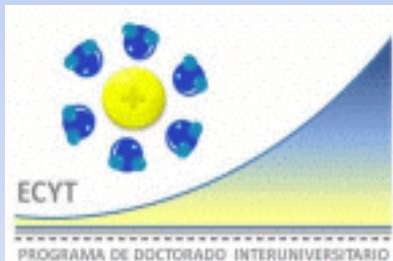


Estudio cinético de procesos de transferencia de carga en interfases convencionales, micrométricas y nanométricas



José Manuel Olmos Martínez
Universidad de Murcia

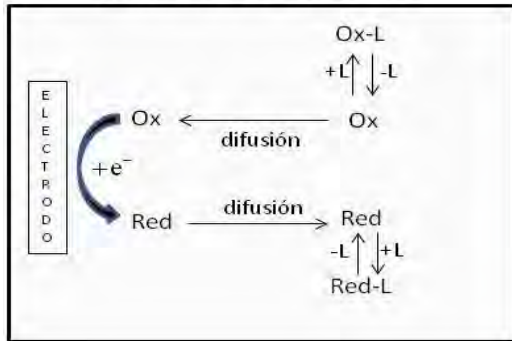
Programa de Doctorado en Electroquímica.Ciencia y Tecnología

GUIÓN

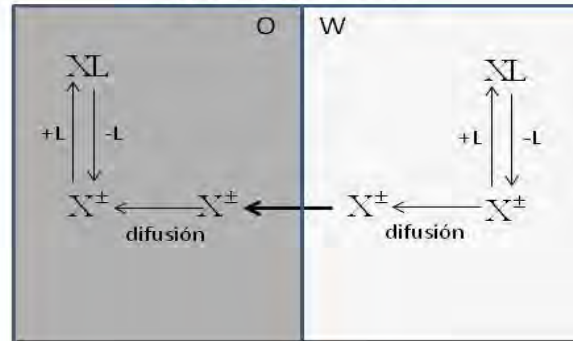
- 1. Introducción**
- 2. Objetivos**
- 3. Plan de trabajo**
- 4. Metodología**
- 5. Resultados iniciales**

INTRODUCCIÓN

A) Transferencia electrónica



B) Transferencia iónica



Transporte de masa

- Difusión
- Migración
- Convección

Reacciones químicas acopladas

Cinética de la transferencia de carga

Modelización

Soluciones analíticas

Método de los parámetros adimensionales

Fácil implementación

Menor tiempo de cálculo

Predicción de límites y casos particulares

Resolución numérica

Método de diferencias finitas

Necesario para situaciones muy complejas

INTRODUCCIÓN

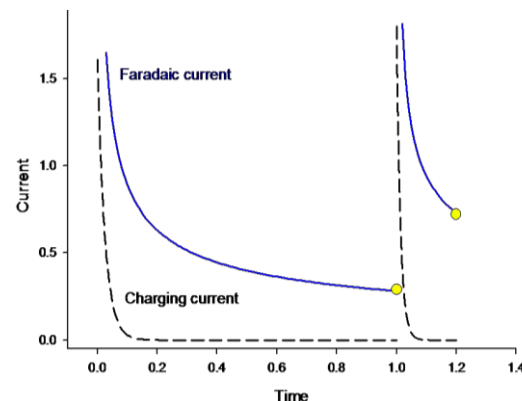
Técnicas electroquímicas de pulsos de potencial

Minimización de los efectos de corriente de carga

Mejor análisis cualitativo que CV

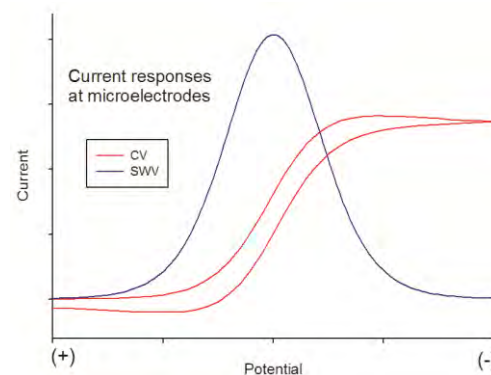
Respuestas
bien definidas

Bajos límites de
detección



Técnicas sustractivas (SWV, DDPV....)

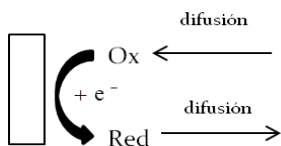
- Mayor precisión en la determinación de la posición (señales en forma de pico)
- Minimización de la corriente de fondo y de carga



OBJETIVOS

- 1) **Ecuaciones analíticas** correspondientes a procesos de electrodo de distinta geometría con **técnicas electroquímicas voltamétricas**

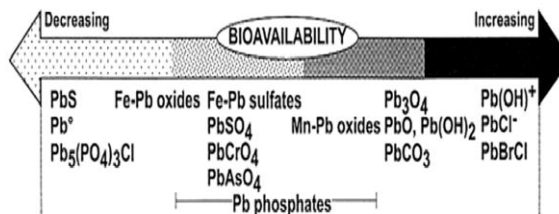
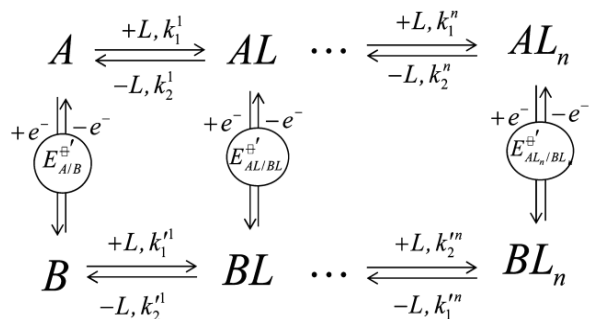
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$



Condiciones transitorias y estacionarias

Electrode geometry	Laplacian operator ∇^2
Planar	$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$
Spherical	$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$
Disc	$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Cylindrical	$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$
Band	$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

- 2) Estudio teórico y experimental de **procesos** de transferencia de carga **acoplados con reacciones químicas homogéneas**



Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, v. 64, p. 59-113,

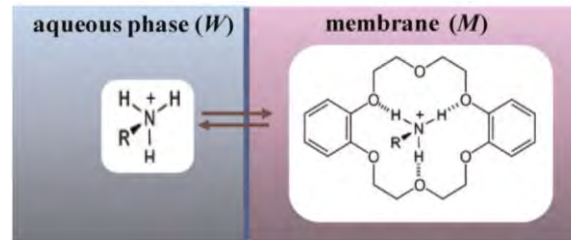
Determinación de constantes de velocidad y de equilibrio

OBJETIVOS

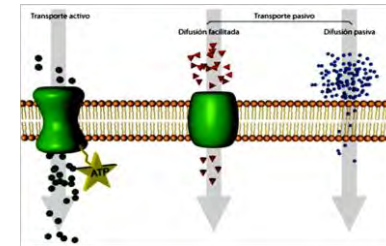
- 3) Estudio teórico y experimental de **transferencias iónicas facilitadas** en distintas interfases



www.sonbuenasnoticias.com



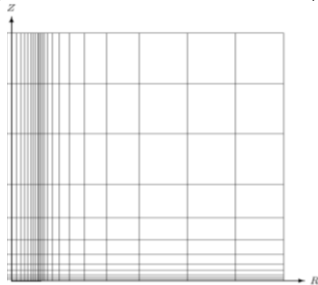
Analytica Chimica Acta, 826 (2014) 12–20



<http://biologiadelmaestria2010.blogspot.com.es/2010/11/transporte-de-moleculas-traves-de-la.html>

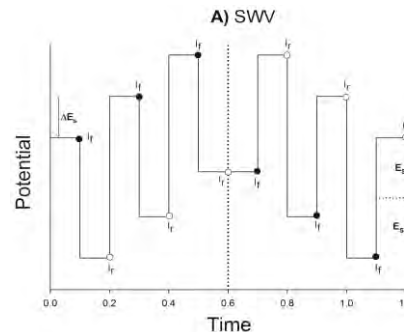
- 4) Emplear **métodos numéricos** para modelar sistemas complejos

Transporte de masa
(geometría del electrodo)



D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*

Técnica electroquímica
(perturbación eléctrica)



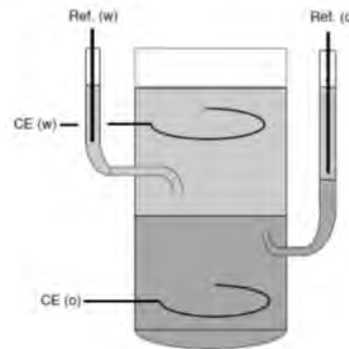
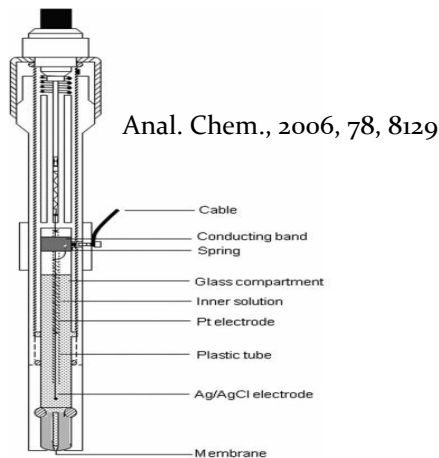
Cinética

Electroquímica
(heterogénea)

Química
(homogénea)

OBJETIVOS

- 5) Poner a punto los **equipos experimentales** de los que disponemos **para** extenderlos al estudio de **interfases líquido-líquido**



Girault *et al.*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2012

- 6) Diseñar los **programas informáticos** para aplicar los desarrollos teóricos y **obtener información**.



- Potenciales formales
- Coeficientes de difusión
- Constantes de velocidad
- Constantes de equilibrio

.....



OBJETIVOS

7) Micro- y nanoelectrodos para caracterizar sistemas experimentales

Medidas más precisas y a escala micro y nanométrica

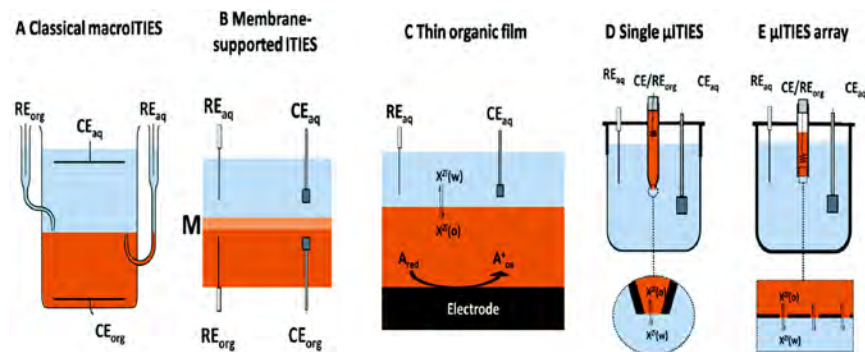
Minimización de efectos capacitivos y de caída óhmica



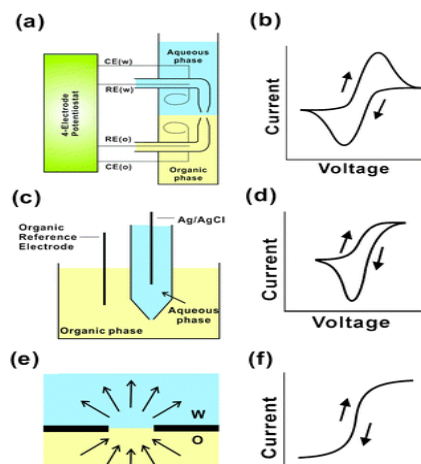
www.chinstruments.com

Permiten el análisis de cinéticas ultra-rápidas que no pueden ser estudiadas con interfases convencionales

8) Transferencia iónicas en microinterfases líquido/líquido



Analyst, 2015, 140, 3888-3896



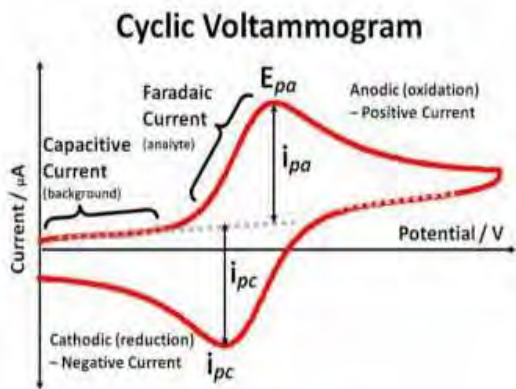
Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2236-2253

PLAN DE TRABAJO

	Modelización	Estudio experimental
PRIMER AÑO	transferencias electrónicas acopladas con reacciones químicas en equilibrio y coeficientes de difusión distintos	efecto de la formación de pares iónicos en procesos de transferencia electrónica
SEGUNDO AÑO	transferencias iónicas acopladas con reacciones químicas en equilibrio con sistemas de una y dos interfases líquido/líquido polarizables	transferencias de aminas protonadas y de clorocomplejos iónicos de metales a través de membranas poliméricas plastificadas
TERCER AÑO	cinética de procesos de transferencia iónica y electrónica en diferentes interfases micro y nanométricas	asociación de moléculas electroactivas con macromoléculas y especiación de metales
CUARTO AÑO	nanoelectrodos, nanointerfases líquido/líquido y sus arrays	transferencias de carga que involucran nanopartículas y nanointerfases líquido/líquido

METODOLOGÍA

- Resolución de problemas electroquímicos con métodos analíticos y numéricos
- Diseño de programas de cálculo de las soluciones obtenidas: Mathcad, C++, FORTRAN, Phyton...
- Manejo de técnicas electroquímicas: SWV, CV, DDPV, cronoamperometría....
- Aplicación de otras técnicas instrumentales: espectroscopía V-UV, microscopía de transmisión electromagnética (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), conductimetría...



<http://i.ytimg.com/vi/1f92vGOridg/hqdefault.jpg>



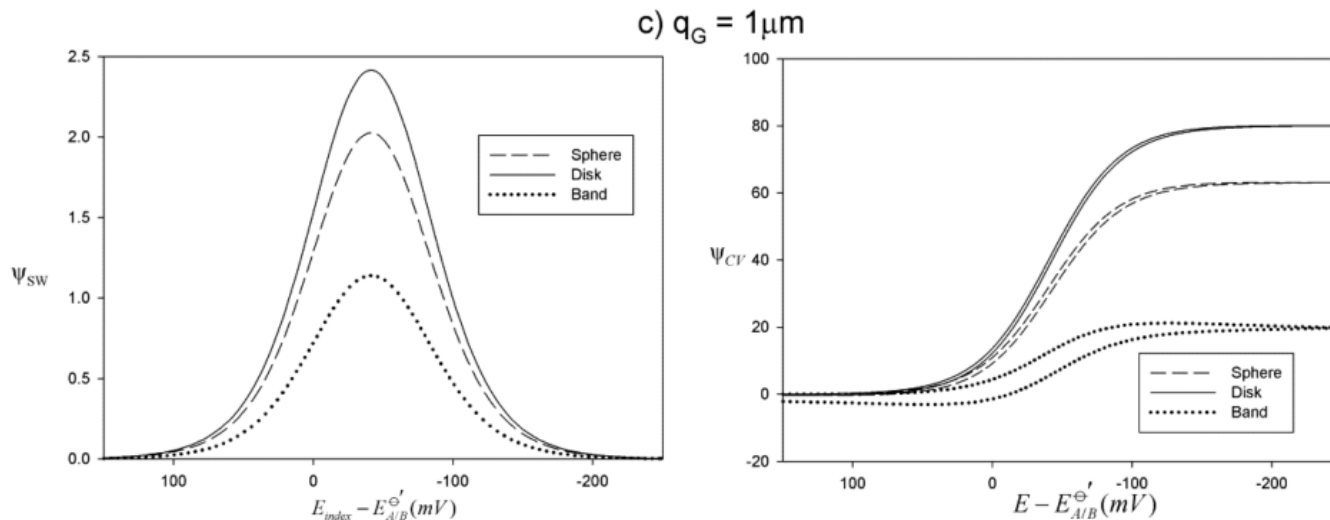
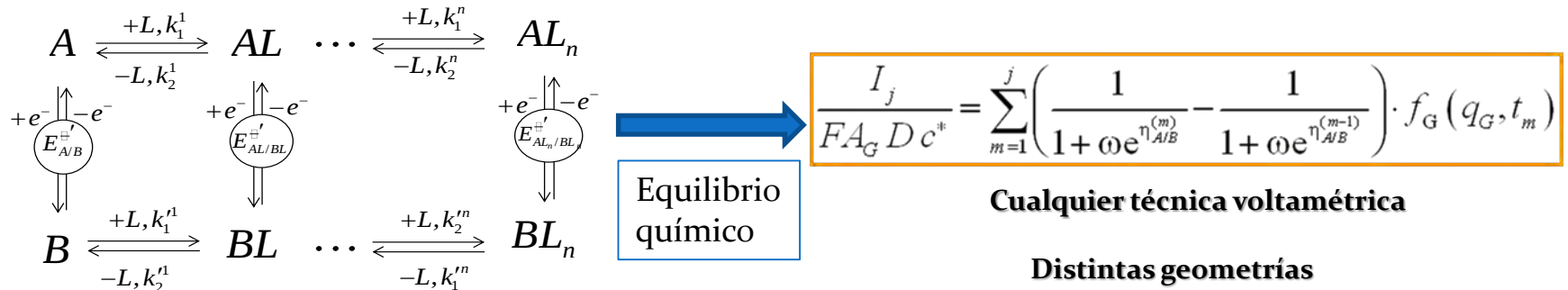
http://amienses.blogspot.com.es/2010/03/ibuprofeno-el-ibuprofeno-acido-2-p_27.html



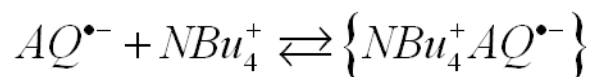
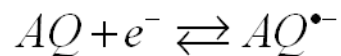
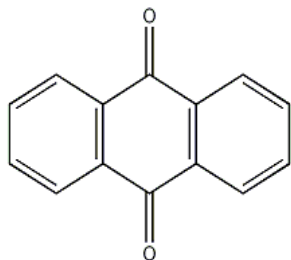
<http://biotech.unl.edu/variable-pressure-scanning-electron-microscope>

RESULTADOS INICIALES

Estudio voltamétrico del mecanismo “ladder” en microelectrodos



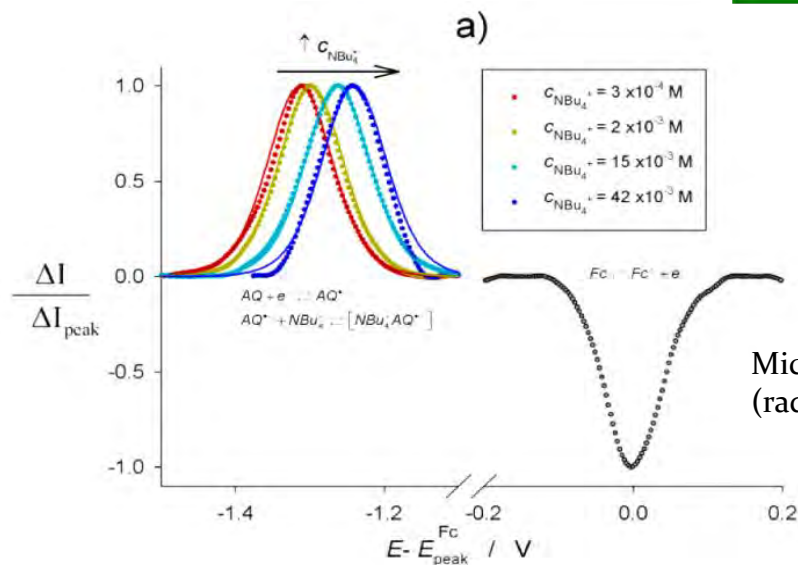
RESULTADOS INICIALES



Referencia interna Fc / Fc^+

Acetonitrilo desoxigenado

$$(E_p^{AQ} - E_p^{Fc}) = (E_{AQ}^0 - E_{Fc}^0) + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1}{f_{\pm}^2} \right] + \frac{RT}{F} \ln \left[1 + K_a^{AQ} C_{NBU_4^+} f_{\pm}^2 \right]$$



$$E_{AQ}^0 - E_{Fc}^0 = -1.3 \text{ V}$$

$$K_a^{AQ} = 389.9$$

$$f_{\pm}^2 = (f_{M^+} f_{X^-})$$

Debye-Hückel

Afecta a la estabilidad
y reactividad del intermedio $AQ^{\bullet-}$



Catálisis de la reducción de oxígeno

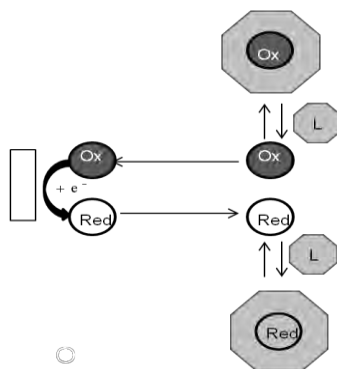
RESULTADOS INICIALES

Reacciones electródicas con coeficientes de difusión distintos



Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio

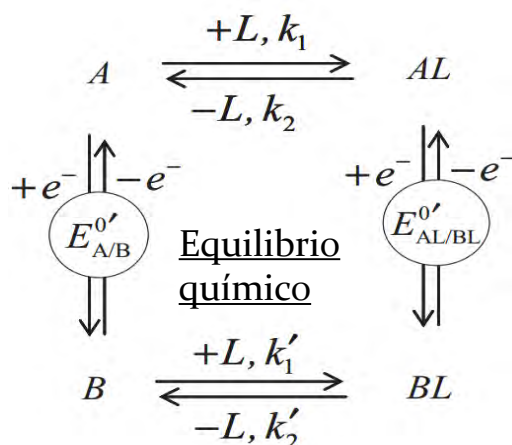
Líquidos iónicos como disolventes



Presencia de reacciones químicas con macromoléculas



cambio en el coeficiente de difusión efectivo



Técnicas de doble pulso

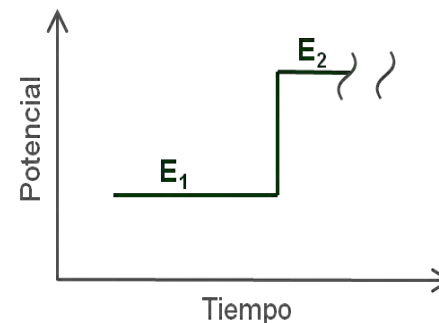
Microelectrodos

Esferas

(soluciones analíticas)

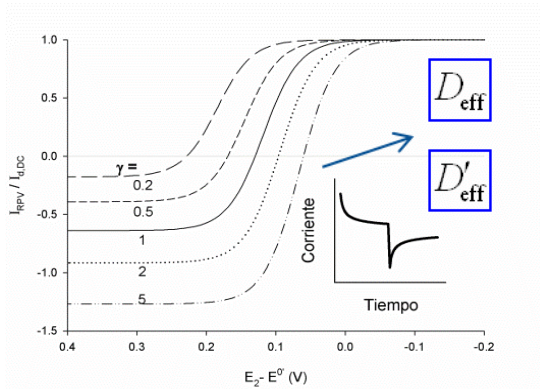
Discos

(métodos numéricos)

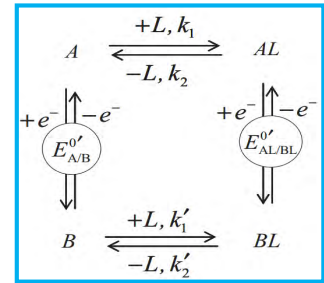
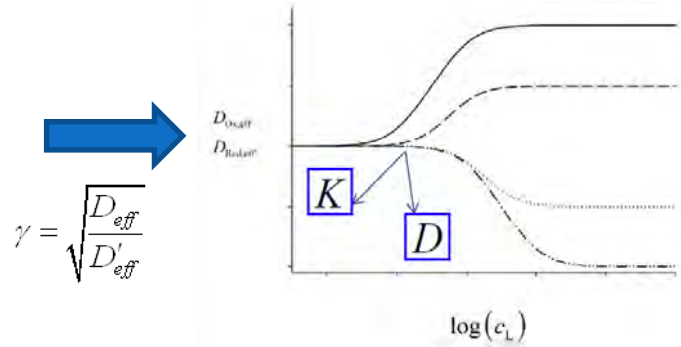


RESULTADOS INICIALES

Determinación de potenciales formales, constantes de equilibrio y coeficientes de difusión



RPV/ doble cronoamperetría

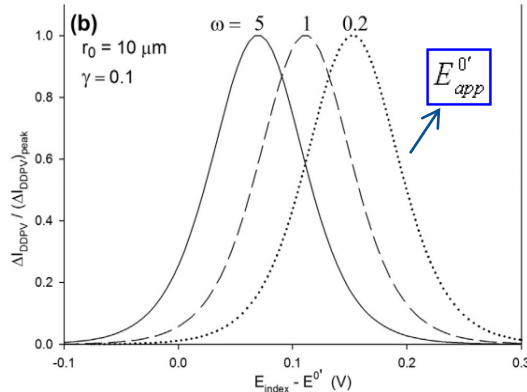


$$D_{eff} = \frac{D_A + KD_{AL}}{1 + K}$$

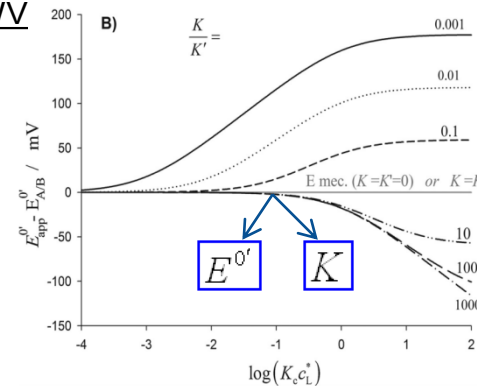
$$D'_{eff} = \frac{D_B + K'D_{BL}}{1 + K'}$$

$$I_1 = FAD_{eff} \left(\frac{c_{AT}^*}{1 + \gamma e^{\eta_1'}} \right) \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_{eff} t}} - \frac{\gamma(\gamma - 1)e^{\eta_1'}}{(1 + \gamma^2 e^{\eta_1'}) r_0} + \frac{2(\gamma - 1)^2 e^{\eta_1'} F(\xi_1)}{\xi_1 \sqrt{\pi} (1 + \gamma^2 e^{\eta_1'})^2 \sqrt{\pi D'_{eff} t}} \right]$$

$$\omega = \frac{1 + K}{1 + K'}$$



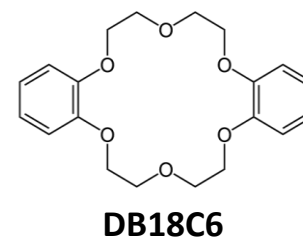
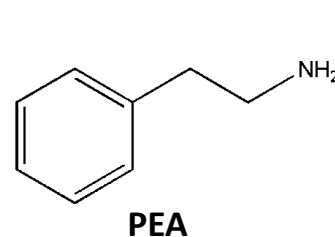
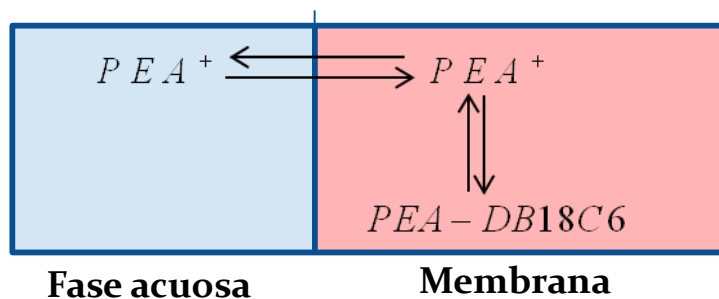
DDPV / SWV



$$E^0_{app} = E^0_{A/B} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\omega} \right)$$

RESULTADOS INICIALES

Estudio de transferencias iónicas a través de membranas poliméricas plastificadas



Parámetros de fiteo

$$A\sqrt{D_W} ; E_{1/2}$$

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^f - E_{1/2}^s$$

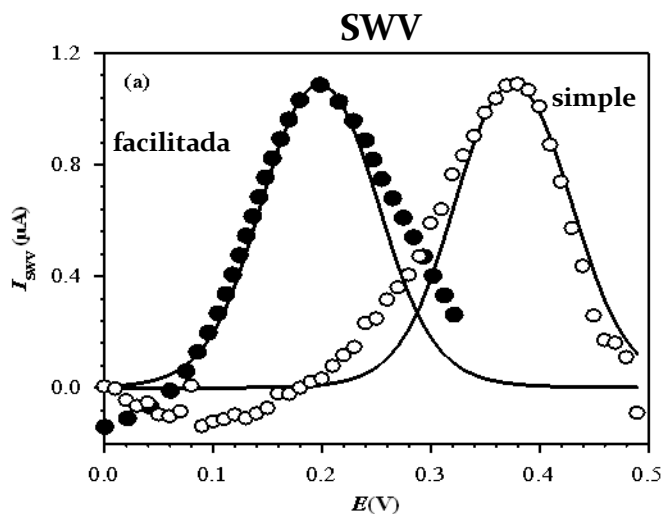
$$K' = e^{-\frac{F}{RT}\Delta E_{1/2}} - 1$$

$$K = \frac{K'}{C_{DB18C6}^M} = 10^{4.32}$$

TEA⁺ como referencia

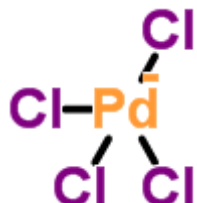
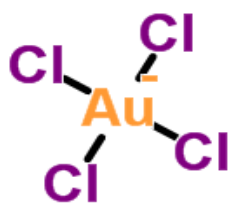
$$D^W = 8.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta\phi^0 = 86.5 \text{ mV}$$



RESULTADOS INICIALES

Transferencia de cloro complejos iónicos



Síntesis de nanopartículas

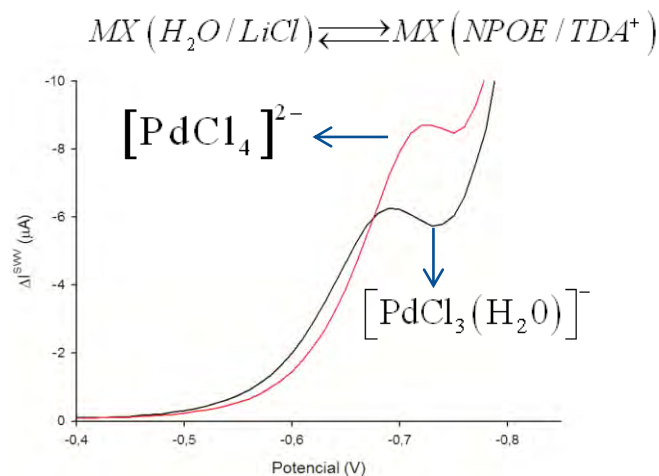
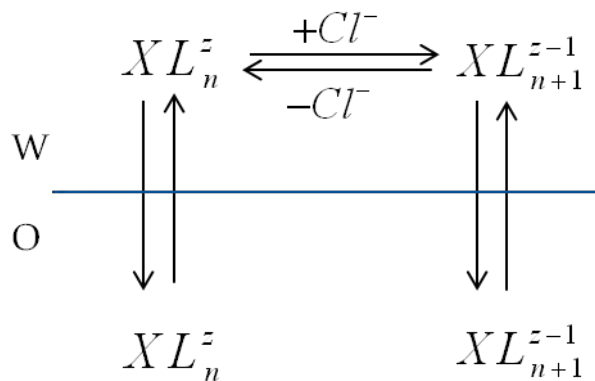
Síntesis química

Catálisis (electro)química

Quimioterapia

.....

Investigación en curso



PUBLICACIONES

- 1) E. Laborda, J. M. Olmos, E. Torralba, A. Molina. Application of Voltammetric Techniques at Microelectrodes to the Study of the Chemical Stability of Highly Reactive Species. Anal. Chem. 87 (2015) 1676-1684.
- 2) E. Laborda, J. M. Olmos, F. Martínez-Ortiz, A. Molina. Voltammetric speciation studies where the species diffusivities differ significantly. J. Solid. State Electrochem. 19 (2015) 549-561.
- 3) E. Laborda, J. M. Olmos, A. Molina. Differential Double Pulse Voltammetry at Spherical Microelectrodes for the Characterization of the Square Mechanism. J. Electroanal. Chem. 741 (2015) 140-148.
- 4) A. Molina, E. Laborda, J. M. Olmos. Reverse Pulse Voltammetry at Spherical and Disc Microelectrodes: Characterization of Homogeneous Chemical Equilibria and Their Impact on the Species Diffusivities. Electrochim. Acta 169 (2015) 300-309.
- 5) J. M. Olmos, A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz. Effects of Unequal Diffusion Coefficients and Coupled Chemical Equilibria on Square Wave Voltammetry at Disc and Hemispherical Microelectrodes Electrochim. Acta. En revisión.
- 6) J. A. Ortuño, E. Torralba, J. M. Olmos, A. Molina. Sensing and Characterization of Neurotransmitter 2-Phenylethylamine based on Facilitated Ion Transfer at Solvent Polymeric Membranes using Different Electrochemical Techniques. Sensor and Actuators B. Enviado.

GRACIAS POR SU ATENCIÓN

