

## PLAN DE INVESTIGACIÓN

| 1. Datos personales del doctorando/a |  |                        |                                               |
|--------------------------------------|--|------------------------|-----------------------------------------------|
| Apellidos: Olmos Martínez            |  | Nombre: José Manuel    |                                               |
| DNI/Pasaporte/NIE:<br>23039986-N     |  | Teléfono:<br>650030962 | Correo electrónico:<br>josemanuel.olmos@um.es |

| 2. Datos académicos                                               |  |
|-------------------------------------------------------------------|--|
| Programa de Doctorado en Electroquímica: Ciencia y Tecnología     |  |
| Curso académico 2014-2015                                         |  |
| Tutor/a: María Ángeles Molina Gómez                               |  |
| Director/a: María Ángeles Molina Gómez<br>Eduardo Laborda Ochando |  |

| 1. Título de la propuesta de tesis                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Estudio cinético de procesos de transferencia de carga en interfases convencionales, micrométricas y nanométricas</b> |

| 2. Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>La investigación de procesos de transferencia de carga mediante métodos electroquímicos tiene numerosos campos de aplicación como consecuencia de la omnipresencia de dichos fenómenos en organismos vivos, procesos industriales y conversión y almacenamiento de energía. El interés de dichas técnicas aumenta con el uso de microelectrodos y nanoelectrodos que permiten medidas más precisas y a escala nanométrica, y por tanto su uso para la caracterización de nanomateriales, orgánulos celulares y organismos nanoscópicos.</p> <p>Para posibilitar el desarrollo de las anteriores tecnologías, es preciso una adecuada modelización de estos sistemas en que convergen fenómenos complejos y de distinta naturaleza: difusión, reacciones químicas acopladas, electromigración, fenómenos cuánticos... En este contexto, se trabajará en la obtención de soluciones analíticas, rigurosas y aproximadas, y el uso de métodos numéricos de diferencias finitas con el fin de modelar la transferencia de carga en interfases electrodo/disolución convencionales, micrométricas y nanométricas, así como en interfases líquido/líquido. Se considerarán los mecanismos de reacción más frecuentes (transferencias electrónicas e iónicas simples, procesos complicados con reacciones químicas homogéneas, procesos electrocatalíticos) en interfases de</p> |

diferentes geometrías (principalmente (hemi)esféricas y de disco) y con diferentes técnicas electroquímicas (voltametrías de pulso diferencial, de onda cuadrada, cíclica, potenciometría).

La teoría desarrollada permitirá la extracción de información cinética, termodinámica y mecanística a partir de la respuesta electroquímica de los anteriores sistemas. Así, mediante métodos electroquímicos es posible determinar constantes cinéticas, parámetros termodinámicos y de transporte de masa, estructura molecular de especies electroactivas...En particular, en esta Tesis Doctoral se planteará el estudio de procesos de transferencia electrónica que involucran micro/nanopartículas y micro/nanoelectrodos, así como el de procesos de transferencia iónica a través de macro- y micro-interfases líquido-líquido.

Con respecto a la transferencia iónica a través de la interfase entre dos electrolitos inmiscibles (ITIES), se estudiará la modelización y aplicación de técnicas electroquímicas para la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos, en transferencias simples y asistidas. Los resultados se aplicarán a sistemas experimentales directamente relacionados con el desarrollo de sensores electroquímicos, el estudio de fármacos, la conversión de energía y el transporte iónico a través de membranas biológicas.

En cuanto a la aplicación de la teoría en el campo de la Nanoelectroquímica, se estudiarán cinéticas ultra-rápidas mediante el uso de nanopartículas que se mueven libremente en disolución y que, al colisionar con un microelectrodo al que se aplica un potencial adecuado, dan lugar a una señal electroquímica. El análisis de dicha señal con las adecuadas herramientas teóricas permite determinar importantes propiedades de las nanopartículas como su tamaño, grado de agregación y reactividad en procesos redox.

### 3. Objetivos Propuestos

1. Deducir expresiones analíticas correspondientes a procesos de electrodo en microdiscos, microcilindros y microbandas con técnicas electroquímicas voltamétricas, tanto en condiciones transitorias como estacionarias. Comparar estos resultados con los obtenidos previamente para microesferas.
2. Estudiar teórica y experimentalmente procesos complicados con reacciones químicas homogéneas con el fin de aplicarlos a problemas reales, tales como los de especiación de una gran variedad de metales y otras especies tóxicas en disoluciones acuosas y los de complejaciones sucesivas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, con el fin de determinar constantes de velocidad y equilibrio de estas reacciones químicas.
3. Utilizar microelectrodos y nanoelectrodos para estudiar sistemas

experimentales concretos con el fin de determinar el rango de tamaño de los mismos, para los cuales es posible obtener respuestas exentas de efectos no deseados capacitativos y de caída óhmica. Estos microelectrodos y nanoelectrodos serán adquiridos a partir de casas comerciales y en otros casos serán fabricados por personal de la Unidad Técnica de nuestra Universidad, que ya tiene experiencia en el diseño y construcción de los mismos. Además, las nanopartículas que se van a estudiar con este tipo de electrodos serán sintetizadas en el laboratorio.

4. Deducir numéricamente, en aquellos casos donde no es posible hallar solución analítica, la respuesta de un sistema en diferentes modos de operación del microscopio electroquímico de barrido (feedback, Generación en la punta/colección en el sustrato o viceversa,...) con el fin de estudiar diferentes reacciones, sobre todo aquellas susceptibles de producir un elevado flujo de corriente (electrocatalíticas). Para la caracterización de diferentes superficies activas será necesaria la aplicación de los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica en modo electroquímico.

5. Debido a que hemos analizado extensamente – desde los puntos de vista teórico y experimental – una transferencia iónica simple en interfaces líquido-líquido convencionales, nos dedicaremos durante este proyecto a estudiar la transferencia iónica asistida en estas interfaces. Para ello, usaremos diversas interfaces líquido-líquido para establecer el modo de facilitar o inhibir la entrada de compuestos iónicos de interés tales como antidepresivos, antihistamínicos, antibióticos, líquidos iónicos, etc. Por ejemplo, la interfase agua-dicloroetano a la que se añade el lípido fosfatidilcolina, que es el principal constituyente de las membranas celulares.

6. Comenzar el estudio de la transferencia iónica en micro-ITIES, preparando membranas con microagujeros aislados y matrices de microagujeros.

7. Poner a punto los equipos experimentales de los que disponemos para extenderlos al estudio de interfaces líquido-líquido.

8. Realizar los programas informáticos necesarios para aplicar los desarrollos teóricos, así como para las verificaciones experimentales llevadas a cabo para la determinación de los diferentes parámetros característicos de los sistemas (potenciales formales, coeficientes de difusión, constantes de

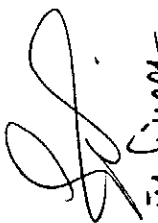
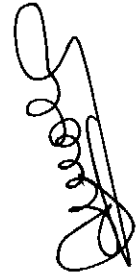
velocidad, excesos superficiales, potenciales de transferencia, lipofilia,etc.)

| 4. Plan de trabajo                                                                                                                              |            |             |            |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|------------|------------|
| Actividades/Tareas                                                                                                                              | Primer año | Segundo año | Tercer año | Cuarto año |
| DESARROLLO DE LA TEORÍA PARA TRANSFERENCIAS IÓNICAS FACILITADAS.                                                                                |            |             |            |            |
| DISEÑO GENERAL DE ALGORITMOS DE CÁLCULO                                                                                                         |            |             |            |            |
| ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA TRANSFERENCIA DE COMPUESTOS BIOLÓGICOS.                                                                              |            |             |            |            |
| ELABORACIÓN DE PUBLICACIONES E INFORMES                                                                                                         |            |             |            |            |
| DESARROLLO DE LA TEORÍA PARA TRANSFERENCIAS ELECTRÓNICAS E IÓNICAS EN NANO ELECTRODOS Y NANointerfases LÍQUIDO-LÍQUIDO                          |            |             |            |            |
| DISEÑO GENERAL DE ALGORITMOS DE CÁLCULO                                                                                                         |            |             |            |            |
| ESTUDIO EXPERIMENTAL DE TRANSFERENCIAS EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y NANointerfases. COLABORACIÓN CON EL GRUPO DEL PROFESOR H. GIRAUULT (SUIZA) |            |             |            |            |
| ELABORACIÓN DE PUBLICACIONES E INFORMES                                                                                                         |            |             |            |            |
| DESARROLLO DE LA TEORÍA PARA TRANSFERENCIAS ELECTRÓNICAS COMPLICADAS POR VARIAS REACCIONES QUÍMICAS ACOPLADAS                                   |            |             |            |            |
| DISEÑO GENERAL DE ALGORITMOS DE CÁLCULO                                                                                                         |            |             |            |            |
| APLICACIÓN DE LA TEORÍA A ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN DE METALES.                                                                                   |            |             |            |            |
| ELABORACIÓN DE PUBLICACIONES E INFORMES                                                                                                         |            |             |            |            |
| DESARROLLO DE LA TEORÍA PARA ARRAYS DE NANO ELECTRODOS.                                                                                         |            |             |            |            |
| DISEÑO GENERAL DE ALGORITMOS DE CÁLCULO                                                                                                         |            |             |            |            |
| ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS                                                                               |            |             |            |            |



De acuerdo con el art. 14. 1. del Reglamento por el que se regulan las enseñanzas oficiales de doctorado de la Universidad de Murcia, de 27 de enero de 2012 el Plan de Investigación incluirá, al menos, el título de la propuesta de la tesis; el resumen de la propuesta; los objetivos estimados del trabajo; plan de trabajo con una estimación temporal, con mención expresa, en su caso, de los complementos de formación específicos que deba realizar; metodología que se va a utilizar y bibliografía,

Murcia, 16 de diciembre de 2014

|                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>*Director/a de la Tesis Doctoral</p> <p><br/>Fdo.: <u>Eduardo Labrador Ochoa</u></p> | <p>Tutor/a</p> <p><br/>Fdo.: <u>Manuel Beltrán Suárez</u></p> |
| <p>Doctorando/a</p> <p><br/>Fdo.: <u>José Manuel Olmos Martínez</u></p>               |                                                                                                                                                |

\* En caso de codirección deberán firmar todos los directores asignados

SR./SRA. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO