

Estudio de transferencias de carga acopladas a reacciones químicas en micro- y nanointerfaces mediante técnicas electroquímicas avanzadas:

José María Gómez Gil
Universidad de Murcia

Programa de Doctorado Interuniversitario: Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Índice:

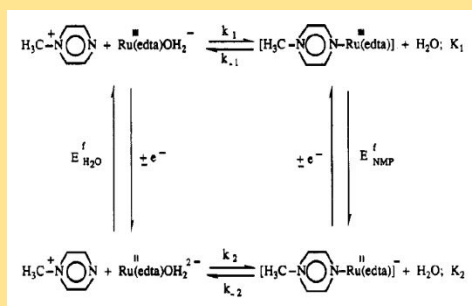
- 1. Introducción:**
- 2. Objetivos:**
- 3. Plan de trabajo:**
- 4. Metodología:**
- 5. Estudios Realizados:**

Introducción:

Sistemas en donde la transferencia de carga está acoplada a reacciones químicas:

Influencia de estas reacciones químicas sobre la respuesta electroquímica:

Intercambio de Ligando



Inorg. Chem., 1991, 30, 3043



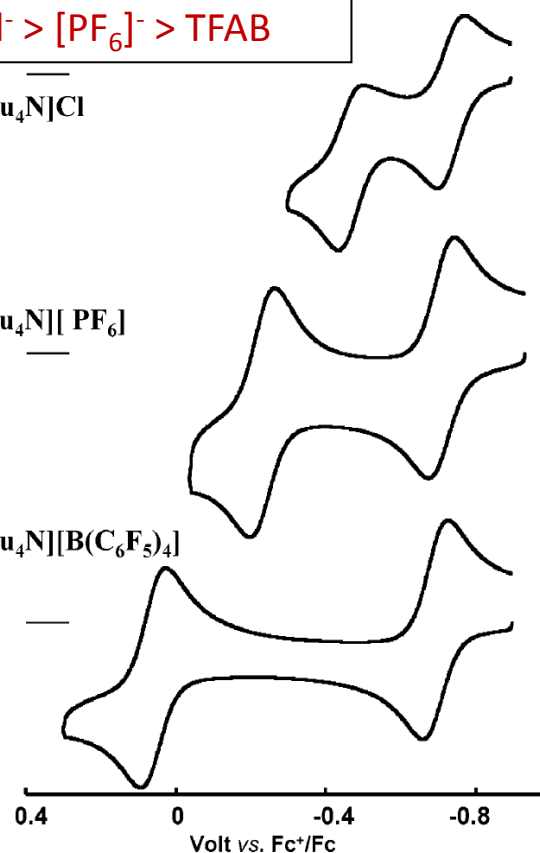
R. de Asociación Iónica:

$\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > \text{TfAB}$

$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$

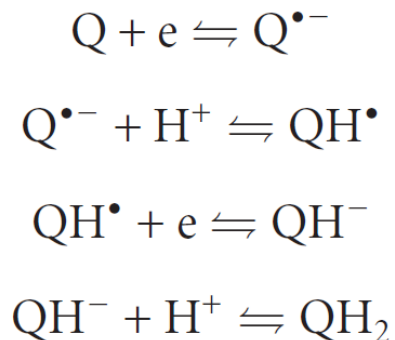
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$

$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

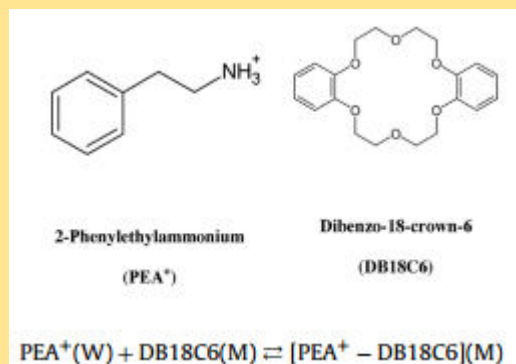


JACS 2006, 128, 3980

Protonación:



Complejación:



Sensors and Actuators B, 222
(2016) 930-936

Introducción:

Caracterización correcta de estas reacciones químicas depende de:

Modelización Adecuada

Soluciones analíticas

Múltiples métodos.
Ej.: Par. Adimensionales de Koutecky

- Fácil implementación
- Menor tiempo de cálculo
- Predicción de límites y casos particulares

Resolución numérica

Ej.: Método de diferencias finitas

Imprescindible para situaciones muy complejas

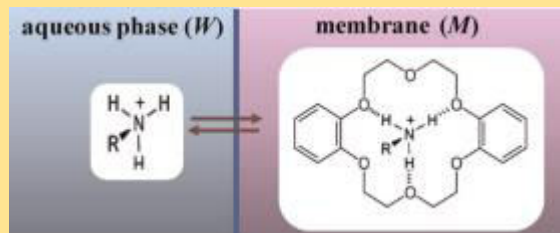
Aplicación Experimental de los modelos:

Técnicas electroquímicas
diferenciales

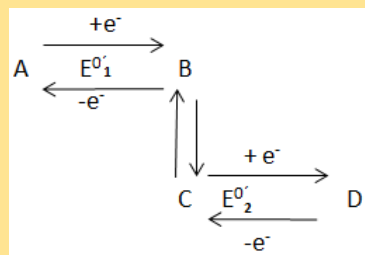
Utilización de
microinterfases

Objetivos:

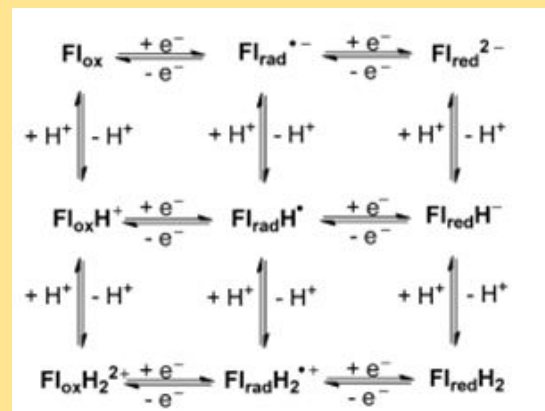
1. Deducción de soluciones analíticas rigurosas para la respuesta I-E de sistemas con transferencias de carga acopladas a reacciones químicas:



Anal. Chim. Acta, 826 (2014) 12–20



$$I = \frac{FAD}{\delta_D} C_A^* \frac{2 + (1+K)e^{\eta_{C/D}}}{1 + (1+K)e^{\eta_{C/D}} + Ke^{\eta_{C/D}}e^{\eta_{A/B}}}$$



JACS, 2012. **134**(13): p. 5955

2. Obtención de soluciones más simples con tratamientos teóricos aproximados y evaluación de su aplicabilidad:

T. TEÓRICOS:

- Est. Estacionario Cinético (kss)
- Est. Estacionario Cinético-Difusivo (dkss)
- Equilibrio Total

EVALUACIÓN EN FUNCIÓN DE:

- Geometría y Tamaño del Electrodo
- P. Cinéticos y Termodinámicos (Electro)químicos

MEDIANTE:

- Comparación con solución analítica rigurosa
- Comparación con simulaciones numéricas

Objetivos:

3. Implementación de las soluciones analíticas obtenidas en programas de ordenador:

'Softwares ' de cálculo:



Mathcad®



Propios:

4. Establecer las técnicas electroquímicas, condiciones experimentales y métodos de análisis más adecuados:

P. Termodinámicos

Para la determinación óptima de:

P. Cinéticos

P. Transporte de masa

Objetivos:

5. Verificación y aplicación experimental de los resultados teóricos, considerando:

Múltiples Técnicas Voltamétricas:

- Voltametría Cíclica (CV)
- Voltametría de Onda Cuadrada (SWV)

Microinterfases:

- Microelectrodos
- Microporos
- Arrays de Nanopartículas

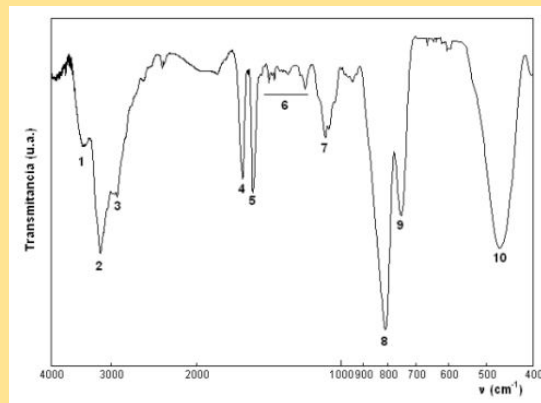
Procesos de Interés:

- Transferencia de carga
- Asociación Iónica
- Reacciones Químicas Homogéneas

6. Corroboración de los resultados experimentales hallados:

Mediante Técnicas Instrumentales:

- Conductividad
- Espectroscopia
- Microscopia electrónica
- “Dynamic Light Scattering”



<http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Comparación con estimaciones por cálculos

mecanocuánticos:

- Métodos ab initio (HF)
- Métodos basados en teoría de funcional de densidad (DFT: B3LYP, M06...)

Objetivos:

7. Colaboración con grupos de investigación nacionales e internacionales:

The Compton Group
Electrochemistry University of Oxford



8. Difusión de los resultados obtenidos:



Publicaciones en revistas indexadas:

- Electrochimica Acta
- Physical Chemistry Chemical Physics
- The Journal of Physical Chemistry C



Congresos Científicos:

- Nacionales
- Internacionales

9. Formación y especialización del doctorado en electroquímica, así como en otros conocimientos auxiliares



Escuela Internacional de Doctorado
de la Universidad de Murcia

Plan de Trabajo:

Se han considerado cinco grandes bloques de actividades:

- a) Formación del doctorando.
- b) Investigación.
- c) Colaboraciones con otros grupos de investigación.
- d) Difusión de los resultados obtenidos.
- e) Plan de Investigación y Tesis doctoral.

[illegible]

Plan de Trabajo:

[illegible]

Metodología:

Establecer el sistema de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_A(x,t)}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 c_A(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_B(x,t)}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 c_B(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &t = 0, x \geq 0 \\ &t > 0, x \rightarrow \infty \end{aligned} \left\{ \begin{aligned} &c_A(x,t) = c_A^*; c_B(x,t) = 0 \\ &t > 0, x = 0: \begin{cases} D_A \left(\frac{\partial c_A(x,t)}{\partial t} \right)_{x=0} = -D_B \left(\frac{\partial c_B(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ c_A(0,t) = e^{\eta_{A/B}} c_B(0,t) \end{cases} \end{aligned} \right.$$

En casos complejos, resolución numérica

Método de las Diferencias y Elementos Finitas :



Resolución del correspondiente sistema de ecuaciones con sus condiciones de contorno:

Normal pulse voltammetry and Steady state voltammetry of the Square Mechanism at Spherical (Ultra)microelectrodes

Input parameters (to be defined by user)

$D_c := 10^{-9}$	Diffusion coefficient [m ² /s]
$t := 1$	Potential pulse duration [s]
$r := 100 \cdot 31.623 \cdot 10^{-6}$	Electrode Radius [m]
$\xi a' := 1$	Sum of the initial concentrations of species A and AL [mol/m ³]
$E_{a0} := 0$	Formal potential of the redox couple A/B (mV)
$E_{b0} := 150$	Formal potential of the redox couple AL/BL (mV)
$E_{in} := 400$	Initial potential (mV)
$E_{fin} := -400$	Final potential (mV)

Métodos Analíticos:

Método de los P. Adimensionales de Koutecky

Tratamientos Teóricos Aproximados

Implementación de las soluciones obtenidas

Metodología:

Estudio de la
Influencia de las
diferentes variables:



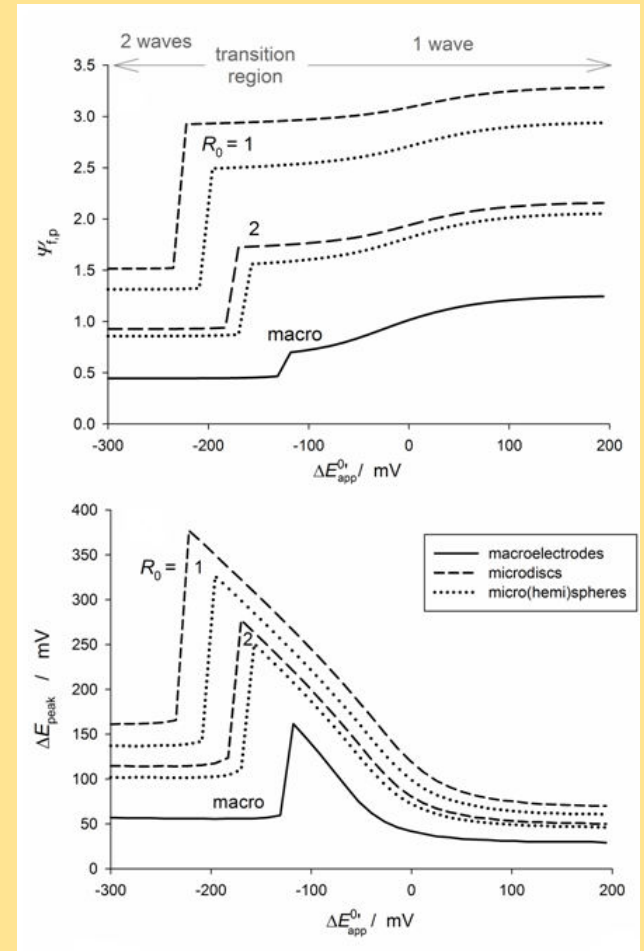
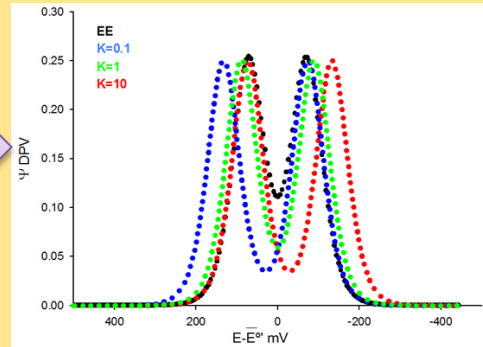
Para establecer las condiciones más
óptimas :



Parámetros
de la técnica
voltamétrica



Otras
Condiciones
Experimentales



Obtención de Curvas de Trabajo

Metodología:

- Verificación experimental mediante técnicas electroquímicas
- Corroboración con otras técnicas instrumentales
- Comparativa con resultados estimados por cálculos mecanocuánticos



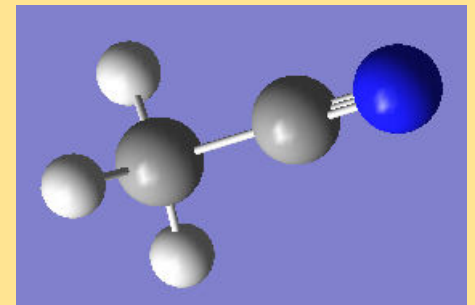
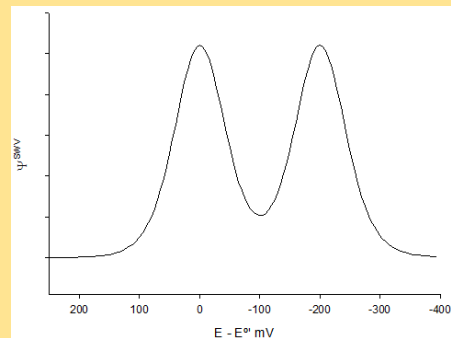
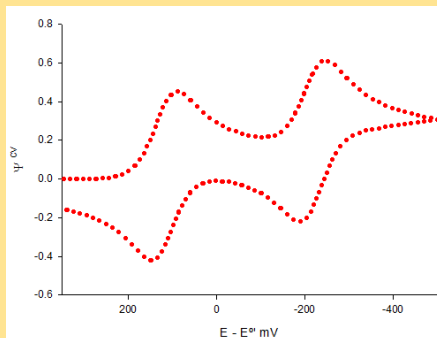
<http://www.tralleroschlee.com/index.php/representadas/biologic/category/potenciostatos>



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



<http://casanchi.com/ref/mbe01.htm>

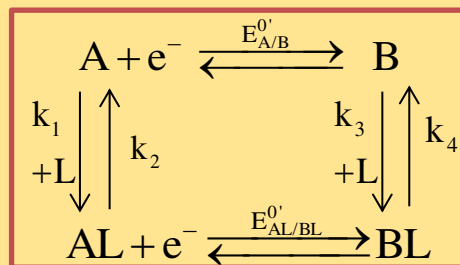


Estudios Realizados:

1. Estudio del esquema cuadrado de 4 miembros:

Sist. Ecuaciones Diferenciales:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_A(r,t)}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c_A(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A(r,t)}{\partial r} \right) - k_1 c_A(r,t) + k_2 c_{AL}(r,t) \\ \frac{\partial c_{AL}(r,t)}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c_{AL}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{AL}(r,t)}{\partial r} \right) + k_1 c_A(r,t) - k_2 c_{AL}(r,t) \\ \frac{\partial c_B(r,t)}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c_B(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_B(r,t)}{\partial r} \right) - k_3 c_B(r,t) + k_4 c_{BL}(r,t) \\ \frac{\partial c_{BL}(r,t)}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 c_{BL}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{BL}(r,t)}{\partial r} \right) + k_3 c_B(r,t) - k_4 c_{BL}(r,t) \end{aligned} \right\}$$



Cond. Contorno:

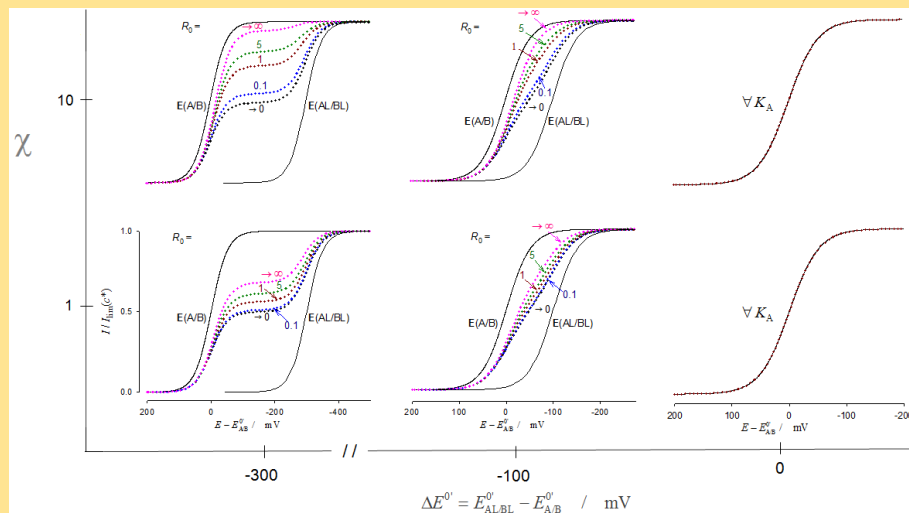
$$\left. \begin{aligned} t = 0, r \geq r_0 \\ t > 0, r \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} c_A(r,t) &= c_A^*, c_{AL}(r,t) = c_{AL}^* \\ c_B(r,t) &= c_{BL}(r,t) = 0 \end{aligned} \right.$$

$$\left. \begin{aligned} D \left(\frac{\partial c_A(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} &= -D \left(\frac{\partial c_B(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} \\ D \left(\frac{\partial c_{AL}(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} &= -D \left(\frac{\partial c_{BL}(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} \end{aligned} \right\} \quad t > 0, r = r_0 :$$

$$\left\{ \begin{aligned} c_A(r,t) &= c_B(r,t) e^{\eta_{A/B}} \\ c_{AL}(r,t) &= c_{BL}(r,t) e^{\eta_{AL/BL}} \end{aligned} \right.$$

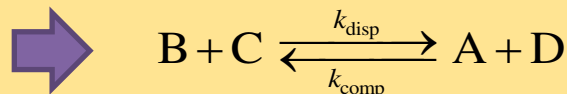
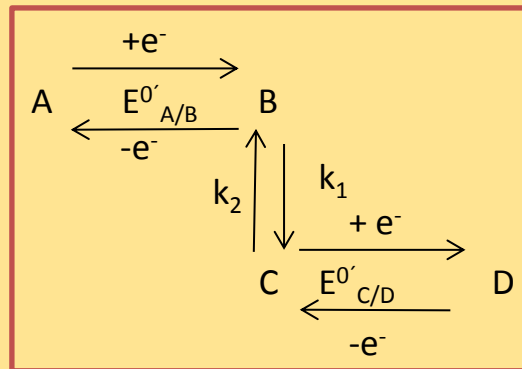
Solución Analítica Aproximada (dkss)

- Se evaluó su aplicabilidad.
- Se estudio la influencia de:
 - Termodinámica química
 - Cinética química
 - Termodinámica electroquímica
 - Tamaño microesfera



Estudios Realizados:

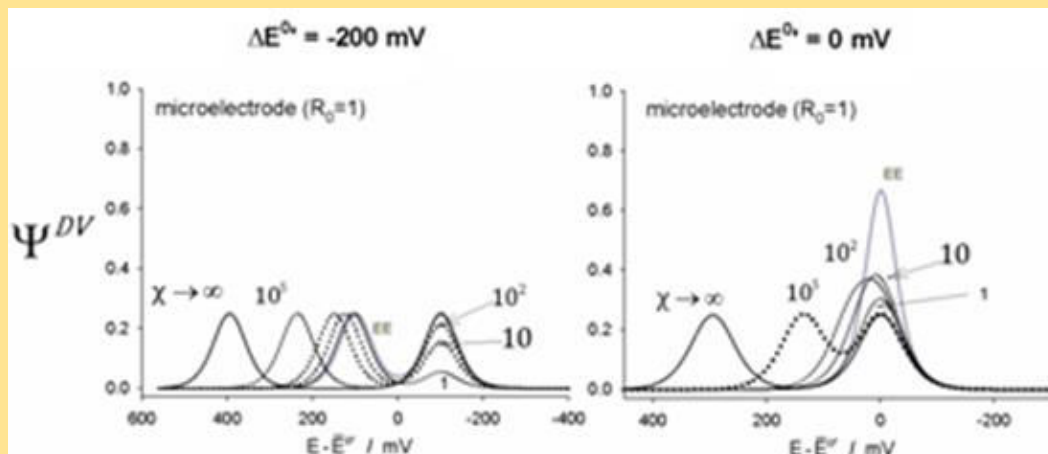
2. Estudio del Mecanismo ECE (consecutivo):



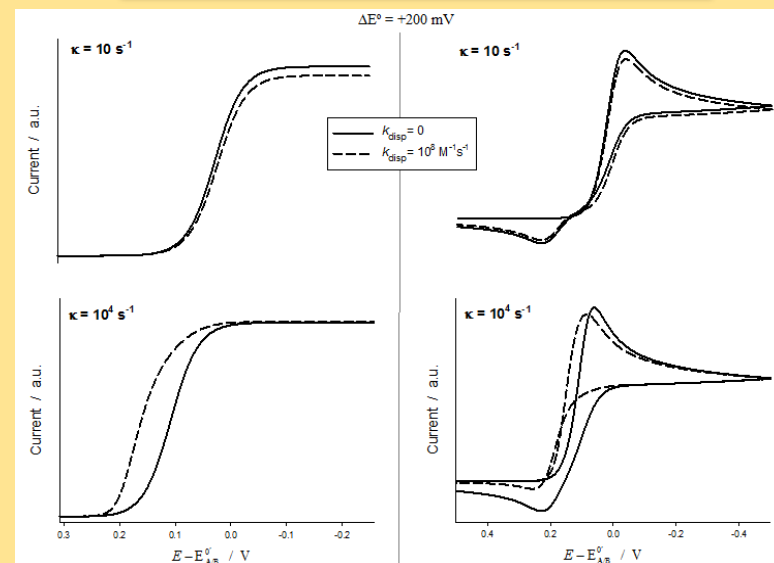
Influencia R. Redox Cruzadas

Soluciones Analíticas Aproximada, sin R. Redox Cruzadas

Res. Numérica con R. Redox Cruzadas

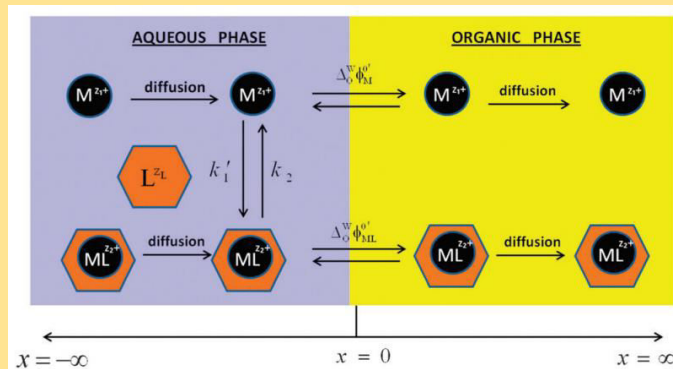


Electrochimica Acta, 195 (2016) 230-245



Estudios Realizados:

3. Estudio de transferencia iónica: Mecanismo ACDT.

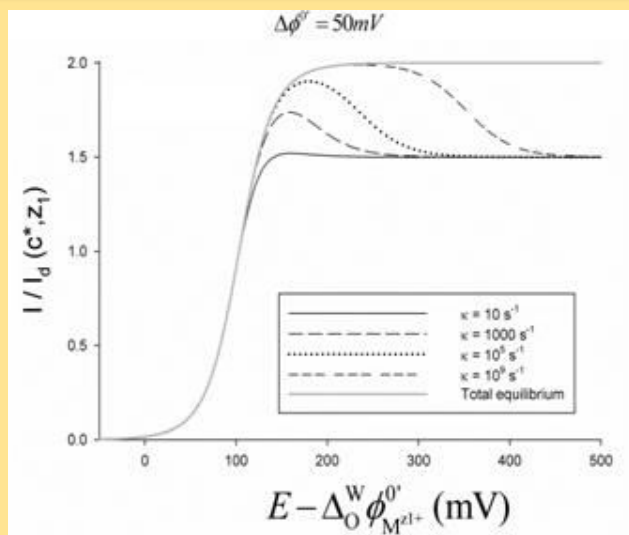


$$2z_M = z_{ML} :$$

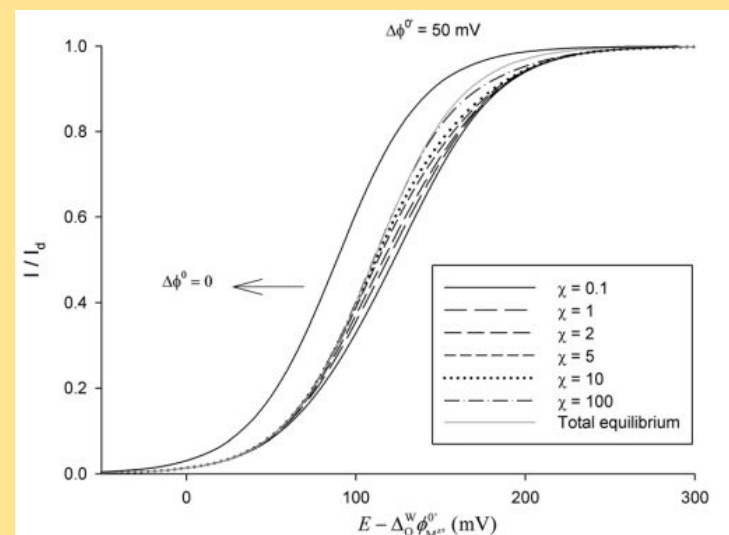
$$\frac{I}{I_d(c^*, z_1)} = \frac{\frac{\delta_d^w}{\delta_r} \left(z_1 e^{\eta_{1/2,M}} + K z_2 e^{\eta_{1/2,ML}} \right) + (z_1 + K z_2) e^{\eta_{1/2,M}} e^{\eta_{1/2,ML}}}{z_1 \left[e^{\eta_{1/2,M}} \left(K + \frac{\delta_d^w}{\delta_r} \right) + e^{\eta_{1/2,ML}} \left(1 + K \frac{\delta_d^w}{\delta_r} \right) + e^{\eta_{1/2,M}} e^{\eta_{1/2,ML}} (1 + K) + \frac{\delta_d^w}{\delta_r} (1 + K) \right]}$$

$$z \equiv z_M = z_{ML} :$$

$$\frac{I(z_1 = z_2)}{I_d(c^*, z)} = \frac{\frac{\delta_d^w}{\delta_r} \left(e^{\eta_{1/2,M}} + K e^{\eta_{1/2,ML}} \right) + (1 + K) e^{\eta_{1/2,M}} e^{\eta_{1/2,ML}}}{e^{\eta_{1/2,M}} \left(K + \frac{\delta_d^w}{\delta_r} \right) + e^{\eta_{1/2,ML}} \left(1 + K \frac{\delta_d^w}{\delta_r} \right) + e^{\eta_{1/2,M}} e^{\eta_{1/2,ML}} (1 + K) + \frac{\delta_d^w}{\delta_r} (1 + K)}$$

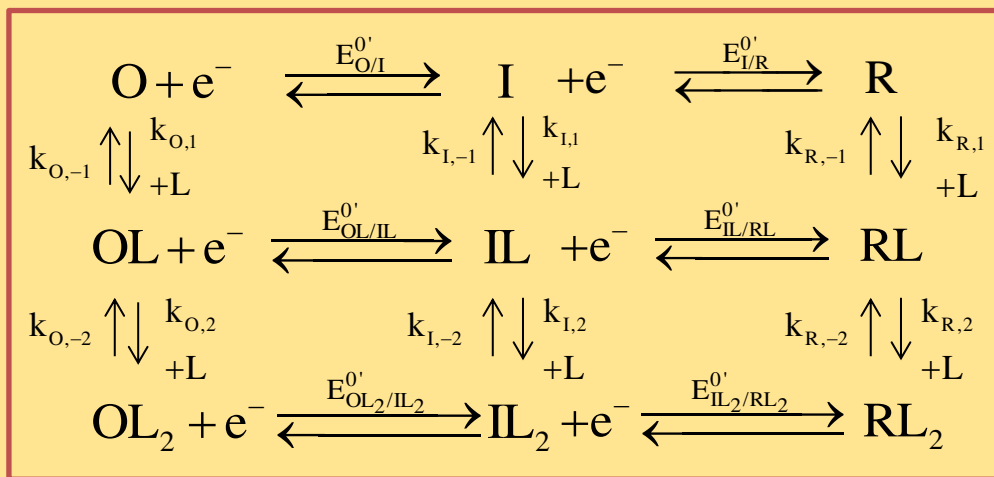


$$\Delta \phi^{0'} = \Delta_O^W \phi_{M^{2+}}^{0'} - \Delta_O^W \phi_{M^{2+}}^{0'}$$

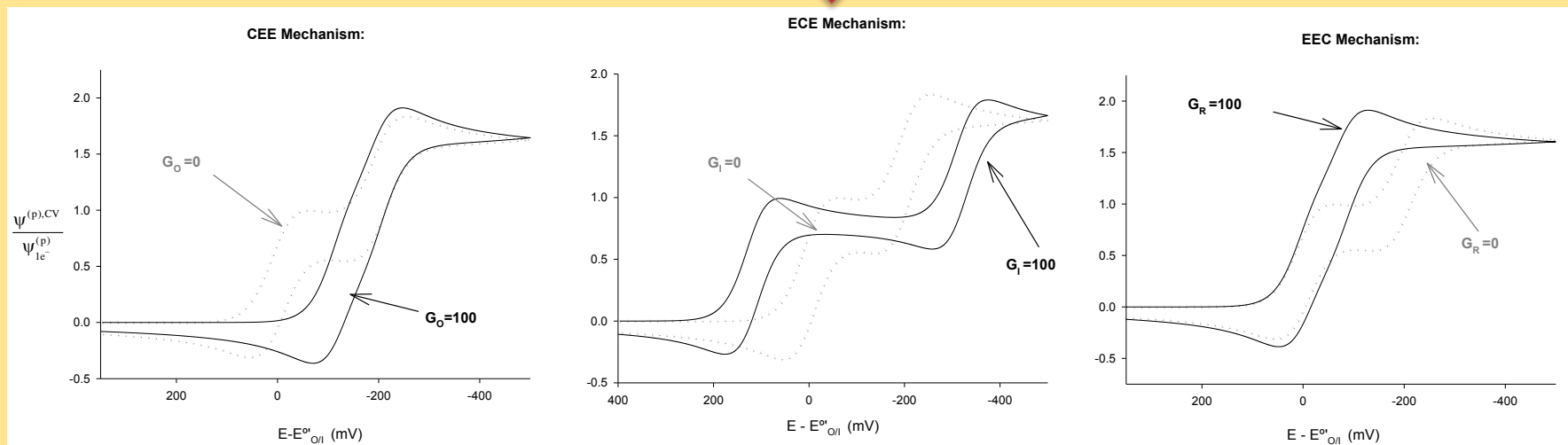


Resultados Iniciales:

4. Estudio general del esquema cuadrado de 9-miembros en cualquier técnica voltamétrica y usando electrodos de cualquier geometría:



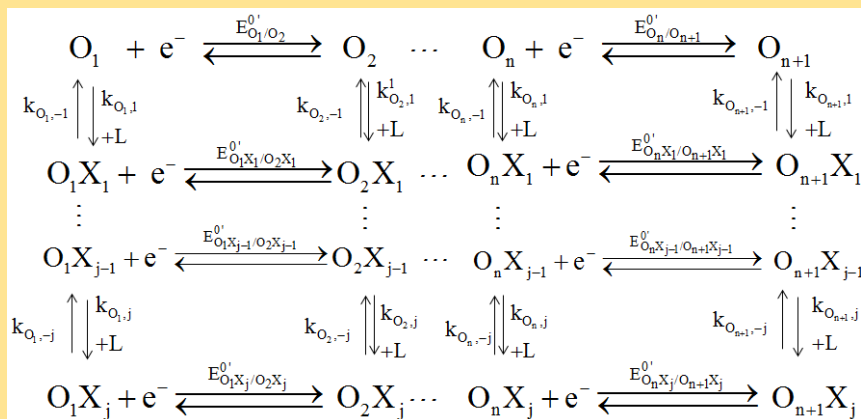
Cond. de Equilibrio Total



Enviado al Journal of Solid State Electrochemistry

Resultados Iniciales:

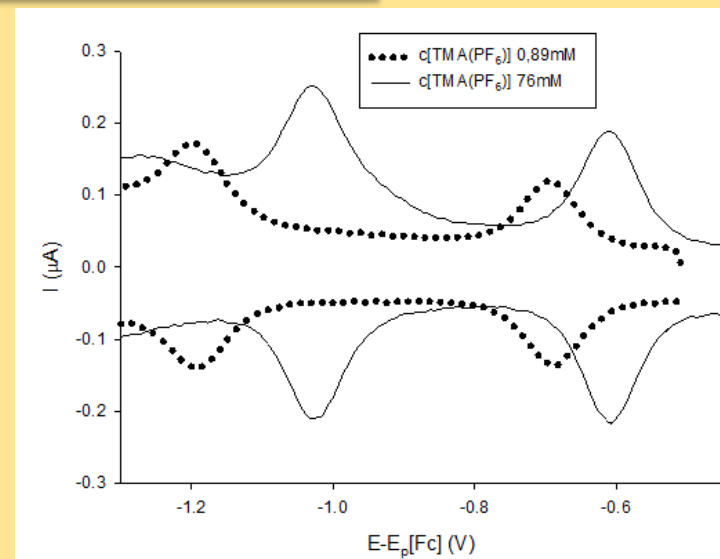
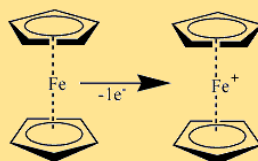
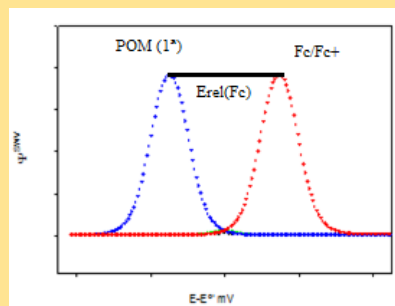
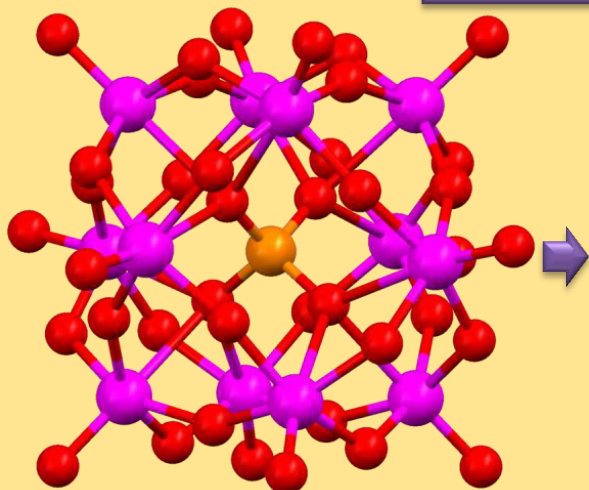
5. Esquema Rectangular de n x j miembros:



Suposiciones Consideradas:

- Cond. Equilibrio Total
- Difusividad Equivalente de las Especies Electroactivas
- Transferencias Reversibles
- Sólo Especies Oxidadas de partida

Estudio Teórico-Experimental de Asociación Iónica de un Polioxowolframato de tipo α -Keggin en Acetonitrilo:



Publicaciones:

1. A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil. Normal Pulse Voltammetry and Steady State Voltammetry of the Square Mechanism at Spherical Microelectrodes. Electroanalysis, 27 (2015) 970-979.
2. A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R. G. Compton. A Comprehensive Voltammetric Characterisation of ECE Processes. Electrochimica Acta, 195 (2016) 230-245.
3. A. Molina, J.M. Olmos, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, J. González. Voltammetry of the Aqueous Complexation-Dissociation Coupled to Transfer (ACDT) Mechanism with Charged Ligands. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016,18, 17091-17104
4. A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, Richard G. Compton. Staircase, Cyclic and Differential Voltammetries of the 9-Member Square Scheme at Microelectrodes of Any Geometry with Arbitrary Chemical Stabilization of the Three Redox States. Enviado al Journal of Solid State Electrochemistry.
5. Estudio Teórico-Experimental de Asociación Iónica de un Polioxowolframato de tipo α -Keggin en Acetonitrilo (en elaboración).

Agradecimientos:

