

ANEXO II

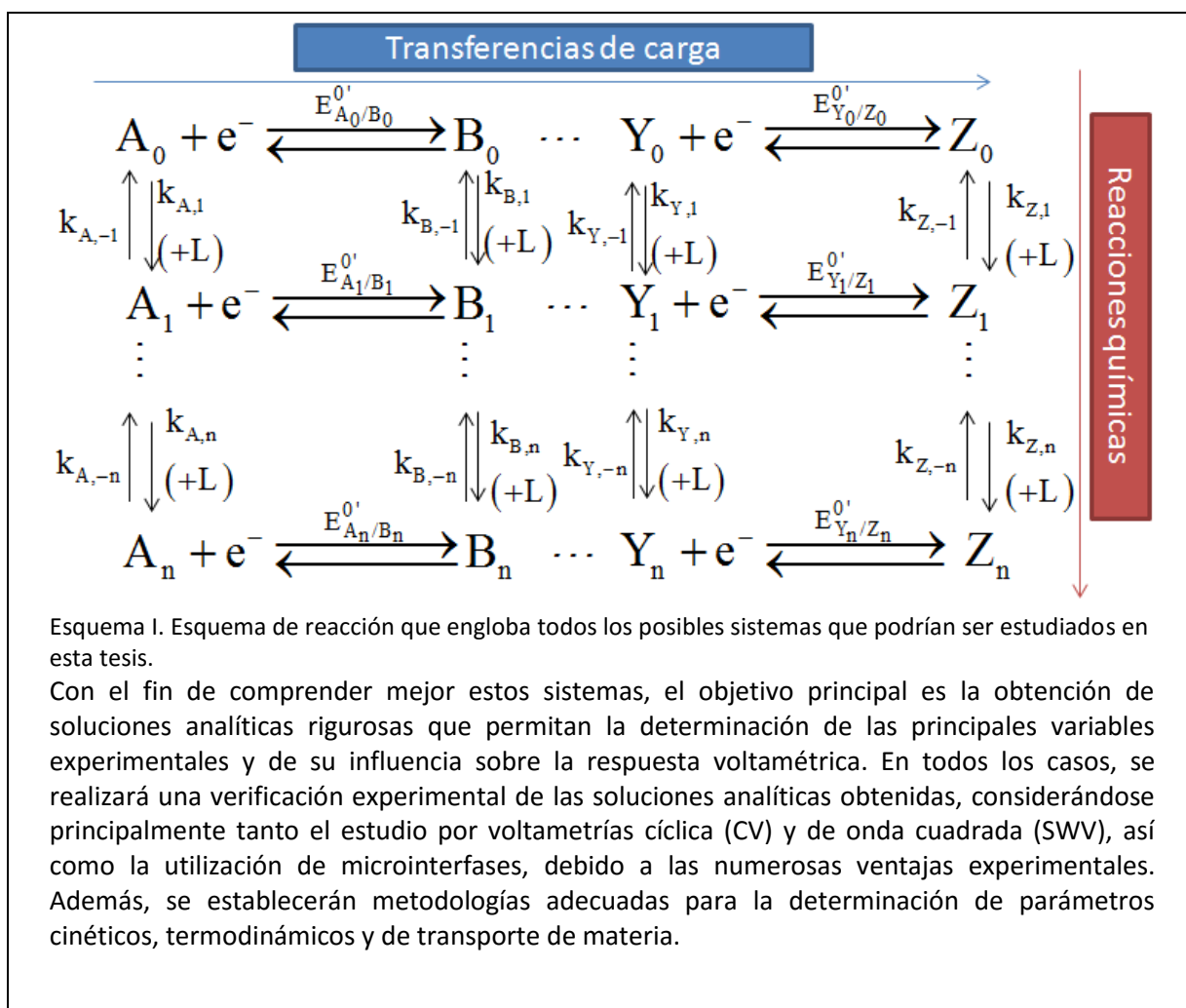
PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Datos personales del doctorando/a		
Apellidos: Gómez Gil	Nombre: José María	
DNI/Pasaporte/NIE: 48612335H	Teléfono: 616603224	Correo electrónico: jm.gomezgil@um.es

2. Datos académicos
Programa de Doctorado: Electroquímica, Ciencia y Tecnología
Curso académico: 2015-2016
Tutor/a: Ángela Molina Gómez y Eduardo Laborda Ochando
Director/a: Ángela Molina Gómez

1. Título de la propuesta de tesis
Estudio de transferencias de carga acopladas a reacciones químicas en micro- y nanointerfases mediante técnicas electroquímicas avanzadas.

2. Resumen
En muchos fenómenos biológicos fundamentales (ej.: fotosíntesis o respiración celular), así como procesos industriales con una gran repercusión en la sociedad (ej.: dispositivos de almacenamiento y generación de energía), las transferencias de carga (ya sea de electrones o de iones) son clave para su desarrollo, siendo el estudio de estas uno de los tópicos fundamentales de la electroquímica. Por otro lado, en un gran número de sistemas, estas transferencias de carga no ocurren de manera aislada, sino que se dan acopladas a otros procesos (electro)químicos, de modo que la respuesta electroquímica que se obtiene está influenciada tanto por la termodinámica como por la cinética de estos últimos, lo que permite su caracterización mediante técnicas electroquímicas. Teniendo esto en cuenta, durante el desarrollo de esta Tesis, se plantea el estudio de sistemas electroquímicos en los que transcurran una o más transferencias de carga acopladas a al menos una reacción química mediante distintas técnicas electroquímicas, considerándose principalmente las voltamétricas.



3. Objetivos previstos

1. Deducción de soluciones analíticas para la respuesta corriente-potencial de mecanismos de reacción con varias etapas de transferencia de carga y con reacciones químicas acopladas en macroelectrodos y (sub)microelectrodos de diferentes geometrías (discos, hemiesferas, bandas, cilindros, etc). Dichas soluciones permitirán identificar las variables clave que definen la respuesta de cada sistema y se particularizarán para las principales técnicas voltamétricas:
 - a. Voltametría de pulso normal (NPV), derivativa y de estado estacionario
 - b. Voltametría cíclica (CV) y de escalera (SCV)
 - c. Voltametría de onda cuadrada (SWV)
2. Evaluación de la aplicabilidad de tratamientos teóricos aproximados en función de la geometría del electrodo, la cinética química y el mecanismo de reacción mediante comparación con soluciones analíticas rigurosas o con simulaciones numéricas (programas propios así como comerciales: COMSOL Multiphysics).

3. Implementación de las soluciones analíticas en programas de ordenador comerciales (como Mathcad) o desarrollados en nuestro grupo en lenguaje C++.
4. Establecimiento de las técnicas electroquímicas, condiciones experimentales y métodos de análisis más adecuados para la determinación de parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte de masa.
5. Verificación y aplicación experimental de los resultados teóricos con el estudio de procesos químicos en disolución mediante técnicas electroquímicas. En concreto, se considerarán los siguientes sistemas de interés:
 - a. Procesos de asociación iónica, investigando su efecto sobre la estabilidad de especies involucradas en mecanismos de catálisis molecular
 - b. Especiación de metales y especies potencialmente tóxicas en medios acuosos
 - c. Asociación de especies electroactivas con biomacromoléculas
 - d. Estudio de procesos de transferencia iónica entre fases líquidas afectados por reacciones químicas, los cuales tienen importantes implicaciones en procesos de extracción y en farmacología.

En todos los casos, los resultados experimentales hallados se contrastarán tanto con aquellos que hayan obtenido otros autores, así como los que se registren con otros métodos (no electroquímicos) tales como:

- Conductividad
 - Espectroscopias (visible-UV, IR, ...)
 - Rayos X y Análisis Elemental
 - Microscopias electrónicas (de barrido o de transmisión)
 - Dynamic Light Scattering
6. Además, también se compararán los resultados obtenidos con los estimados mediante cálculos mecanocuánticos con el programa Gaussian09 del Servicio de Cálculo de la Universidad de Murcia, destacando el método de cálculo B3LYP de Lee-Yang-Parr y el M06 del grupo de Truhlar, ambos basados en teoría de densidad de funcional.
 7. Colaboración con grupos de investigación nacionales e internacionales. Realización de una o dos estancias en instituciones internacionales de investigación de reconocido trabajo en el ámbito de la electroquímica.
 8. Difusión de los resultados obtenidos a través de publicaciones en revistas indexadas como en eventos de difusión científica (congresos científicos nacionales e internacionales).
 9. Formación y especialización del doctorado en electroquímica, así como en otros conocimientos auxiliares (técnicas de caracterización distintas de las electroquímicas, docencia, etc).

4. Plan de trabajo

La planificación inicial del trabajo se resume brevemente en el cronograma correspondiente a las tablas I y II. En él, se contempla cinco grandes bloques, los cuales se detallan a continuación:

- Un primer bloque de formación del doctorando tanto en electroquímica como en otras competencias auxiliares, considerándose como medida de seguimiento la organización de reuniones periódicas a lo largo de los tres primeros años entre el doctorando y la directora de tesis.
- Otro bloque de investigación que indica el tiempo que el doctorando va a estar dedicado a la actividad investigadora, subdividiéndose en los puntos clave de la metodología que se llevará a cabo para cada sistema o mecanismo estudiado.
- En el tercer bloque se considera la colaboración con algún otro grupo de investigación, tanto nacionales como internacionales, ya sea a través de publicaciones conjuntas o mediante una estancia en otras universidades. Nótese que se considera que el doctorando al menos haría una estancia internacional de tres meses, pero también se ha tenido en cuenta la posibilidad de realizar otras estancias o una única de mayor duración, incluyéndose en color violeta las posibles variaciones en el cronograma.
- En el cuarto bloque se indica la difusión de los resultados obtenidos, destacando la participación en congresos y las publicaciones en revistas indexadas. Mientras que en el último se considera el desarrollo de la tesis y la actualización periódica del plan de Investigación.

	Actividades:	Primer Año			Segundo Año		
Formación	Electroquímica						
	Programación						
	Actividades Específicas						
	Actividades Transversales (EIDUM)						
	Trabajo individual						
	Docencia						
	Reuniones Periódicas						
Investigación	Modelización Teórica						
	Implementación de soluciones						
	Comprobación Teórica						
	Estudio Experimental						
	Corroboración complementaria						
Colaboraciones	Estancias Internacionales						
	Publicaciones conjuntas						
Difusión de Resultados	Congresos						
	Publicaciones en revistas						
	Seminarios en el Grupo						
Plan de Investigación y Tesis Doctoral	Actualización						
	Escritura de la Tesis						
	Preparación de la Defensa						
	Defensa de la Tesis						

Tabla I. Cronograma del plan de trabajo planificado para los dos primeros años. En amarillo se indica los trimestres dedicados a cada subapartado de los diversos bloques, mientras que las casillas en color violeta indican el tiempo que sería necesario si se realizara un tiempo de estancias superior a tres meses.

	Actividades:	Tercer Año			Cuarto Año		
Formación	Electroquímica						
	Programación						
	Actividades Específicas						
	Actividades Transversales (EIDUM)						
	Trabajo individual						
	Docencia						
	Reuniones Periódicas						
Investigación	Modelización Teórica						
	Implementación de soluciones						
	Comprobación Teórica						
	Estudio Experimental						
	Corroboración complementaria						
Colaboraciones	Estancias Internacionales						
	Publicaciones conjuntas						
Difusión de Resultados	Congresos						
	Publicaciones en revistas						
	Seminarios en el Grupo						
Plan de Investigación	Actualización						
	Escritura de la Tesis						
	Preparación de la Defensa						
	Defensa de la Tesis						

Tabla II. Cronograma del plan de trabajo planificado para los dos últimos años.

5. Metodología

El estudio teórico-experimental que llevará a cabo el Doctorando incluirá tanto el empleo de técnicas voltamétricas de uno o más pulsos, así como el uso de macroelectrodos y (sub)microelectrodos de diferentes geometrías (discos, hemiesferas, bandas, cilindros, etc). La metodología que se seguirá en cada caso incluirá los siguientes puntos:

- Establecer las ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno adecuadas para la descripción del sistema electroquímico bajo estudio, aplicando adecuadamente las leyes de transporte de masa (ley de Fick) y de cinética química y electrodica en función de la geometría de la interfase y del mecanismo de reacción
- Resolución del correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales mediante

métodos matemáticos analíticos (como el método de los parámetros adimensionales de Koutecký). Obtención de expresiones para la respuesta corriente-potencial, concentraciones superficiales y perfiles de concentración. Además de la resolución rigurosa del problema, se considerará la aplicación de los siguientes tratamientos teóricos aproximados que permitan obtener soluciones analíticas más sencillas de implementar y de cálculo más rápido:

- Equilibrio total
- Estado estacionario total (respuesta independiente del tiempo)
- Estado estacionario cinético difusivo
- Estado estacionario cinético

- Implementación de las soluciones analíticas obtenidas en programas de álgebra computacional (Mathcad y Maxima) o en programas propios desarrollados en lenguaje C++
- En aquellos casos en los que no sea necesario por su complejidad, uso de métodos numéricos para la resolución del correspondiente problema de ecuaciones diferenciales mediante programas propios así como software comerciales (COMSOL Multiphysics)
- Estudio de la influencia de las distintas variables del sistema sobre la respuesta electroquímica en las principales técnicas voltamétricas. Establecimiento de las condiciones experimentales y métodos de análisis más adecuados para la determinación de parámetros termodinámicos (potenciales formales y constantes de equilibrio), cinéticos y de transporte de masa (coeficientes de difusión)
- Verificación y aplicación experimental de los resultados teóricos obtenidos a sistemas electroquímicos de interés. En cada caso, optimización de las condiciones experimentales (transferencia electrónica o iónica, tamaño de la interfase, técnica electroquímica, etc.) y procedimiento de análisis de las señales experimentales
- Validación de los resultados experimentales mediante métodos no electroquímicos (como la espectroscopía UV-Visible, la microscopia electrónica de barrido, rayos X, etc) así como con cálculos mecanocuánticos (Gaussian09).
- Preparación de artículos de investigación y comunicaciones a congreso para la divulgación de los resultados obtenidos

6. Bibliografía

Bibliografía General:

1. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
2. J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.
3. A. Molina, J. Gonzalez, *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis. Theory and Applications.*, Monographs, Springer, Berlin, 2016.
4. K. Oldham, J. Myland, A. Bond, *Fundamentals of Electrochemical Science*, John Wiley & Sons, 2011.
5. H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, PPUR presses polytechniques, 2007.
6. D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
7. A. Molina, J. Gonzalez, M.C. Henstridge, R.G. Compton, *Voltammetry of electrochemically reversible systems at electrodes of any geometry: A general, explicit analytical characterization*, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 4054–4062.
8. D.C. Young, *Computational Chemistry: A practical guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2001.

Bibliografía Específica:

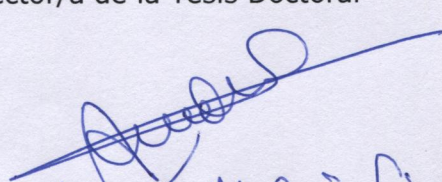
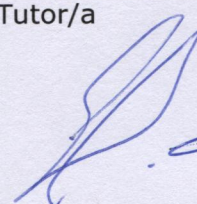
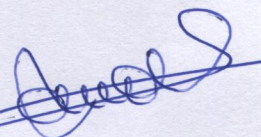
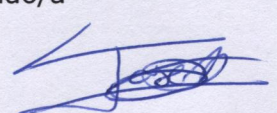
1. O. Hammerich, B. Speiser, *Organic Electrochemistry*, Fifth Edition: Revised and Expanded, CRC Press, 2015.
2. A.G. Volkov, *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications*, CRC Press, New York, 2001.
3. W.E. Geiger, F. Barrière, *Organometallic electrochemistry based on electrolytes containing weakly-coordinating fluoroarylborate anions*, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1030–1039.
4. D.H. Evans, *One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions*, Chem. Rev. 108 (2008) 2113–2144.
5. 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.
6. R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward, *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*, IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2014.
7. C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, *A new strategy for simulation of electrochemical mechanisms involving acute reaction fronts in solution: Principle*, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173.
8. J. Weber, J. Koutecký, *Über die kinetik der elektrodenvorgänge XV. Tabellen der funktion für den polarographischen strom bei einem depolarisationsvorgang mit vorgeschalteten oder nachfolgenden sehr schnellen monomolekularen chemischen reaktionen*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 20 (1955) 980–983.
9. J. Koutecký, J. Koryta, *The general theory of polarographic kinetic currents*, Electrochim. Acta. 3 (1961) 318–339.
10. Á. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton, A

Comprehensive Voltammetric Characterisation of ECE Processes, Electrochim. Acta. 195 (2016) 230–245.

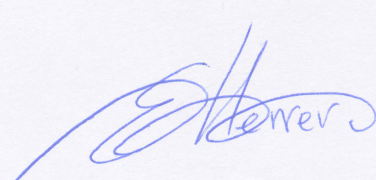
11. Á. Molina, J.M. Olmos, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, J. González, *Voltammetry of the aqueous complexation–dissociation coupled to transfer (ACDT) mechanism with charged ligands*, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 17091–17104.
12. E.S. Kryachko, E. V. Ludeña, *Density functional theory: Foundations reviewed*, Phys. Rep. 544 (2014) 123–239.

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, 28 de junio de 2016

*Director/a de la Tesis Doctoral  Fdo.: <u>Á. Molina</u>	Tutor/a   Fdo.: <u>Eduardo Laborda</u> / <u>Á. Molina</u>
Doctorando/a  Fdo.: <u>Jose María Gómez Gil</u>	

* En caso de codirección deberán firmar todos los directores asignados



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