

ANEXO II

PLAN DE INVESTIGACIÓN

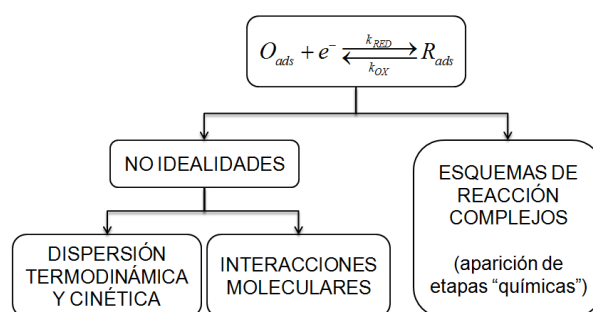
1. Datos personales del doctorando/a		
Apellidos: Sequí Castellano	Nombre: José Alfonso	
DNI/Pasaporte/NIE: 04621619E	Teléfono: 635 54 54 04	Correo electrónico: Jasc14@gmail.com

2. Datos académicos
Programa de Doctorado Electroquímica, ciencia y tecnología
Curso académico 2016-2017
Tutor/a D. Joaquín González Sánchez
Director/a D. Joaquín González Sánchez

1. Título de la propuesta de tesis
Análisis de la influencia de diferentes tipos de "no-idealidades" y de esquemas de reacción complejos en la respuesta electroquímica de procesos de transferencia de carga entre especies confinadas en la superficie del electrodo

2. Resumen
Dentro de la electroquímica, la electródica se ocupa del estudio de procesos de transferencia de carga electrónica o iónica en interfases. Estas reacciones constituyen la etapa clave de un gran número de procesos químicos y biológicos que tienen una gran relevancia para la vida, tales como la fotosíntesis, procesos enzimáticos en los que intervienen cadenas de centros redox y la respiración celular [1-3]. Además, dichas reacciones de transferencia de carga son la base de todo proceso electroquímico y, en particular, de dispositivos de gran impacto tecnológico tales como los relacionados con el almacenamiento y generación de energía (pilas de combustible, baterías, supercondensadores) directamente vinculados al desarrollo de soluciones energéticas sostenibles [4, 5]. En numerosas ocasiones, las especies que toman parte en el proceso de transferencia de carga se encuentran inmovilizadas sobre la superficie de un sustrato conductor, lo cual permite modelizar su comportamiento de una manera en principio más sencilla debido a la ausencia de efectos derivados del transporte de materia en la respuesta. Sin embargo, la influencia sobre la corriente de procesos laterales a la transferencia de carga pero consustanciales a ella (tales como los relacionados con la doble capa eléctrica, la presencia de caída óhmica, procesos de asociación con otras especies,

etc.) o, simplemente, procesos derivados de la propia estructura de estos sistemas (presencia de heterogeneidad a nivel molecular), hacen que dichas respuestas no sean bien descritas por modelos ideales que, en muchos casos son aproximaciones super-simplificadas al comportamiento real [6-8]. Se han descrito en la bibliografía diferentes tipos de no-idealidades relacionados con, entre otros, la presencia de dipolos adsorbidos, de interacciones intermoleculares o de una dispersión termodinámica y / o cinética [7, 8]. En esta tesis nos proponemos analizar estas dos últimas situaciones de acuerdo con lo mostrado en el esquema I.



Esquema I. Proceso de transferencia de carga en estudio y posibles causas de desviaciones del comportamiento ideal.

El objetivo principal de nuestros estudios será proponer una modelización de dichos procesos de transferencias de carga entre especies confinadas en la superficie del electrodo que sea capaz de evaluar la influencia de las "no-idealidades" antes mencionadas, así como de algunas situaciones en las que la transferencia de carga se encuentra complicada con la presencia de etapas no electroquímicas (etapas de activación, etapas químicas, etc.), que pueden afectar de manera decisiva a la respuesta global del sistema [6, 9, 10]. Como ejemplo de dichos procesos, en la Figura 1 se muestra un proceso de transferencia de carga en dos etapas acoplado a posibles complejaciones de las especies electroactivas en el que se han marcado tres posibles caminos de reacción.

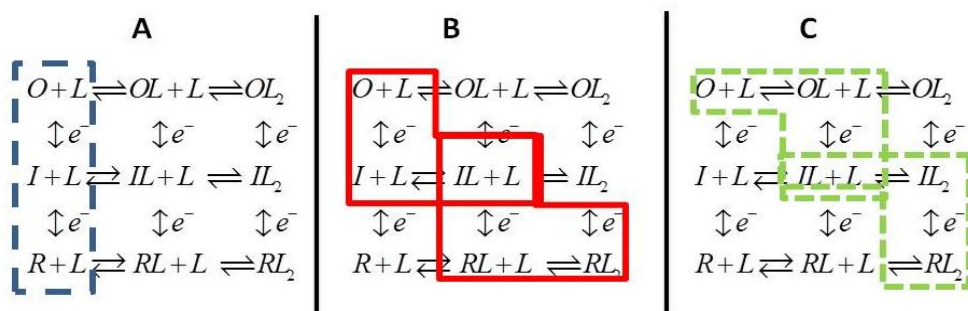


Figura 1 . Esquema de reacción cuadrado correspondiente a dos transferencias de carga y dos complejaciones. Se ha resaltado los siguientes caminos de reacción: A) mecanismo EE; B) mecanismo ECEC; C) mecanismo CECE

Con el fin de validar los modelos desarrollados, es imprescindible la caracterización experimental de sistemas electroquímicos que se adecúen a los propósitos de estas tesis. Para lograr este objetivo es necesario como el disponer de técnicas instrumentales que permitan obtener valores precisos de las constantes de velocidad del proceso. Para ello son de gran utilidad las técnicas electroquímicas, las cuales permiten analizar las respuestas de estos sistemas en términos del potencial (o

sobrepotencial). Idealmente, se busca en estas técnicas que permitan evaluar las diferentes contribuciones a la velocidad global de forma independiente llevando a cabo una discriminación cinética. En la actualidad, la técnica de referencia utilizada para estos estudios es la voltametría de barrido lineal cíclico o Voltametría Cíclica, la cual permite realizar análisis cualitativos de manera relativamente simple. No obstante, esta técnica no siempre proporciona la discriminación cinética apuntada anteriormente ya que presenta inconvenientes cuando el proceso global es complejo. Esto hace necesario en muchos casos la consideración de grandes simplificaciones en el análisis de las respuestas obtenidas, las cuales no están siempre justificadas e incluso pueden conducir a interpretaciones erróneas de los resultados [6, 11-13].

En base a la experiencia del Grupo de Investigación de Electroquímica Teórica y aplicada de la Universidad de Murcia, haremos uso de diferentes técnicas de multipulso de potencial para complementar la información correspondiente a la Voltametría Cíclica. En la Figura 2 se muestran la perturbación correspondiente a las técnicas Voltametría de Escalera y Voltametría de onda cuadrada.

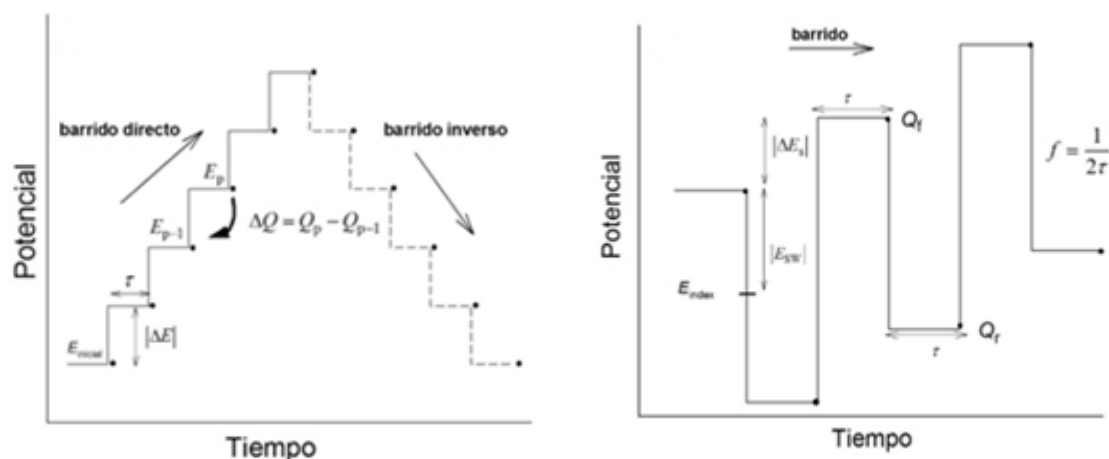


Figura 2. Izquierda, esquema de una perturbación de escalera diferencial. Derecha, esquema de una perturbación de onda cuadrada [6].

En resumen, el objetivo principal de esta tesis es estudiar en profundidad procesos de transferencia de carga entre especies confinadas, con el fin de determinar metodologías adecuadas para la obtención de parámetros cinéticos y termodinámicos, intentando siempre que sea posible obtener respuestas analíticas o aproximaciones válidas que permitan trabajar con estos sistemas de forma sencilla. Para ello se utilizará una metodología mixta combinando desarrollos teóricos, programación de las respuestas teóricas, así como verificaciones experimentales. Las principales técnicas de pulso a utilizar serán la Voltametría cíclica (CV), Voltametría y Voltaculometría de Escalera Diferencial (SCV) y Voltametría y Voltaculometría de Onda Cuadrada (SWV).

3. Objetivos previstos

1. Deducción de soluciones analíticas para la respuesta corriente-tiempo-potencial de un proceso de transferencia de carga entre especies confinadas con la presencia de no-idealidades y / o reacciones químicas acopladas. Dichas soluciones permitirán identificar las variables clave que definen la respuesta de cada sistema y se particularizarán para las

principales técnicas voltamétricas:

- a. Voltametría cíclica (CV)
 - b. Voltametría y Voltaculometría de Escalera Diferencial (SCV)
 - c. Voltametría y Voltaculometría de Onda Cuadrada (SWV).
2. Evaluación de la aplicabilidad de tratamientos teóricos aproximados en función de los parámetros característicos del sistema (cinética de la transferencia de carga, mecanismo de reacción, tipo de no-idealidad) mediante comparación con soluciones analíticas rigurosas o con simulaciones numéricas (programas propios y comerciales).
 3. Implementación de las soluciones analíticas en programas de ordenador comerciales (como Mathcad) o desarrollados en nuestro grupo en lenguaje Fortran y / o C++.
 4. Establecimiento de las técnicas electroquímicas, condiciones experimentales y métodos de análisis más adecuados para la determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos.
 5. Verificación y aplicación experimental de los resultados teóricos con el estudio de procesos químicos en superficie mediante técnicas electroquímicas. En todos los casos los resultados experimentales hallados se contrastarán con aquellos que hayan obtenido otros autores, así como con otros métodos no electroquímicos siempre que sea posible.
 6. Colaboración con grupos de investigación nacionales e internacionales.
 7. Difusión de los resultados obtenidos a través de publicaciones en revistas indexadas como en eventos de difusión científica (congresos científicos nacionales e internacionales).
 8. Formación y especialización del doctorado en electroquímica, así como en otros conocimientos auxiliares, en la medida de lo posible (técnicas de caracterización distintas de las electroquímicas, docencia, etc).

4. Plan de trabajo

La tesis se compondrá de dos grandes bloques: estudio de la influencia de no-idealidades (presencia de dispersión e interacciones intermoleculares) y de mecanismos complejos de reacción. Ambos bloques se desarrollarán de forma paralela con el fin de aprovechar las sinergias experimentales entre los mismos, así como para maximizar los recursos disponibles en cada momento.

El régimen de trabajo del doctorando es a tiempo parcial, por lo que el plan se irá definiendo progresivamente dada su duración en el tiempo. Para los tres primeros años, se plantea la publicación de resultados a finales del curso lectivo así como la asistencia a congresos de doctorandos y específicos de electroquímica.

La metodología de trabajo será semipresencial, combinando reuniones periódicas con el tutor y director con el trabajo de forma remota.

5. Metodología

La metodología a seguir para cada desarrollo será la siguiente:

1. Revisión de los antecedentes de otros autores. Contextualización del objeto de estudio.
2. Establecer las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno que describen el sistema electroquímico estudiado.
3. Resolución de los sistemas propuestos mediante métodos matemáticos analíticos o numéricos en su defecto con el fin de obtener la respuesta completa.
4. Implementación de la respuesta completa en un programa informático comercial (Mathcad) o propio.
5. Búsqueda de aproximaciones más sencillas que permitan identificar casos relevantes de estudio, considerando, entre otros los siguientes
 - a. Transferencia de carga rápida (límite Nernstiano)
 - b. Presencia de equilibrios
 - c. Respuestas estacionarias
6. Determinación y comprobación de las condiciones de validez de las aproximaciones obtenidas.
7. 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) y cinéticos.
8. Verificación y aplicación experimental de los resultados teóricos obtenidos a sistemas electroquímicos de interés, confeccionando experimentos propios o mediante colaboraciones con otros grupos de investigación.
9. Preparación de artículos de investigación y comunicaciones a congreso para la divulgación de los resultados obtenidos.

1. Bibliografía

1. S. S. Isied, Electron transfer reactions: inorganic, organometallic and biological applications, ACS, Washington, 1997.
2. J. M. Savéant, Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, Wiley, New York, 2009.
3. O. Hammerich, J. Ulstrup, Bioinorganic electrochemistry, Springer, Dordrecht, 2008.
4. K.Y Chan, C. Y. V. Li (Eds) Electrochemically Enabled Sustainability: Devices, Materials and Mechanisms for Energy Conversion, CRC Press, Boca Ratón, 2014.
5. J. Zhang (Ed) Electrochemical technologies for energy storage and conversion, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
6. A. Molina, J. Gonzalez, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer, Heidelberg, 2016
7. M. J. Honeychurch, G. A. Rechnitz, Electroanalysis 10(1998)285-293, 10(1998)453-457
8. J. J. Calvente, R. Andreu, Current Opinion in Electrochemistry 1(2017)22-26
9. A. Vallant, M. Person, E. Laviron, Electrochimica Acta 27(1982)486-493
10. J. Gonzalez, J. A. Coca, A. Molina, E. Laborda, J. A. Gomez-Gil, L. A. Rincon, ACS Catalysis 7(2017)1501-1511
11. E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, Inorganic Chemistry 53(2014)9983-10002
12. A. J. Bard, M. Stratmann, M. Fujihira, J. F. Rusling, I. Rubinstein (Eds),

Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
13. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, Wiley, New York, 2001.

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, 19 de Junio de 2017

*Director/a de la Tesis Doctoral  Fdo.: Joaquín González Sánchez	Tutor/a  Fdo.: Joaquín González Sánchez
Doctorando/a  Fdo.: José Alfonso Sequí Castellano	

* En caso de codirección deberán firmar todos los directores asignados

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