} x_{A-M}$$

En el equilibrio  $dx_{A-M}/dt = 0$ , lo que implica que

$$k_{ads} x_A (x_M^0 - x_{A-M}) e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} = k_{des} x_{A-M};$$

además, recordando que  $K = k_{ads}/k_{des}$  entonces

$$\begin{aligned} & K x_A (x_M^0 - x_{A-M}) e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} = x_{A-M} \\ \implies & K x_A x_M^0 e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} = x_{A-M} \left( 1 + K x_A e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} \right) \\ \implies & x_{A-M} = \frac{K x_A x_M^0 e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT}}{1 + K x_A e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT}}. \end{aligned}$$

Al colocar en el resultado anterior las fracciones molares en términos de concentraciones  $x_i = C_i/C_T$  obtenemos que

$$C_{A-M} = K e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} \frac{C_A C_M^0}{C_T + K e^{4\sigma \bar{V}_p / DRT} C_A},$$



donde  $C_T$  es la concentración del número total de moles involucrados en la reacción de adsorción. Esta última relación nos permite observar que la concentración molar de moléculas de alcohol adsorbidas sobre el catalizador  $C_{A-M}$  está relacionada con la concentración de alcohol  $C_A$  en la solución, la concentración inicial de sitios activos  $C_M^0$ , la concentración total  $C_T$  y la temperatura de reacción  $T$ . Además, depende de parámetros físicos del nanocatalizador siendo  $D$  el diámetro,  $\sigma$  la energía superficial y  $\bar{V}_p$  el volumen molar de este.

El diámetro de las nanopartículas es un parámetro importante, debido a que influye en la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción. La selección cuidadosa del tamaño es esencial, puesto que se pueden producir partículas muy pequeñas e inestables, pero con una disponibilidad alta de sitios activos (al final es probable que no todos se ocupen) a causa de una superficie total mayor; o partículas grandes con una disponibilidad menor de sitios activos, pero estables y en donde puede ocurrir una buena adsorción, al evitar la formación de una segunda capa de adsorbatos.

La concentración  $C_{A-M}$  es la cantidad de moléculas de alcohol adsorbidas sobre la superficie, lo cual corresponde con la definición de  $\Gamma_R$ . Por otro lado, la concentración total  $C_T$  es la suma de la concentración inicial de sitios activos  $C_M^0$  más la concentración inicial de alcohol en la solución  $C_A$ , es decir  $C_T = C_M^0 + C_A$ . Con estas observaciones, la ecuación de Laviron (2.2.6) para una oxidación puede escribirse de la siguiente forma:[13]

$$i(t) = n F A a v \frac{C_M^0 K e^{4\sigma\bar{V}_p/DRT}}{1 + \frac{C_M^0}{C_A} + K e^{4\sigma\bar{V}_p/DRT}} e^{g+aE} \exp [e^{g+aE_0} - e^{g+aE}]. \quad (3.2.1)$$

A partir de una deducción cinética de la adsorción, se realizaron ajustes a los términos que expresan a  $\Gamma_R$  con el propósito de obtener una aproximación de los resultados, llegando así a la ecuación de Laviron modificada. Esta aproximación tiene la ventaja de permitirnos expresar la concentración superficial  $\Gamma_R$  en función del diámetro de las partículas, la constante de equilibrio de la reacción adsorción-desorción, la energía de superficie del material, la temperatura de reacción y concentraciones, los cuales son parámetros físicos. En otras palabras, la característica principal de esta ecuación radica en su capacidad de expresar la concentración superficial  $\Gamma_R$  en términos de variables que pueden ser medidas u obtenidas experimentalmente.

## Capítulo 4

# Resultados electroquímicos

Para validar el modelo se monitoreó el proceso de oxidación al medir la cantidad de electrones liberados como producto de la reacción. Luego de obtener los resultados, se compararon los obtenidos por la ecuación de Laviron con los de la ecuación de Laviron modificada, tal comparación se realizó de manera gráfica. Se observó una similitud significativa entre los resultados obtenidos por medio de ambos modelos, lo cual nos permite inferir que la expresión de  $\Gamma_R$  en los términos del capítulo anterior se realizó de manera adecuada.

En las gráficas, se representa la relación entre la intensidad de corriente y el potencial, lo cual nos permite determinar la resistencia del sistema a través de la pendiente. Observamos una región en la que se presenta una alta resistencia al flujo de corriente, lo cual indica una saturación de los sitios activos. En esta región, el flujo de corriente se ve bloqueado debido a la ocupación de los sitios por compuestos que no favorecen la conducción eléctrica. Como resultado, al aumentar el voltaje aplicado, la magnitud de la corriente continúa disminuyendo. Es decir, un incremento en la resistencia indica una mayor saturación u ocupación de los sitios activos por moléculas que no contribuyen a la producción de electrones.

Se obtuvieron los resultados de la siguiente sección para los casos de voltamperometría de barrido lineal usando etanol a diferentes concentraciones junto con las nanopartículas de *Pd* y tipo *core-shell* *Cu@Pd*. Vemos que para ambos materiales la concentración de 0.5 M arrojó los mejores resultados.

### 4.1. Validación del modelo

A continuación, en la figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de etanol usadas con los *core-shells* de *Cu@Pd*, mientras que en la figura 4.2 los resultados correspondientes a las diferentes concentraciones usadas con las nanopartículas de *Pd*. Por último, en las gráficas de la figura 4.3 se muestra la intensidad pico obtenida para cada ciclo en función de la concentración de etanol usada para las nanopartículas de *Pd* y *core-shells* de *Cu@Pd*.

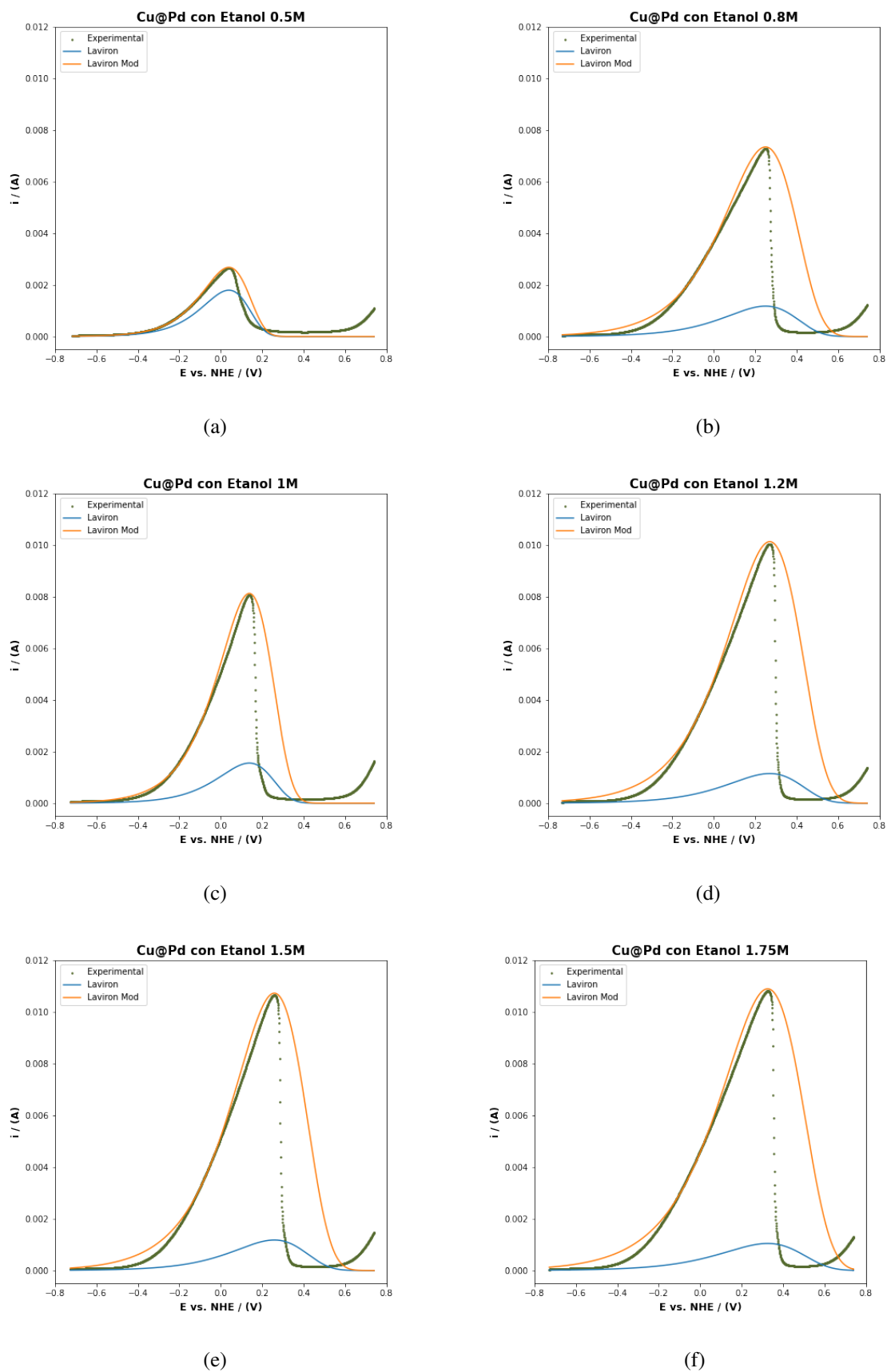


Figura 4.1: Resultados obtenidos para la intensidad contra el voltaje aplicado usando *core-shells* de *Cu@Pd* y diferentes concentraciones de etanol. Se incluye una comparación de los ajustes dados por la ecuación de Laviron y aquellos de la ecuación modificada.

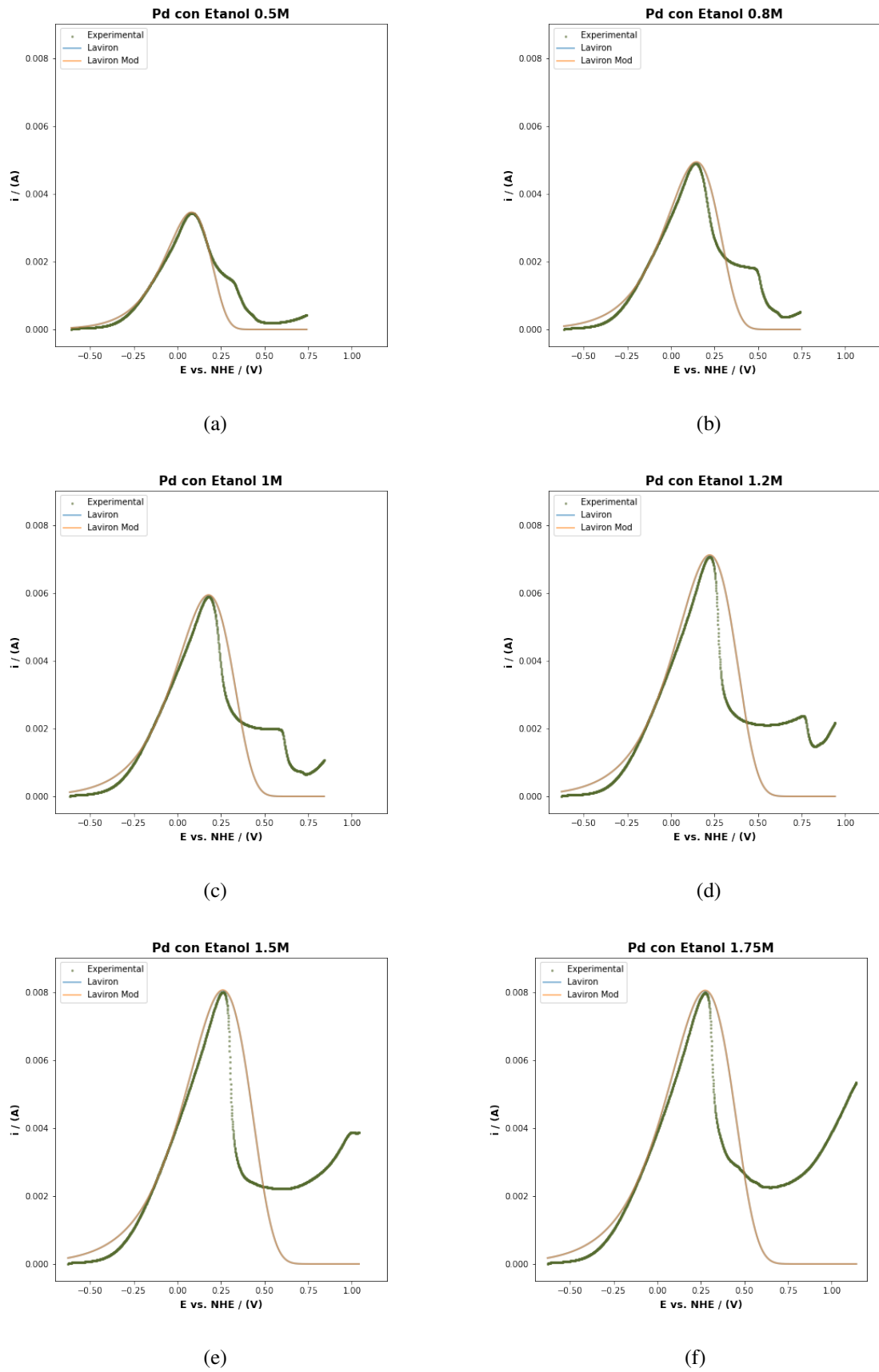
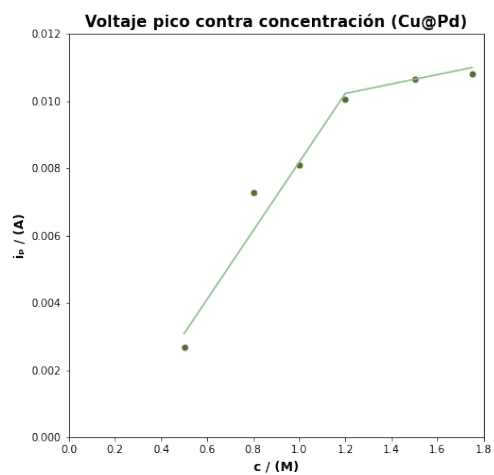
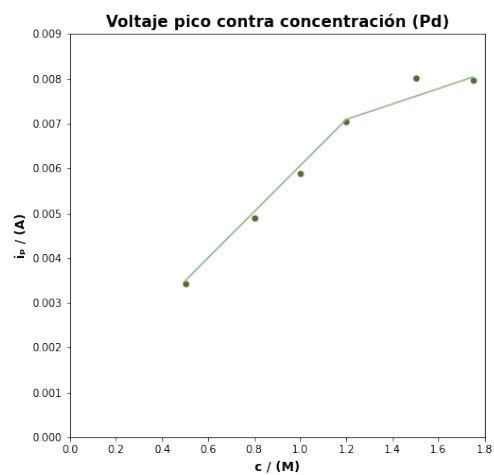


Figura 4.2: Resultados obtenidos para la intensidad contra el voltaje aplicado usando nanopartículas de *Pd* y diferentes concentraciones de etanol. Se incluye una comparación de los ajustes dados por la ecuación de Laviron y aquellos de la ecuación modificada.



(a)



(b)

Figura 4.3: Resultados obtenidos para la intensidad pico de cada ciclo contra la concentración de etanol usada para las nanopartículas de Pd y core-shells de Cu@Pd.

## Capítulo 5

# Discusión y Conclusiones

Se mostró la derivación de la ecuación de Laviron modificada al relacionar la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el nanocatalizador con una serie de factores, tales como el tamaño de las nanopartículas metálicas, su energía de superficie, los sitios activos sobre ella, la constante de equilibrio de la reacción adsorción-desorción y la concentración de alcohol en la solución.[13] Al analizar las gráficas presentadas en la figura 4.2, se puede observar que los resultados obtenidos mediante la ecuación de Laviron y la ecuación de Laviron modificada son prácticamente idénticos. Por lo tanto, podemos concluir que la ecuación de Laviron se aproxima de manera adecuada; o en otras palabras, el término  $\Gamma_R$  de la ecuación original se ha expresado correctamente. Por otro lado, podemos notar diferencias entre los ajustes realizados por ambas ecuaciones, ya que en las gráficas de la figura 4.1 se observa que la ecuación modificada ofrece mejores resultados al ajustarse de manera más adecuada que la ecuación de Laviron.

La ecuación de Laviron presentada en su trabajo original, no toma en cuenta los diferentes subproductos o pasos intermedios de la reacción que ocupan sitios activos sobre el material durante la adsorción,[5][8] supone que toda la oxidación o reducción ocurren en un solo paso. En realidad, tenemos que los productos finales de la oxidación se producen luego de una serie de reacciones sobre el electrodo. Por tal razón, la ecuación de Laviron no modela correctamente la oxidación para los materiales tipo *core-shell*, ya que no toma en cuenta la contribución a la corriente de los diferentes subproductos generados en la reacción.[5]<sup>1</sup>

En las gráficas de las figuras 4.1 y 4.2 se aprecia que los valores teóricos obtenidos a partir de la ecuación de Laviron modificada se ajustan adecuadamente a los valores experimentales desde el potencial de equilibrio hasta el potencial pico  $E_p$ . [13] Sin embargo, después del pico de oxidación, los resultados teóricos no concuerdan con los valores experimentales y sólo en el caso del material *Cu@Pd* con concentración de etanol a 0.5 M (Figura 4.1a), los valores teóricos se ajustan a los experimentales después de tal pico. Al analizar la forma de los picos, se observa que el pico correspondiente a este material y concentración muestra un comportamiento más simétrico en relación al potencial pico, mientras que en el resto de las gráficas se aprecia una asimetría negativa.

La asimetría observada en las gráficas se debe a una caída brusca en la intensidad o un repentino aumento de la resistencia. Esta caída está relacionada con la saturación de los sitios activos por subproductos que no contribuyen a la oxidación, ya que cuando se produce la saturación se impide la oxidación y en consecuencia la generación de electrones que producen corriente.[8][13] Es importante destacar que la saturación ocurre más rápidamente a medida que aumenta la concentración de etanol en la solución; lo cual es de esperarse, ya que a mayor concentración más moléculas que no contribuyen a la corriente se producen y adhieren al material. En las gráficas de la figura 4.2, se puede observar cómo esta caída se acentúa de manera gradual, conforme aumenta la concentración; mientras que para las de la figura 4.1, la caída se presenta de forma más abrupta.

Además, en cuanto a los *core-shells* de *Cu@Pd*, generalmente se obtienen intensidades pico más altas en comparación con las nanopartículas de *Pd*, aún cuando se utilice la misma concentración de

---

<sup>1</sup> En la figura 3 de la referencia número 5 se muestra un caso de descomposición de la oxidación del metanol en sus diferentes subproductos y contribución que cada uno tiene a la corriente.

---

etanol (ver gráficas de las figuras 4.1 y 4.2). Estos resultados dan evidencia de que la presencia de  $Cu$  al centro de las nanopartículas tiene un efecto sobre la adsorción en la superficie.[13][12] Sin embargo, para el primer caso también se observa una saturación más rápida de los sitios activos, lo cual se refleja en una caída más rápida de la intensidad en los resultados experimentales de las gráficas de la figura 4.1. Para ambos casos, las curvas de los resultados teóricos no muestran una disminución lo suficientemente pronunciada en comparación con los datos experimentales, y no describen correctamente la caída en la intensidad. Aunque la ecuación de Laviron modificada ofrece una descripción adecuada del proceso de oxidación hasta el punto del pico en la intensidad, presenta dificultades al ajustarse a los procesos que ocurren después de la saturación de los sitios activos.

En todas las gráficas obtenidas, se observa que a medida que la concentración molar de etanol aumenta, los picos experimentales exhiben una deformación progresiva, volviéndose más delgados y asimétricos. También se observa un desplazamiento del potencial pico hacia valores más altos (hacia la derecha). Esto indica que la oxidación se vuelve más difícil conforme aumenta la concentración de etanol, pues es necesario aplicar un potencial mayor para que la reacción tenga lugar, tal asimetría es especialmente evidente para el caso del  $Pd$ . Como dan evidencia las gráficas de la figura 4.3, es natural que al aumentar la magnitud del voltaje aplicado, de la misma forma aumente el valor de la intensidad pico. Como se mencionó anteriormente, la formación de una capa compacta, saturación o envenenamiento sobre el electrodo ocurre de manera más rápida a concentraciones más altas. El desplazamiento en el potencial pico también se debe a fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas una vez que la capa se ha saturado.[8] Tales fuerzas de atracción resultan en un aumento en la dificultad para que la reacción de oxidación se produzca y la necesidad de aplicar potenciales cada vez mayores.

Por otro lado, la presencia de la cola o curva a la derecha de las gráficas de los resultados experimentales puede atribuirse a la aparición de una *postwave*. Es decir, el alcohol es inicialmente adsorbido sobre el electrodo sin oxidarse en ese momento, pero después de cierto tiempo se oxida y da lugar a un incremento en la intensidad medida.[8] Es importante destacar que el etanol adherido sin oxidarse también contribuye a la saturación de la capa. Si se resta la parte correspondiente a una *postwave* de las gráficas, es probable que los datos no muestren un aumento al final. Por otro lado, si súbitamente ocurre una variación en  $\Gamma_O$  o  $\Gamma_R$  a un potencial dado, puede aparecer una corriente adicional en forma de un pico secundario.[8] Es posible que el pico que aparece a la derecha de las gráficas se haya producido como resultado de este efecto. Además, las deformaciones asimétricas del pico, como se observa en la figura 4.2a, pueden deberse a una corriente de difusión; en concreto, una vez que la capa sobre el electrodo se ha compactado, ocurre una difusión de etanol a través de ella y su posterior oxidación.

En las gráficas de intensidad pico  $i_p$  contra concentración  $c$  de alcohol, representadas en la figura 4.3, se puede ver que la intensidad pico aumenta en función de la concentración. Estas gráficas también nos permiten identificar a partir de qué concentraciones la capa sobre el nanocatalizador se vuelve completamente saturada.[5] Cuando la capa se compacta, la oxidación ocurre por la difusión de alcohol a través de la capa, lo que contribuye a la *postwave* y da lugar a una corriente de difusión.[8] La presencia de esta corriente modifica la pendiente de la curva de intensidad contra concentración. Si no existiera tal corriente, la intensidad pico se mantendría constante a medida que aumenta la concentración más allá de cierto límite; ya que la intensidad sería producto únicamente de la corriente de adsorción, y al ser compacta la capa, no habría espacios libres para una adsorción adicional. Por lo tanto, la presencia de una corriente de difusión a través de la capa compacta afecta el comportamiento de la intensidad pico en función de la concentración, lo cual se refleja en un cambio en la pendiente de la curva.[8]

En resumen, la ecuación de Laviron modificada ofrece mejores resultados para concentraciones menores al punto de saturación de la capa sobre el electrodo. Es decir, para concentraciones menores a determinado valor  $c_m$ ; tal que si  $c > c_m$ , entonces la saturación sobre el electrodo ocurre rápidamente. Calcular el valor de  $c_m$  podría ayudarnos a determinar si los picos observados después de las gráficas son el resultado de una *postwave* o si también incluyen una corriente de difusión adicional.

En las gráficas de las figuras 4.1 y 4.2 vemos que a mayor concentración molar de etanol, los resultados experimentales se alejan cada vez más de la predicción teórica. Esta diferencia podría atribuirse también a que la especie deja de ser muy adsorbible sobre la superficie del electrodo (hipótesis planteada

---

al deducir la ecuación de Laviron y su versión modificada), lo cual llega a ocurrir cuando la concentración  $\Gamma$  alcanza el valor de  $\Gamma_m$  antes de iniciar la electrólisis, ya que las moléculas pueden ser adsorbidas incluso sin aplicar un potencial. En tales casos, pueden aparecer picos o cambios repentinos en la intensidad debido a modificaciones en la estructura de la capa sobre el electrodo.[8] Por ejemplo, es posible que se forme más de una capa de moléculas sobre el catalizador.

En la figura 4.2, se presentan ejemplos de corrientes de difusión y posibles cambios en la estructura de la capa adsorbida sobre el electrodo. En la figura 4.2a, se presenta una corriente de difusión que modifica la simetría del pico, y al final de la curva se aprecia un pequeño incremento en la intensidad, posiblemente relacionado con el cambio en la estructura de la capa. Conforme aumenta la concentración de etanol, los efectos de corrientes de difusión y cambios en la estructura de la capa se intensifican. Por otro lado, para el caso de los *core-shells* de *Cu@Pd* (gráficas de la figura 4.1), es posible notar el efecto del cambio en la estructura de la capa, ya que el pico no se ve modificado en forma, sino que se vuelve más estrecho a medida que aumenta la concentración de etanol. Al final de las curvas de las gráficas, también se observa un aumento en la intensidad posiblemente originado por cambios en la estructura de la capa.

Una suposición importante realizada al deducir la ecuación de Laviron modificada fue asumir que las soluciones se comportaban de manera ideal[13], lo cual se logra al trabajar con concentraciones bajas. Por tal motivo, al emplear soluciones con alta concentración, se alcanza rápidamente el punto de saturación y las curvas experimentales se deforman, mostrando una tendencia diferente a medida que aumenta el potencial aplicado. Para deducir la ecuación de Laviron, tanto en su versión original como modificada, se asumió que las concentraciones cerca de la superficie eran muy bajas.[8][13] Por tal razón, resulta evidente que para concentraciones de etanol altas los resultados teóricos se alejen más de los experimentales. Realizar los barridos de potencial con concentraciones más bajas puede ayudar a evitar los efectos derivados de la compactación de la capa, como puede verse en los resultados de las figuras 4.1a y 4.2a. En ambas gráficas de la figura 4.3 se observa que la pendiente cambia cuando la concentración es mayor  $1.2 M$ , una concentración baja se consideraría aquella menor a este valor. Cabe notar que los intermediarios de la reacción producidos durante la cadena de reacciones (ver sección 1.3), también contribuyen a la saturación de la capa.

En el contexto de los procesos aquí descritos, el objetivo deseable es lograr una mayor oxidación, pero debe cuidarse no llegar tan pronto al punto de saturación. Este sería el resultado con mayores beneficios, pues permitiría obtener corrientes de oxidación más altas al mismo tiempo que se evita el envenenamiento o saturación del material. Para describir la producción de corriente debida a la oxidación del alcohol sobre la superficie metálica durante una voltamperometría lineal, se dedujo de manera semiempírica la ecuación de Laviron modificada.[13] Ésta permite describir de manera adecuada la oxidación del etanol durante los barridos hasta justo antes de llegar al punto de saturación sobre el material.



# Referencias

- [1] Marta Wala and Wojciech Simka. Effect of anode material on electrochemical oxidation of low molecular weight alcohols—a review. *Molecules*, 26(8):2144, 2021.
- [2] Harinder S. Kohli. Renewable energy: Alcohol from biomass: The economics of producing ethanol and its use as a source of energy. <https://www.elibrary.imf.org/view/journals/022/0017/004/article-A006-en.xml?ArticleTabs=fulltext>, Dec 1980.
- [3] El Mahdi Halim, Sanaa Chemchoub, Anas El Attar, Fatima Ezzahra Salih, Larbi Oularbi, and Mama EL RHAZI. Recent advances in anode metallic catalysts supported on conducting polymer-based materials for direct alcohol fuel cells. *Frontiers in Energy Research*, 10, 2022.
- [4] Cyril Tlou Selepe, Sandile Surprise Gwebu, Thabo Matthews, Tebogo Abigail Mashola, Ludwe Luther Sikeyi, Memory Zikhali, Siyabonga Patrick Mbokazi, Thobeka Siphon Makhunga, Kayode Adesina Adegoke, and Nobanathi Wendy Maxakato. Electro-catalytic properties of palladium and palladium alloy electro-catalysts supported on carbon nanofibers for electro-oxidation of methanol and ethanol in alkaline medium. *Catalysts*, 12(6):608, 2022.
- [5] J. Maya-Cornejo, A. Ledesma-Durán, S. I. Hernández, and I. Santamaría-Holek. Competitive adsorption and interplay between methanol and water during electro-oxidation on pd-based electro-catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(4):046505, 2022.
- [6] Qi-Long Zhu and Qiang Xu. Immobilization of ultrafine metal nanoparticles to high-surface-area materials and their catalytic applications. *Chem*, 1(2):220–245, 2016.
- [7] Dara S. Santos, Caio V.S. Almeida, Katlin I.B. Eguiluz, and Giancarlo R. Salazar-Banda. Selectivity and catalytic performance of pd @pt /c nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 467:143018, 2023.
- [8] E. Laviron. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(3):355–393, 1974.
- [9] Fuel cells. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell), Nov 2023.
- [10] DiLiCo engineering GmbH. Fuel cells. <https://www.dilico.de/en/brennstoffzellen.php>, 2023.
- [11] US Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Fuel cells. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>, 2023.
- [12] J. Maya-Cornejo, J.A. Diaz-Real, Jose Luis Lopez-Miranda, Lorena Álvarez Contreras, Rodrigo Esparza, Noé Arjona, and Miriam Estévez. Formation of cu@pd core@shell nanocatalysts with high activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *Applied Surface Science*, 538:148119, 2021.
- [13] J. Maya-Cornejo, S. I. Hernández, Miriam Estévez, and I. Santamaría-Holek. Size and surface-energy dependence of the adsorption/desorption equilibrium in ethanol electro-oxidation by Pd-nanoparticles. Theory and experiment. *RSC Advances*, 12(4):2525–2530, 2022.
- [14] Richard G. Compton and Craig E. Banks. *Understanding Voltammetry*. World Scientific, 3rd edition, 2018.

- 
- [15] Voltammetry. <https://en.wikipedia.org/wiki/Voltammetry>, Jul 2021.
- [16] Linear sweep voltammetry. [https://en.wikipedia.org/wiki/Linear\\_sweep\\_voltammetry](https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_sweep_voltammetry), Feb 2020.
- [17] Hsiang-Wei Wang, Cameron Bringans, Anthony J. Hickey, John A. Windsor, Paul A. Kilmartin, and Anthony R. Phillips. Cyclic voltammetry in biological samples: A systematic review of methods and techniques applicable to clinical settings. *Signals*, 2(1):138–158, Mar 2021.
- [18] Polarography. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polarography>, Feb 2021.
- [19] Standard electrode potential. [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_electrode\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential), Aug 2022.
- [20] Kazuhiko MATSUMOTO, Kohei MIYAZAKI, Jinkwang HWANG, Takayuki YAMAMOTO, and Atsushi SAKUDA. Electrode potentials part 1: Fundamentals and aqueous systems. *Electrochemistry*, 90(10):102001–102001, 2022.
- [21] Iván Santamaría Holek. *Termodinámica Moderna: Teoría de no equilibrio con enfoque multidisciplinario*. Editorial Trillas, 1st edition, 2014.
- [22] Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine. *Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures*. Wiley, 2015.
- [23] J. Maya-Cornejo, S. I. Hernández, Miriam Estévez, and I. Santamaría-Holek. Supplementary information. size and surface-energy dependence of the adsorption/desorption equilibrium in ethanol electro-oxidation by pd-nanoparticles. theory and experiment. *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances*, Jan 2022.
- [24] Youngmi Yi, Gisela Weinberg, Marina Prenzel, Mark Greiner, Saskia Heumann, Sylvia Becker, and Robert Schlögl. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. *Catalysis Today*, 295:32–40, 2017.
- [25] Adsorption isotherms. <https://byjus.com/chemistry/adsorption-isotherms-applications/>, Jun 2022.
- [26] Adsorption. <https://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption#Isotherms>, Aug 2021.
- [27] Langmuir adsorption model. [https://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir\\_adsorption\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir_adsorption_model), Dec 2022.
- [28] Nernst equation. [https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation), Jan 2023.
- [29] Lim Chang Hoon. 10.626 lecture notes, butler-volmer equation. [https://ocw.mit.edu/courses/10-626-electrochemical-energy-systems-spring-2014/resources/mit10\\_626s14\\_s11lec13/](https://ocw.mit.edu/courses/10-626-electrochemical-energy-systems-spring-2014/resources/mit10_626s14_s11lec13/).
- [30] Edmund J.F. Dickinson and Andrew J. Wain. The butler-volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872:114145, 2020.
- [31] Kevin Kendall and Michaela Kendall. *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*. Academic Press, 2nd edition, 2015.
- [32] H. P. Lehmann, X. Fuentes-Arderiu, and L. F. Bertello. Glossary of terms in quantities and units in clinical chemistry (IUPAC-IFCC recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(4):989–990, 1996.
- [33] Oxford University Press. Activity coefficient. <https://www.oxfordreference.com/display/10.1093/oi/authority.20110803095348892>, 2024.
- [34] I. Prigogine, P. Outer, and CL Herbo. Affinity and reaction rate close to equilibrium. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 52(2):321–331, 1948.
-