



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Análisis de la Respuesta Electroquímica
de Procesos de Transferencia de Carga
entre Especies Confinadas en Superficies Conductoras
en Presencia de Interacciones Intermoleculares

D. José Alfonso Sequí Castellano

2021

*Sé humilde,
pues estas hecho de Tierra,
sé noble,
pues estas hecho de estrellas*

Proverbio serbio

AGRADECIMIENTOS

Parece que fue ayer cuando comencé mi andadura en este proyecto. Han pasado casi 6 años, y al echar la vista atrás, soy consciente de lo que ha evolucionado mi vida, tanto en lo personal como en lo profesional, y sobretodo el crecimiento como científico que he experimentado gracias a esta aventura. Por todo ello quería agradecer en primer lugar al grupo de Electroquímica de la Universidad de Murcia por acogerme como doctorando a tiempo parcial, y por haber hecho siempre lo que ha estado en su mano para colaborar conmigo.

Esta tesis jamás se hubiera materializado de no ser por la calidad científica y humana de mi director de tesis, Joaquín. No puedo haber tenido mejor suerte al trabajar con un profesional tan completo, quien además es una magnífica persona. Quiero destacar cómo en los periodos más difíciles de estos años, en los que a la vez que desarrollaba este proyecto en mi vida sucedían cambios muy importantes, Joaquín siempre me brindó su apoyo incondicional, transmitiéndome la seguridad que necesitaba en cada momento.

Gracias a mis amigos, los que siempre estáis ahí, vosotros sabéis quienes sois. Sin vosotros Alfonso no sería la persona que es hoy.

Gracias a mi familia -abuelos, tíos y primos- por el hecho de poder contar permanentemente con su apoyo y comprensión. Siempre habéis sabido ayudarme a tomar las decisiones adecuadas en los momentos precisos, siendo mis referentes y sirviéndome de brújula en este camino, y en la trayectoria previa que me condujo a él. Yo no estaría aquí si en mi vida no me hubieran acompañado y me acompañaran personas como mi abuelo Pepe, mi primer maestro; mi abuelo Luis, probablemente la mejor persona que he conocido; mi tía Nina, mi referente *actitudinal*... todos vosotros, toda mi familia, habéis desempeñado y desempeñáis un papel fundamental en mi vida, por todo ello, gracias.

Pero sin duda si escribo estas líneas es gracias al amor y a la educación en el trabajo y el esfuerzo que me dieron mis padres.

Gracias a mi padre, quien desde el amor siempre me ha apoyado en todos los proyectos en los que me he embarcado.

Gracias a mi madre, quien además de darme su amor incondicional plantó la semilla de la ambición educativa y la regó con el ejemplo.

Cynthia, no existen palabras para transmitir lo que siento al pensar en ti, mi mujer y compañera en este viaje que es la vida. Sin ti este proyecto jamás hubiera existido, ni yo, tampoco.

PUBLICACIONES

Los capítulos de esta Tesis están basados en las siguientes publicaciones:

Capítulos II y III

J. Gonzalez, J.A. Sequí, Kinetic Implications of the Presence of Intermolecular Interactions in the Response of Binary Self-Assembled Electroactive Monolayers, ACS Omega. 3 (2018) 1276–1292. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01995>

Capítulo IV

J. Gonzalez, J.A. Sequí, Square Wave Voltcoulometry Analysis of the Influence of the Electrostatic Environment on the Electrochemical Functionality of Redox Monolayers, ChemElectroChem. 6 (2019) 2290–2301. <https://doi.org/10.1002/celc.201900352>

J. Gonzalez, J.A. Sequí, Influence of intermolecular interactions in the redox kinetics performance of surface confined probes by Square Wave Voltammetry, J. Electroanal. Chem. 854 (2019) 113549. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113549>

Capítulo V

J. Gonzalez, J.A. Sequí-Castellano, Electrochemical determination of kinetic parameters of surface confined redox probes in presence of intermolecular interactions by means of Cyclic Voltammetry. Application to TEMPO monolayers in gold and platinum electrodes, Electrochim. Acta. 365 (2021) 137331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137331>

Capítulo VI

J. González, J.A. Sequí, Analysis of the Electrochemical Response of Surface-confined Bidirectional Molecular Electrocatalysts in the Presence of Intermolecular Interactions, ChemCatChem. (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001599>

ÍNDICE

Capítulo I - Introducción	1
1. Monocapas electroactivas como sistemas 2D funcionales	1
2. Objetivos	9
Capítulo II - Modelo teórico	11
1. Especies inmovilizadas. Isotermas de adsorción	11
1.1. Isoterma de Langmuir	12
1.2. Isoterma de Frumkin	13
1.3. Otras isotermas	14
2. Procesos de transferencia de carga en superficie. Expresión de la corriente.....	15
2.1. Comportamiento ideal	16
2.2. Comportamiento no ideal: modelo de Laviron-tokuda <i>Fully Randomized</i> (LT-FR).....	20
2.3. Comportamiento no ideal: modelo Simplificado de Laviron-Tokuda <i>Fully Randomized</i> (S-LT-FR)	25
2.3.I Casos Límite	26
2.3.I.A Interacciones homogéneas.....	26
2.3.I.B Ausencia de coadsorbato electroquímicamente inactivo	26
2.3.I.C Expresiones de la corriente correspondientes a grandes sobrepotenciales	26
Capítulo III - Cronoamperometría	29
1. Introducción.....	29
2. Resultados teóricos: Cronoamperometría multipulso.....	31
2.1. Análisis cronoamperométrico y cronocoulométrico para un potencial constante.....	33
2.2. Análisis cronoamperométrico y cronocoulométrico para una escalera de potencial	42

2.3. Curvas de Chidsey-Tafel	46
3. Resultados experimentales	52
3.1. Análisis de los resultados experimentales	52
4. Conclusiones	71
5. Apéndice.....	72
5.1. Influencia de la corriente de doble capa en la respuesta cronoamperométrica sin interacciones intermoleculares.....	72
Capítulo IV - Onda Cuadrada	77
1. Introducción.....	77
2. Resultados teóricos.....	81
2.1. Voltaculometría de Onda Cuadrada (SWVC) en presencia de interacciones intermoleculares	81
2.2. Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) en presencia de interacciones intermoleculares	87
2.2.I Determinación de la constante de transferencia de carga: máximo cuasi-reversible (QRM)	94
2.2.II Diferencias entre los formalismos cinéticos Butler-Volmer (BV) y Marcus-Hush (MH)	99
2.3. Protocolo para la determinación de parámetros cinéticos y de interacción mediante el uso de SWVC y SWV	104
3. Resultados experimentales	108
3.1. Determinación de parámetros termodinámicos y de interacción en condiciones Nernstianas para diferentes medios electrolíticos haciendo uso de la técnica SWV	108
3.1.I Carga no faradaica y corrección de la línea base	109
3.1.II Diferencias entre medios electrolíticos (EtOH y PC)	114
3.1.III Comparación de las técnicas SWVC y Voltametría Cíclica.....	117
3.1.IV Efecto del entorno electrostático y la formación de pares iónicos en la presencia de interacciones intermoleculares.....	120

4. Determinación de parámetros cinéticos y de interacción en condiciones no Nernstianas.....	125
5. Conclusiones	132
Capítulo V - Voltametría Cíclica.....	135
1. Introducción.....	135
2. Voltametría Cíclica.....	136
3. Resultados teóricos.....	138
3.1. Efecto de los parámetros de interacción en la RESPUESTA CV	138
3.2. Efecto de los parámetros de interacción en los parámetros de pico CV	143
3.3. Procedimiento para obtener los parámetros cinéticos y de interacción	161
4. Resultados experimentales	163
4.1. Obtención de los parámetros cinéticos y de interacción de las curvas CV ...	163
5. Conclusiones	180
6. Apéndice.....	182
6.1. Análisis cronoamperométrico y cronocoulométrico de las corrientes y cargas no faradaicas. Resistencia descompensada.....	182
Capítulo VI - Otros esquemas	187
1. Introducción.....	187
2. Modelo teórico	189
2.1. Ausencia de interacciones intermoleculares.....	191
2.1.I Condiciones estacionarias	192
2.2. Presencia de interacciones intermoleculares	194
2.2.I Condiciones estacionarias	194
3. Resultados	197
3.1. Resultados teóricos.....	197
3.2. Resultados experimentales	208
4. Conclusiones	216
5. Apéndice.....	217

5.1. Deducción de la expresión analítica de la anchura de la región entre corrientes límite.....	217
--	-----

Capítulo VII - Experimental 219

1. Reactivos y productos químicos.....	219
2. Electroquímica.....	219
3. Preparación de las monocapas binarias de ferroceno en electrodos de oro y platino.....	221

Capítulo VIII - Conclusiones..... 223

Bibliografía 227

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

1. MONOCAPAS ELECTROACTIVAS COMO SISTEMAS 2D FUNCIONALES

La presente memoria está dedicada al estudio electroquímico de procesos de transferencia de carga entre especies electroactivas confinadas en una superficie conductora formando estructuras bidimensionales llamadas monocapas electroactivas. Las especies moleculares que forman la monocapa se encuentran unidas a la interfase mediante enlaces covalentes o bien mediante interacciones no covalentes (como pueden ser interacciones coulómbicas o de Van der Waals), cambiando la estructura y funcionalidad de dichas interfases ya que introducen nuevas propiedades. Esta nueva funcionalidad está relacionada tanto con la disposición o estructura bidimensional de la monocapa como con la naturaleza química de la especie o especies inmovilizadas.

El interés y las aplicaciones de sistemas moleculares confinados en superficies conductoras, y de las monocapas electroactivas en particular, ha crecido de forma notoria en los últimos años. Entre el número de aplicaciones de estos sistemas pueden ser citados el diseño de nuevas plataformas y bio-plataformas electrocatalíticas para el desarrollo de nuevos sensores y biosensores electroquímicos [1–3], aplicaciones en electrónica orgánica y molecular [4–6], así como en sistemas de almacenamiento de energía [7,8], entre otras muchas, junto con la posibilidad de explorar en detalle aspectos fundamentales de los procesos de transferencia de carga así como de la reactividad química y electroquímica en interfases electrificadas [9,10].

Estos sistemas son tremendamente versátiles ya que se pueden formar en diferentes interfases tanto bi como tridimensionales (como es el caso de sustratos porosos), y las especies moleculares inmovilizadas pueden contener una gran variedad de grupos funcionales. Existe en la actualidad un gran número de interfases conductoras o semiconductoras sobre las cuales es posible inmovilizar de forma covalente o no covalente una amplia variedad de “sondas” electroquímicas, esto es, especies moleculares susceptibles de tener actividad electroquímica. Los procedimientos para llevar a cabo esta inmovilización dependen de la naturaleza de la especie molecular considerada y del tipo de sustrato. Si hablamos de uniones covalentes sobre sustratos metálicos, la vía más simple para confinar especies es el auto-ensamblado de las mismas, poniendo en contacto la superficie metálica, típicamente oro o platino, con una disolución de la especie a inmovilizar que suele contener un grupo tiol terminal (véase la Figura I.1). Los complejos más utilizados son alcanotioles funcionalizados de longitud de cadena variable, por ejemplo con grupos ferroceno [11,12]. En el caso de sustratos de carbono

(Carbono Vítreo, Grafito orientado, Diamante dopado con Boro), existen varios procedimientos, como la reducción de sales de diazonio o la oxidación de grupos amino en moléculas electroactivas [11–13]. En el caso de uniones no covalentes, más usuales en el caso de biomoléculas, éstas se pueden llevar a cabo bien utilizando interacciones de tipo coulombico o de tipo van der Waals [11,14–16]. También es posible combinar diferentes metodologías sintéticas como, por ejemplo, las basadas en reacciones con complejos de cobre (“*click chemistry*”) [17] o bien utilizar reactivos de Grignard [18]. En todos los casos, la forma de inmovilización va a condicionar la actividad electroquímica de la sonda utilizada y, en consecuencia, su funcionalidad, ya que aquella influye en la estructura resultante de la monocapa.

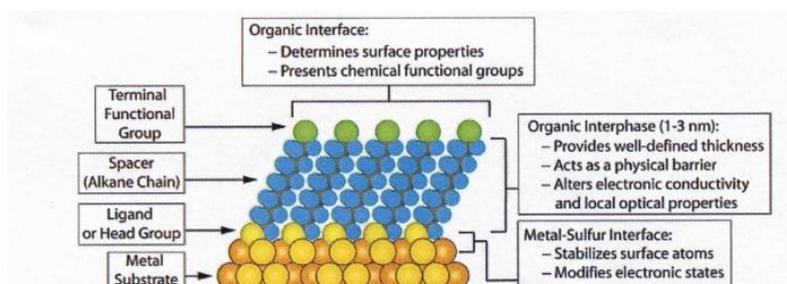


Figura I.1: Diagrama esquemático de una monocapa autoensamblada de alcanotioles funcionalizados sobre una superficie de oro (fuente, [19]).

Aunque la presente memoria se centra en el estudio de respuestas electroquímicas obtenidas a partir de técnicas electroquímicas convencionales tales como la Voltametría Cíclica o la Voltametría de onda Cuadrada, este tipo de técnicas no suelen proporcionar información estructural sobre cómo se encuentran las especies confinadas ni permiten obtener de forma directa información sobre si existen cambios estructurales a lo largo del proceso de transferencia de carga. Para disponer de este tipo de evidencias experimentales es necesaria la utilización de técnicas complementarias a las electroquímicas como es el caso de las técnicas microscópicas de resolución micro y nanométrica (Microscopías de fuerza atómica, túnel y electroquímica de barrido) [20–22], y técnicas espectroscópicas como la espectroscopía de infrarrojo con reflexión total atenuada (ATR), y la de resonancia de plasmón superficial [23,24], las cuales permiten llevar a cabo medidas in situ en la celda electroquímica y combinar así información electroquímica y estructural.

Como se ha comentado, la funcionalidad electroquímica de la monocapa se va a ver afectada de manera importante por el entorno electrostático en el que se encuentran los grupos funcionales electroactivos, y dicho entorno está determinado por la estructura bi- o tri-dimensional de la interfase en la que están confinados. Esta situación difiere del comportamiento de especies electroactivas en disolución, las cuales se encuentran solvatadas por el disolvente de forma “homogénea”. Para este tipo de especies, si la transferencia de carga

tiene lugar en una capa de disolución próxima a la interfase (como sucede en el caso de procesos de “esfera externa”), los factores estructurales de dicha interfase no son tan decisivos [25].

Desde el punto de vista electroquímico, para entender cómo afecta el entorno a la funcionalidad electroquímica de una monocapa es conveniente llevar a cabo una modelización rigurosa del proceso de transferencia de carga y, para lograr este fin, se ha de ir más allá de una visión “ideal” del mismo, lo que se denominan condiciones Langmuir, en las cuales se asume que: todos los “sitios” superficiales a los que se encuentra unida la especie electroactiva son equivalentes; que las especies oxidada y reducida ocupan el mismo área superficial y que están uniformemente solvatados; que el potencial eléctrico local en el sitio de reacción es independiente de la extensión del proceso de transferencia de carga; y por último, que no existen interacciones intermoleculares entre adsorbatos [26–30]. Estas condiciones permiten establecer una relación simple entre el potencial electroquímico y la cantidad de especie adsorbida que da lugar, para cinéticas de transferencia de carga rápida, a una relación tipo Nernst, mientras que, en condiciones de cinéticas lentas para la transferencia de carga, se puede describir el proceso con una ecuación análoga a la utilizada para especies en disolución cambiando concentraciones por excesos superficiales [27,28].

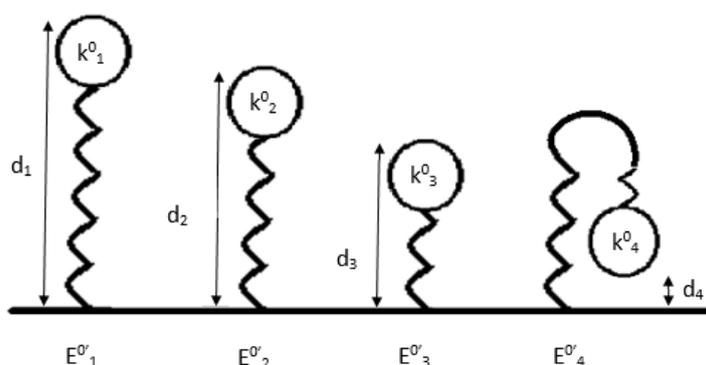


Figura I.2: Esquema de las posibles situaciones de una molécula confinada en la que el centro electroactivo se localiza a diferentes distancias de la superficie del electrodo, dando lugar a una dispersión cinética y/o termodinámica.

Existen en la bibliografía un gran número de resultados experimentales que indican, de forma general, que el comportamiento cuantitativo de las especies confinadas estudiadas no se describe correctamente con el enfoque ideal arriba mencionado, apareciendo una serie de desviaciones en las respuestas electroquímicas que se clasifican como “no-idealidades” [26,28–30]. Estas desviaciones están relacionadas con el incumplimiento de algunas de las restricciones que se imponen en el modelo ideal. Así por ejemplo, la posibilidad de que existan diferentes “sitios” de adsorción da lugar a la aparición de diferentes entornos energéticos de las sondas redox confinadas, lo que va a influir tanto en su potencial formal como en la cinética de los

procesos de transferencia de carga de éstas (es decir, sobre su funcionalidad electroquímica), efecto éste que ha denominado “dispersión” (la cual puede ser termodinámica y/o cinética), y que da lugar a un ensanchamiento de las respuestas obtenidas, las cuales reflejan el promedio de comportamientos que están teniendo lugar en la monocapa [31–33] (véase la Figura I.2). En este caso, la respuesta corriente observada se corresponde con un promedio de valores obtenidos para los diferentes potenciales formales (E^0) y constantes de transferencia aparentes (k^0) de acuerdo con la siguiente expresión [34]:

$$\bar{I} = \iint_{E^0, k^0} p(E^0, k^0) I_{E^0, k^0}(E) dE^0 dk^0 \quad (\text{I.1})$$

siendo $p(E^0, k^0)$ la función de distribución correspondiente.

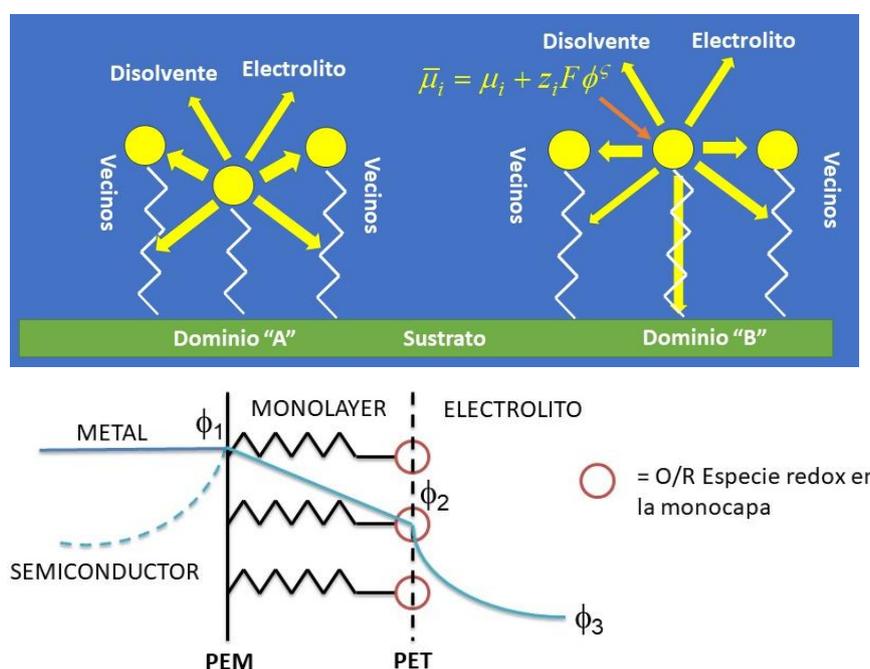


Figura I.3: Parte superior, esquema de las posibles interacciones intermoleculares de una sonda redox confinada en un sustrato conductor cuando existen dos dominios estructural y funcionalmente diferentes (dominios A y B). Parte inferior, esquema que representa la distribución de potencial interfacial en un sistema electrodo conductor / semiconductor-monocapa desde el interior del electrodo hasta el seno de la disolución (ϕ_3) a través de las interfases metal/semiconductor-monocapa (ϕ_1) y monocapa-disolución (ϕ_2).

Además, se ha de tener en cuenta la influencia del potencial local que “siente” la especie electroactiva confinada está condicionado por el entorno a través de la distribución de potencial interfacial, cuyo papel es difícil de conocer de forma apriorística en este tipo de sistemas, ya que el potencial eléctrico puede presentar perfiles complejos debido a las diferentes interfases presentes (metal-monocapa, semiconductor-monocapa, monocapa-disolución), o bien por la presencia de campos eléctricos locales como los que surgen en interfases semiconductoras a partir del espacio de carga dentro del semiconductor (Figura I.3, parte inferior y [10,35–37]). Estas influencias locales pueden ser decisivas en la evolución del proceso de transferencia de

carga por lo que se puede considerar a estos campos eléctricos localizados incluso como “agentes catalíticos” locales (y, de hecho, ya ha aparecido en la bibliografía el término “catálisis electrostática” para describir algunos de estos efectos, véase como ejemplo las referencias [38,39]).

En esta memoria se analizarán los efectos sobre la respuesta electroquímica ligados a la presencia de interacciones intermoleculares entre las especies adsorbidas, las cuales pueden afectar a la energía de Gibbs del proceso de transferencia de carga disminuyendo o aumentando la barrera energética del estado de transición. Dichas interacciones intermoleculares aparecen cuando se da una solvatación no homogénea de los centros redox, un apantallamiento ineficaz de las repulsiones coulómbicas o bien existen interacciones tipo $\pi-\pi$, véase la Figura I.3, parte superior, y [26,30,40,41]). La incorporación de estas interacciones a los modelos de transferencia de carga puede hacerse mediante consideraciones termodinámicas (haciendo uso de la isoterma de Frumkin [42–46]), estadísticas (considerando modelos de gas de red, [47,48]), o bien de tipo estocástico. La incorporación de la presencia de interacciones intermoleculares complica la modelización de estos procesos al tener que introducir en las expresiones que determinan la relación corriente-potencial los coeficientes de actividad de todas las especies implicadas, o bien se ha de plantear la dinámica de estos sistemas en base a ecuaciones que cuantifiquen la evolución temporal de las probabilidades de los diferentes estados, como en el caso del algoritmo de simulación estocástica de Gillespie [34,49].

Se considerará un enfoque fenomenológico para abordar las influencias arriba mencionadas. Para ello, se utilizará la isoterma de adsorción de Frumkin, la cual permite introducir una serie de parámetros de interacción entre las especies confinadas, y a partir de los mismos, se podrá cuantificar el grado de distorsión de la respuesta que puede llegar a ser realmente importante (véase como ejemplo la Figura I.4).

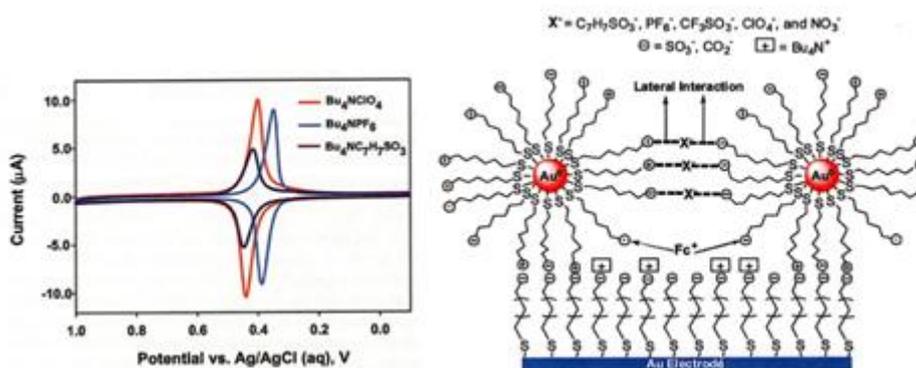


Figura I.4: Respuesta voltamétrica (izquierda) y esquema de la estructura de una capa (derecha) de nanopartículas de oro recubiertas con tioles funcionalizados (fuente, [50]).

La comprensión de cómo estas influencias afectan a la acción redox de la especie confinada puede dar lugar a una mejora en el diseño de este tipo de sistemas con el fin de

optimizar la eficiencia de los procesos que tienen lugar. Para ello, es necesario el desarrollo de métodos de cuantificación de los parámetros de interacción y de los parámetros cinéticos de la transferencia de carga con el fin de discernir qué factor o factores son más relevantes a la hora de plantear una adecuada modelización. Por ello, se analizará cómo se puede llevar a cabo la cuantificación de estos efectos mediante el uso de diferentes técnicas electroquímicas de multipulso de potencial y de barrido de potencial, las cuales son las más frecuentemente utilizadas en la caracterización electroquímica de este tipo de sistemas.

Otro punto a tener en cuenta en relación a sistemas de transferencia de carga confinados es el mecanístico ya que, además de dicha transferencia, pueden tener lugar otros procesos anteriores o posteriores a la misma que pueden condicionar la velocidad global del proceso. Aunque la naturaleza de estos procesos laterales puede ser muy variada (incluyendo cambios conformacionales, reorganización de la especie electroactiva, etapas químicas de complejación o protonación, entre otras), en general pueden ser modelizadas bien como procesos “químicos” o “electroquímicos” acoplados a la transferencia de carga, con sus respectivas constantes de velocidad (que serán independientes del potencial en el primer caso y función del mismo en el segundo). En la Tabla I.1 se muestran algunos de los procesos más habituales de este tipo de sistemas.

En esta memoria se va a considerar el proceso en el que el par electroactivo O_{ad}/R_{ad} se encuentra inmovilizado y cataliza la conversión de la especie C en disolución, tal y como se muestra en el primer esquema de la Tabla I.1. En dicho esquema k_{red} y k_{ox} son las constantes de velocidad de la etapa de transferencia de carga. Si consideramos que las especies C y D se encuentran presentes en exceso en la disolución (o bien sus concentraciones en la superficie del electrodo son constantes) puede considerarse a la reacción química como de pseudo-primer orden, pudiendo definirse unas constantes de pseudo-primer orden $k_1 = k'_1 C_C^*$ and $k_2 = k'_2 C_D^*$. En caso contrario, la etapa química es de segundo orden.

Este tipo de procesos es de gran relevancia en un gran número de procesos químicos y bioquímicos como, por ejemplo, procesos electroquímicos enzimáticos o reacciones relacionadas con la generación y almacenamiento de energía eléctrica, entre otras [14,51–54]. Para lograr que estos procesos tengan lugar con un coste energético mínimo es muy frecuente la utilización de electrocatalizadores, que pueden ser de naturaleza molecular o bien de diferentes materiales [55]. En el primer caso, la electrocatálisis se basa en la utilización de especies moleculares o de biomoléculas que son electroquímicamente activadas, las cuales presentan diferentes “sitios” activos capaces de oxidar o reducir un determinado analito a través de procesos de transferencia de carga en diferentes etapas.

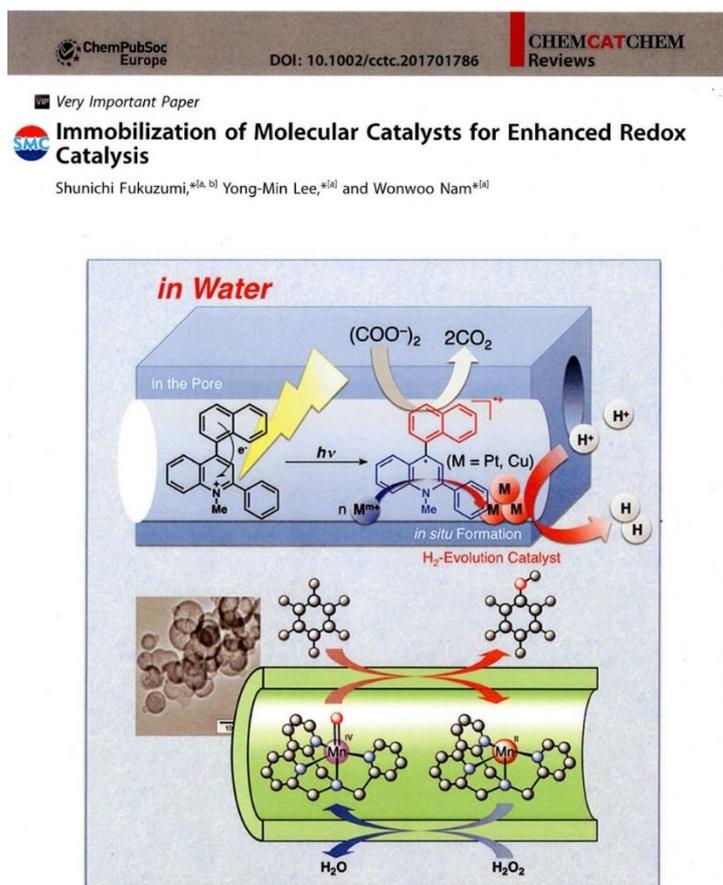


Figura I.5: Ejemplos de electrocatalizadores moleculares inmovilizados para reacciones de reducción de protones o de reducción de peróxido de hidrógeno (fuente, [11]).

Las especies electrocatalíticas pueden actuar tanto en disolución como confinados en una determinada interfase. La inmovilización de estos electrocatalizadores sobre una superficie conductora presenta numerosas ventajas tales como la reducción o eliminación de las limitaciones derivadas del transporte de masa del electrocatalizador, así como el hecho de que no es necesaria la separación física del electrocatalizador de los productos de la reacción, lo que permite reducir costes en el proceso y aumentar el tiempo de vida de los catalizadores. Además, la solubilidad de éstos no es un problema al encontrarse inmovilizados. Como ejemplos de algunos de estos procesos véase la Figura I.5. No obstante, es importante resaltar que la forma en la que los catalizadores moleculares se encuentran confinados en la interfase va a influir en su actividad, selectividad y estabilidad.

Tabla I.1: Esquemas de reacción y ejemplos relativos a especies electroactivas confinadas en la superficie de un electrodo.

Mecanismo	Esquema	Ejemplos
EC'	$O_{ad} + e^- \xrightleftharpoons[k_{ox}]{k_{red}} R_{ad}$ $R_{ad} + C_{sol} \xrightleftharpoons[k_2']{k_1'} O_{ad} + D_{sol}$	Enzimas hidrogenasas [56], sensores y biosensores electroquímicos [15]
EEC'		Polioxometalatos [57] Porfirinas metálicas [58]
CE	$B_{ad} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C_{ad} + e^- \xrightleftharpoons[k_{ox}]{k_{red}} D_{ad}$	Gating [59] Sistemas de respuesta electroquímica [60] Aptasensores electroquímicos [61]
EC	$C_{ad} + e^- \xrightleftharpoons[k_{ox}]{k_{red}} D_{ad} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} E_{ad}$	Procesos de asociación iónica [62] Inhibición de catalizadores [63]
MM	$E_{ads} + S_{sol} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1'} ES_{ads} + e^- \xrightleftharpoons[k_{ox}]{k_{red}} E_{ads} + P_{sol}$	Procesos enzimáticos con biomoléculas y especies biomiméticas [47]

El estudio de estas reacciones con diferentes técnicas electroquímicas de multipulso de potencial (Voltametría de Escalera y Cíclica, Voltametría de Onda Cuadrada y Voltaculometría de Onda Cuadrada) ha sido llevado a cabo previamente [48,64,65]. A partir de dicho análisis se ha caracterizado el proceso electrocatalítico considerado de primer orden. En el caso más frecuente en el cual el valor de la constante catalítica es elevado, se han obtenido expresiones simples para las respuestas corriente/potencial (I/E) y carga/potencial (Q/E) poniendo de manifiesto que, mientras que las curvas I/E muestran una característica forma sigmoideal independiente de la velocidad de barrido e indicativa de su naturaleza estacionaria, las curvas Q/E no alcanzan nunca dicho carácter estacionario siendo en consecuencia fuertemente dependientes de la velocidad de barrido. De las curvas Q/E puede obtenerse fácilmente la constante catalítica mediante una regresión lineal de la zona catódica (en el caso de una reducción).

Un caso de especial interés que no ha sido abordado desde el punto de vista de una modelización rigurosa es el de los llamados catalizadores “bidireccionales”, esto es, aquellos capaces de catalizar una reacción en ambos sentidos [66]. En esta memoria se abordará el análisis de la respuesta de este tipo de catalizadores considerando la posible presencia de interacciones intermoleculares y su influencia en el rendimiento de la catálisis.

2. OBJETIVOS

Una vez introducido el objeto de estudio de la presente Tesis, los objetivos de la misma son los siguientes:

El objetivo general de la presente memoria es el análisis cuantitativo de los efectos sobre las respuestas electroquímicas de monocapas de la presencia de interacciones intermoleculares, tanto en procesos de transferencia de carga simple como en procesos electrocatalíticos. Se van a considerar a continuación los siguientes sub-objetivos a partir del objetivo general:

1. Se va a plantear un modelo general para el análisis de la respuesta corriente-tiempo-potencial de procesos de transferencia de carga entre especies electroactivas inmovilizadas en la superficie de un electrodo, considerando la presencia de interacciones intermoleculares. Dicha consideración se hará de forma fenomenológica a partir de una isoterma de adsorción tipo Frumkin, incluyendo de forma explícita los coeficientes de interacción entre las especies adsorbidas en la expresión de la relación corriente-tiempo-potencial.

2. Se va a aplicar la expresión obtenida para la respuesta corriente-tiempo-potencial y carga-tiempo-potencial a la cuantificación de las influencias en dichas respuestas derivadas de la presencia de interacciones intermoleculares. Se analizarán los efectos de los diferentes coeficientes de interacción en condiciones Nernstianas (transferencia de carga rápida) como en condiciones no Nernstianas (transferencia de carga lenta). En este último caso se compararán los resultados obtenidos con dos formalismos cinéticos diferentes, los debidos a Butler-Volmer y Marcus-Hush.

3. En el caso de la respuesta corriente-tiempo, se analizarán los transitorios cronoamperométricos así como las llamadas curvas de Chidsey-Tafel, con el fin de proponer una estrategia para la obtención de los parámetros cinéticos de la transferencia de carga así como los parámetros de interacción.

4. En el caso de la respuesta corriente-potencial y carga-potencial, se considerarán técnicas de multipulso de potencial como es el caso de la Voltametría y Voltaculometría de onda cuadrada. Para estas técnicas se discutirán las desviaciones con respecto a las respuestas ideales de las mismas debidas a la presencia de interacciones. Se propondrán protocolos de determinación fiable de los parámetros del proceso.

5. Se llevará a cabo un estudio de las desviaciones de la idealidad en el caso de la respuesta corriente-potencial en la técnica Voltametría Cíclica, la cual es actualmente la más utilizada para el análisis de sistemas electroactivos confinados. Se estudiará la influencia combinada de la cinética de la transferencia de carga y de la presencia de interacciones en

los parámetros de pico voltamétricos tales como el potencial de pico, la altura de pico y la semianchura de pico, y se propondrán protocolos de determinación de los mismos.

6. Se analizará la respuesta experimental de diferentes monocapas electroactivas en las técnicas electroquímicas antes mencionadas con el fin de detectar la presencia de interacciones y cuantificar sus efectos. Los sistemas escogidos son dos: monocapas binarias de dos alquiltioles, el ferrocenilundecanotiol y el decanotiol, en varias proporciones; y monocapas del radical permanente 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-ilo)oxylo, más conocido como TEMPO. Los sustratos conductores elegidos serán oro y platino policristalinos.

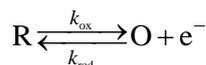
7. Se analizará la influencia sobre la respuesta experimental, y en particular sobre la intensidad y naturaleza de las interacciones intermoleculares, de diferentes variables tales como el grado de recubrimiento superficial de la especie electroactiva, la naturaleza del medio y la escala de tiempo de la técnica elegida, así como el tipo de perturbación potencial-tiempo utilizado.

8. Se analizará la respuesta electroquímica de un proceso de transferencia de carga acoplado a una etapa química de regeneración, el llamado mecanismo EC' reversible, en el que la especie electroactiva tiene un comportamiento "bidireccional", esto es, puede catalizar la etapa química en ambas direcciones. Se tendrá en cuenta la presencia de interacciones intermoleculares y se discutirá la influencia de las mismas sobre la eficiencia de conversión de la especie electrocatalítica.

9. Se analizará la respuesta electrocatalítica del proceso de oxidación de una sonda ferroceno dentro de una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol / decanotiol en presencia del par redox ferrocianuro / ferricianuro potásico, con el fin de obtener, haciendo uso del formalismo teórico desarrollado, los valores de los parámetros químicos, electroquímicos y de interacción del proceso.

CAPÍTULO II - MODELO TEÓRICO

En este capítulo se desarrollará el modelo teórico utilizado para la deducción de la respuesta corriente-potencial del par redox adsorbido O/R, en la presencia de un coadsorbato P, el cual es inactivo desde el punto de vista electroquímico. Se considera el siguiente proceso de transferencia de carga para las especies confinadas:



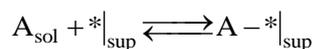
Esquema II.1: proceso de transferencia de carga considerado.

donde k_{ox} y k_{red} son las constantes de transferencia de carga del proceso electroquímico de oxidación y reducción respectivamente.

1. ESPECIES INMOVILIZADAS. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Debido a que el proceso de transferencia de carga tiene lugar entre especies adsorbidas, es conveniente definir la relación cuantitativa que se establece entre la cantidad de dichas especies en la disolución y en la superficie del electrodo. Esta relación se corresponde con las llamadas isotermas de adsorción, las cuales son relaciones fenomenológicas obtenidas a partir de una serie de supuestos iniciales [27]. En el caso de procesos de transferencia de carga, se han considerado habitualmente las isotermas de Langmuir y Frumkin, existiendo otras más complejas como las de Temkin, entre otras [27,67]. Se revisarán brevemente las condiciones de aplicabilidad de las isotermas mencionadas con el fin de definir el rango de validez de las mismas, así como aquellos parámetros que serán necesarios para establecer una expresión que relacione la corriente con el potencial.

En todos los casos se considerará el siguiente proceso:



Esquema II.2: proceso de adsorción considerado.

siendo A_{sol} una especie presente en la disolución y $*|_{\text{sup}}$ un “sitio” superficial en el cual se puede producir la adsorción de la especie A. En lo que sigue no se entrará a considerar la naturaleza de la unión $\text{A} - *|_{\text{sup}}$.

1.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Los supuestos para dicha isoterma son los siguientes:

- a) Todos los sitios de adsorción en la interfase $^*|_{\text{sup}}$ (en este caso, situados en la superficie del electrodo), son equivalentes.
- b) Las formas oxidada y reducida de la especie adsorbida ocupan la misma área en la superficie del electrodo.
- c) Dichas formas oxidada y reducida están solvatadas de forma uniforme.
- d) El potencial local en el lugar en el que se produce la reacción es independiente de la extensión de la transferencia de carga global.
- e) No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas [27,28,30].

En este caso, la relación entre la concentración superficial de la especie i ($i=O; R$) y el recubrimiento superficial de la misma viene dado por [27,68]:

$$\left. \begin{aligned} b_O c_O^s &= \frac{\theta_O}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \\ b_R c_R^s &= \frac{\theta_R}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.1})$$

En esta expresión, c_O^s y c_R^s son las "concentraciones superficiales" de las especies O y R, b_O y b_R son coeficientes de adsorción, $\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_M$, con $i=O, R$ y P, siendo Γ_i el exceso superficial de la especie i (en mol cm^{-2}) y Γ_M el exceso máximo permitido por la interfase. En general, los coeficientes de adsorción son función del potencial aplicado [27,68].

En el límite de recubrimientos bajos (i. e., para valores de $\theta_i \ll 1$), la isoterma de Langmuir se reduce a la isoterma de Henry, que establece una relación de proporcionalidad entre concentraciones superficiales y recubrimientos ($b_i c_i^s = \theta_i$).

1.2. ISOTERMA DE FRUMKIN

Los supuestos de validez de esta isoterma son los siguientes:

- Todos los sitios de adsorción en la interfase $^*|_{\text{sup}}$ (en este caso, situados en la superficie del electrodo), son equivalentes.
- Existen interacciones debido a fuerzas entre moléculas.
- Dichas interacciones dan lugar a que el potencial local en el lugar en el que se produce la reacción es función del grado de extensión de la transferencia de carga global.

En este caso la relación entre la concentración superficial de las especies electroactivas O y R, y el recubrimiento superficial toma las siguientes expresiones [44]:

$$\left. \begin{aligned} b_{\text{O}}c_{\text{O}}^{\text{s}} &= \frac{\theta_{\text{O}}}{1-\theta_{\text{O}}-\theta_{\text{R}}-\theta_{\text{P}}} \exp(-2a_{\text{OO}}\theta_{\text{O}}-2a_{\text{OR}}\theta_{\text{R}}) \\ b_{\text{R}}c_{\text{R}}^{\text{s}} &= \frac{\theta_{\text{R}}}{1-\theta_{\text{O}}-\theta_{\text{R}}-\theta_{\text{P}}} \exp(-2a_{\text{RR}}\theta_{\text{R}}-2a_{\text{OR}}\theta_{\text{O}}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2})$$

a_{OO} , a_{RR} y a_{OR} son coeficientes de interacción entre las moléculas de O, de R y de O con R, respectivamente. El signo de estos coeficientes depende de la naturaleza de la interacción, siendo positivos para una atracción y negativos para una repulsión, pudiendo ser función del potencial.

1.3. OTRAS ISOTERMAS

Se han propuesto un gran número de isothermas que incluyen diferentes supuestos a los discutidos en los apartados anteriores con el fin de describir situaciones más complejas. Se mencionará brevemente la isoterma de Temkin como ejemplo de isoterma que considera la posibilidad de interfases no homogéneas.

Los supuestos para dicha isoterma son los siguientes:

- a) Los sitios de adsorción en la interfase $^*|_{\text{sup}}$ pueden ser diferentes debido a la existencia de no-homogeneidades. Los sitios más favorables se ocupan en primer lugar.
- b) La energía de adsorción varía linealmente con el recubrimiento.
- c) No se consideran interacciones entre adsorbatos, esto es, las moléculas adsorbidas en sitios equivalentes pueden describirse con la isoterma de Langmuir.

Para la adsorción de una única especie la isoterma de Temkin toma la forma:

$$bc^s = \frac{e^{f\theta} - 1}{1 - e^{-f(1-\theta)}} \quad (\text{II.3})$$

Siendo f una constante [27,67]. Se han propuesto otras isothermas que incluyen la posibilidad de sitios de adsorción diferentes y presencia de interacciones (véase por ejemplo [27]).

2. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN SUPERFICIE. EXPRESIÓN DE LA CORRIENTE

A continuación se describen los diferentes enfoques utilizados para obtener la relación corriente-potencial del proceso del Esquema II.1 en ausencia (comportamiento ideal) y en presencia (comportamiento no ideal) de interacciones intermoleculares, cuando se considera la aplicación de potencial constante E , o de una secuencia de n potenciales constantes E_1, E_2, \dots, E_n al electrodo. En ambos casos, la corriente correspondiente al proceso del Esquema II.1 para cualquier potencial se puede escribir como [27,69,70]

$$\frac{I}{Q_F} = -\frac{1}{\theta_E} \frac{d\theta_R}{dt} = -\frac{df_R}{dt} \quad (\text{II.4})$$

donde

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_E} \\ \theta_i &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} \end{aligned} \right\} i=O, R \quad (\text{II.5})$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_E &= \Gamma_O + \Gamma_R \\ \theta_E &= \frac{\Gamma_E}{\Gamma_M} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.6})$$

$$Q_F = FA\Gamma_E \quad (\text{II.7})$$

Γ_i (mol cm^{-2}) es el exceso superficial de la especie i ($i=O, R$), Γ_M es el exceso superficial de saturación y Γ_E el exceso máximo de especies electroactivas. Si se supone que O y R tienen el mismo exceso superficial máximo, y que Γ_M permanece constante durante el experimento, se puede definir, de acuerdo con las ecuaciones (II.5) y (II.6), el recubrimiento superficial de las especies O y R en función de Γ_M o Γ_E ,

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} = \frac{\Gamma_E}{\Gamma_E} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} = \frac{\Gamma_E}{\Gamma_M} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_E} = \theta_E f_i \quad i=O, R \quad (\text{II.8})$$

Las expresiones del recubrimiento superficial en función del número total de sitios de la superficie (θ_i), o bien en función del número de sitios superficiales susceptibles de ser ocupados por una especie redox (f_i), son equivalentes, de acuerdo con la ecuación (II.4).

2.1. COMPORTAMIENTO IDEAL

En este apartado se describirá la respuesta corriente-potencial cuando se supone válida la isoterma de Langmuir, esto es, en ausencia de interacciones intermoleculares. En estas condiciones se dice que la respuesta corresponde a una situación “ideal”. La validez de este enfoque está sujeta al cumplimiento de las restricciones descritas en el apartado 1.1. Dichas restricciones son las que se asumen de forma mayoritaria en los estudios experimentales que pueden encontrarse en la bibliografía para el estudio de procesos de transferencia de carga entre especies inmovilizadas.

En estas condiciones, la relación entre el grado de recubrimiento superficial de las especies O y R (θ_O y θ_R), y el potencial electroquímico $\bar{\mu}$ define la isoterma de Langmuir [27,69,71]:

$$\left. \begin{aligned} \exp\left(\frac{\bar{\mu}_O}{RT}\right) &= \frac{\theta_O}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \\ \exp\left(\frac{\bar{\mu}_R}{RT}\right) &= \frac{\theta_R}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.9})$$

donde

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi^\zeta = \mu_i^{0,\zeta} + RT \ln A_i + z_i F \phi^\zeta \quad (\text{II.10})$$

y A_i y Z_i son la actividad y el número de cargas respectivamente de las especies i , y $\mu_i^{0,\zeta}$, y ϕ^ζ son los potenciales electroquímicos estándar y el potencial de Galvani en la fase ζ .

Si se dividen las dos ecuaciones de las especies O y R (II.9), y teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\frac{(\bar{\mu}_O - \bar{\mu}_R)}{RT} = \frac{F(E - E^{0'})}{RT} \quad (\text{II.11})$$

siendo $E^{0'}$ es el potencial formal del proceso (I), se obtiene una relación potencial-recubrimiento superficial formalmente idéntica a la ecuación de Nernst,

$$E - E^{0'} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\theta_O}{\theta_R}\right) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{f_O}{f_R}\right) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 - f_R}{f_R}\right) \quad (\text{II.12})$$

Para la obtención de la ecuación (II.12) se ha considerado que se conserva la cantidad total de especie adsorbida durante el experimento, esto es (véase las ecuaciones (II.5)-(II.6)),

$$f_R + f_O = 1 \quad (\text{II.13})$$

La ecuación (II.12) es formalmente idéntica a la obtenida bajo condiciones de equilibrio. Esta situación, en la práctica, sólo se alcanza cuando la reacción de transferencia de carga es muy rápida (esto es, para valores grandes de las constantes de reducción y oxidación). Si la transferencia de carga no puede considerarse como muy rápida, esto es, para valores no muy grandes de las constantes de transferencia de carga k_{ox} y k_{red} , se obtiene una ecuación análoga a la de una transferencia de carga entre especies en disolución [27,68],

$$\frac{I}{Q_E} = \frac{k_{\text{red}}}{\theta} (\theta_{\text{R}} e^{\eta} - \theta_{\text{O}}) = k_{\text{red}} (f_{\text{R}} e^{\eta} - f_{\text{O}}) \quad (\text{II.14})$$

siendo

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - E^{0'}) \quad (\text{II.15})$$

La expresión particular para las constantes de velocidad k_{ox} y k_{red} depende del formalismo cinético adoptado [69,70]. En esta memoria se considerarán los dos formalismos más habituales, el formalismo Butler-Volmer y el formalismo Marcus-Hush en su variante asimétrica (la cual resulta más adecuada), de tal forma que, por ejemplo, se puede expresar la constante del proceso de reducción, k_{red} , en la forma (véase también [72]),

$$k_{\text{red}} = k^{0'} g(\eta) \quad \text{siendo} \quad g(\eta) = \begin{cases} g^{\text{BV}}(\eta) = e^{-\alpha\eta} \\ g^{\text{MH}}(\eta) = \frac{F(\eta, \Lambda)}{F(0, \Lambda)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{e^{-\Delta G_{\text{red}}^{\ddagger}(\varepsilon, \eta, \Lambda, \gamma)}}{1 + e^{-\varepsilon}} \right) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{e^{-\Delta G_{\text{red}}^{\ddagger}(\varepsilon, 0, \Lambda, \gamma)}}{1 + e^{-\varepsilon}} \right) d\varepsilon} \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

En la ecuación (II.16), los superíndices “BV” y “MH” se refieren a los formalismos de Butler-Volmer y de Marcus-Hush, respectivamente. Además, $k^{0'}$ es la constante de velocidad condicional del proceso (esto es el valor de $k_{\text{red}}(E = E^{0'}) = k_{\text{ox}}(E = E^{0'})$), α es el coeficiente de transferencia de carga, y

$$\Delta G_{\text{red}}^{\ddagger}(\varepsilon, \eta, \Lambda, \gamma) = \frac{\Lambda}{4} \left(1 + \frac{\eta + \varepsilon}{\Lambda} \right) + \gamma \left(\frac{\eta + \varepsilon}{4} \right) \left(1 + \left(\frac{\eta + \varepsilon}{\Lambda} \right)^2 \right) + \gamma \frac{\Lambda}{16} \quad (\text{II.17})$$

siendo Λ la energía de reorganización adimensional, dada por [72,73]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{RT} \quad (\text{II.18})$$

donde λ es la energía molar de reorganización [72–74], y γ es un parámetro de asimetría que refleja las diferencias en las constantes de fuerza internas de las especies oxidadas y reducidas. Así, un valor de γ positivo se asocia con un mayor valor de las constantes de fuerza de las especies oxidadas, mientras que sucede lo contrario para valores negativos de γ . El caso $\gamma = 0$ (constantes de fuerza iguales para ambos estados reducido y oxidado), corresponde al modelo Marcus-Hush simétrico [72]. Nótese que, para ambos formalismos cinéticos, MH y BV, se cumple la relación:

$$\frac{k_{\text{ox}}}{k_{\text{red}}} = e^{\eta} \quad (\text{II.19})$$

De acuerdo con las ecuaciones (II.16) y (II.19), las constantes de velocidad de los procesos de reducción y oxidación dependen del potencial aplicado. En general, conforme el potencial se aleja del valor $E^{0'}$ dichas constantes aumentan aunque no de la misma forma.

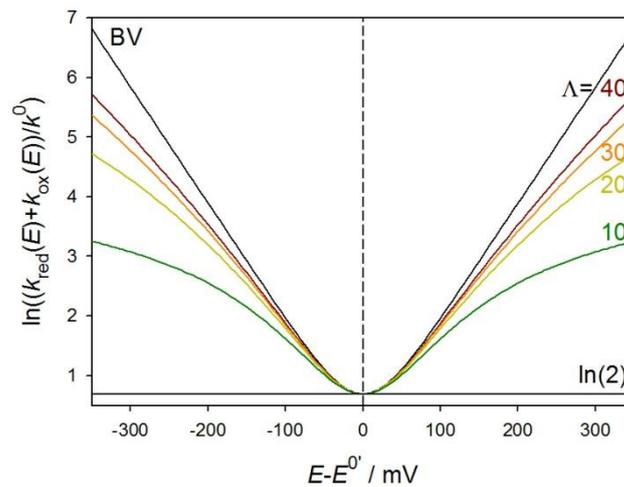


Figura II.1: Comparación de los valores de $\ln((k_{\text{red}}(E) + k_{\text{ox}}(E))/k^0)$ vs. $E - E^{0'}$ calculados a partir de las ecuaciones (II.16)-(II.17) para el formalismo de Butler-Volmer (línea negra) y el formalismo de Marcus-Hush simétrico (líneas de colores). $\alpha = 0.5$. Los valores de la energía de reorganización molar Λ aparecen en las curvas.

En la Figura II.1 se ha representado la evolución con el potencial de la función $\ln((k_{\text{red}}(E) + k_{\text{ox}}(E))/k^0)$, la cual está relacionada directamente con la dependencia con el potencial aplicado de los formalismos de Butler-Volmer (BV, línea negra) y de Marcus-Hush simétrico (MH, líneas de colores). Como puede verse en la Figura, la curva BV se corresponde con una forma de V simétrica, mientras que para las curvas MH, esta forma se aleja del comportamiento BV, abriéndose los brazos de la curva tanto más cuanto menor es la energía de reorganización. Todas las curvas son simétricas, presentando un mínimo al potencial $E = E^{0'}$ cuya abscisa es $\ln(2)$.

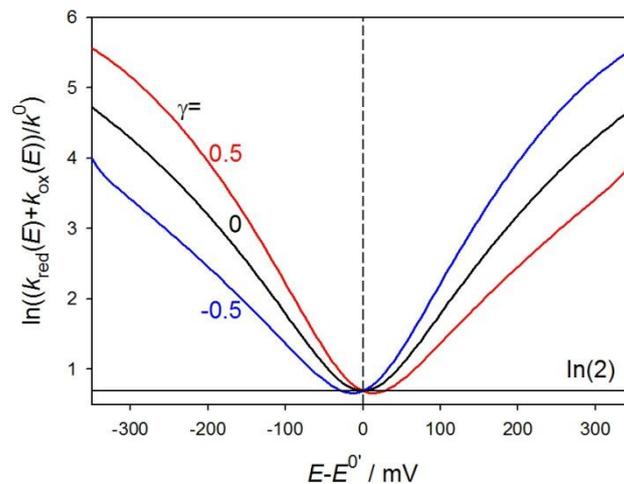


Figura II.2: Variación de los valores de $\ln((k_{\text{red}}(E) + k_{\text{ox}}(E))/k^0)$ con $E - E^0$, calculados a partir de las ecuaciones (II.16)-(II.17) para el formalismo de Marcus-Hush asimétrico para varios valores del factor de simetría γ (mostrados en las curvas). $\Lambda = 20$.

Cuando se considera el modelo de Marcus Hush asimétrico (Figura II.2), puede observarse como, valores del factor de simetría γ no nulos, dan lugar a pequeños desplazamientos del mínimo de estas curvas así como a un giro de las mismas, observándose una elevación del tramo catódico (y una disminución del tramo anódico) con respecto al caso simétrico ($\gamma = 0$) para valores positivos de γ , mientras que sucede lo contrario para valores negativos de este parámetro [72].

2.2. COMPORTAMIENTO NO IDEAL: MODELO DE LAVIRON-TOKUDA FULLY RANDOMIZED (LT-FR)

Una de las causas más frecuentes de la aparición de “no idealidades” en la respuesta electroquímica de especies redox confinadas en la superficie de un determinado electrodo es la presencia de interacciones intermoleculares entre las mismas [27–30]. Dicha presencia es detectada de forma habitual mediante el análisis de las desviaciones observadas en la técnica Voltametría Cíclica de los parámetros de la respuesta voltamétrica ideal, esto es, la correspondiente a condiciones Langmuir. Dichas desviaciones son el desplazamiento del potencial de pico conforme aumenta el recubrimiento de las especies electroactivas confinadas en la superficie del electrodo, o bien la obtención de valores de semianchura de pico alejados del valor de referencia ideal de 90 mV [28,30].

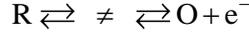
Con el fin de incorporar la influencia de las interacciones intermoleculares al tratamiento considerado, y así corregir las expresiones correspondientes a las respuestas electroquímicas de la situación ideal (ecuaciones (II.12)-(II.14)), se va a introducir la presencia de dichas interacciones entre las especies confinadas de acuerdo con la denominada “*mean-field approximation*” (MFA), en la cual se considera que todos los adsorbatos están distribuidos de forma aleatoria y sin correlación entre ellos sobre la superficie del electrodo [75]. Como resultado, la energía de interacción promedio que un adsorbato experimenta por parte del resto de adsorbatos es proporcional al recubrimiento. Si se restringen las interacciones intermoleculares a las de los adsorbatos más próximos, hay que añadir un término energético adicional al potencial electroquímico. Esta situación es formalmente idéntica a la consideración de la isoterma de Frumkin (dada en la sección 1.2). Dicha isoterma, para el caso de dos adsorbatos O y R electroquímicamente activos, y un coadsorbato electroquímicamente inactivo P, puede escribirse como [76]:

$$\left. \begin{aligned} \exp\left(\frac{\bar{\mu}_O}{RT}\right) \exp(2a_{OO}\theta_O + 2a_{OR}\theta_R + 2a_{OP}\theta_P) &= \frac{\theta_O}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \\ \exp\left(\frac{\bar{\mu}_R}{RT}\right) \exp(2a_{RR}\theta_R + 2a_{OR}\theta_O + 2a_{RP}\theta_P) &= \frac{\theta_R}{1 - \theta_O - \theta_R - \theta_P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.20})$$

siendo a_{OO} , a_{RR} , a_{OR} , a_{OP} y a_{RP} los coeficientes de interacción para las parejas O-O, R-R, O-R / R-O, OP y RP respectivamente (siendo a_{ij} positivo para atracciones y negativo para repulsiones, véase sección 1.2 y [44]). Al igual que en el caso ideal descrito en la sección 1.1, las ecuaciones (II.20) corresponden a una situación de equilibrio.

Con el fin de lograr una expresión para la relación corriente-potencial en estas condiciones, se seguirá el tratamiento descrito en la referencia [44], en la cual se considera que las interacciones intermoleculares causan un incremento lineal de la energía libre de activación

de los procesos de transferencia de carga anódicos y catódicos. Dicho tratamiento sigue el formalismo cinético del estado de transición, de tal forma que los estados de “equilibrio” inicial y final O y R también interaccionan con un estado de transición denominado \neq , de acuerdo con el siguiente esquema,



Esquema II.3: formalismo cinético del estado de transición.

el cual hace necesaria la introducción de dos nuevos coeficientes de interacción, $a_{\neq O}$ y $a_{\neq R}$. En estas condiciones, las energías libres de activación de las especies O, R y \neq pueden escribirse como:

$$\frac{\Delta G_O}{RT} = -2a_{OO}\theta_O - 2a_{OR}\theta_R - 2a_{OP}\theta_P \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{\Delta G_R}{RT} = -2a_{RR}\theta_R - 2a_{OR}\theta_O - 2a_{RP}\theta_P \quad (\text{II.22})$$

$$\frac{\Delta G_{\neq}}{RT} = -2a_{\neq O}\theta_O - 2a_{\neq R}\theta_R - 2a_{\neq P}\theta_P \quad (\text{II.23})$$

mientras que las energías libres de las reacciones catódica y anódica son

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta G_a}{RT} &= \frac{(\Delta G_O + \Delta G_{\neq})}{RT} = -2\mu\theta_O - 2\lambda\theta_R - 2\xi_{RP}\theta_P \\ \frac{\Delta G_c}{RT} &= \frac{(\Delta G_R + \Delta G_{\neq})}{RT} = -2\beta\theta_O - 2\gamma\theta_R - 2\xi_{OP}\theta_P \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.24})$$

donde

$$\left. \begin{aligned} \beta &= a_{OO} + a_{\neq O} \\ \gamma &= a_{OR} + a_{\neq R} \\ \lambda &= a_{RR} + a_{\neq R} \\ \mu &= a_{OR} + a_{\neq O} \\ \xi_{OP} &= a_{OP} + a_{\neq P} \\ \xi_{RP} &= a_{RP} + a_{\neq P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.25})$$

Las contribuciones lineales a la energía libre de activación debidas a las interacciones dan lugar a la aparición de coeficientes de actividad para las especies electroactivas O y R, denominados Υ_O y Υ_R , los cuales son función del recubrimiento de las tres especies presentes en la monocapa, O, R y P (véase las referencias [8,44,77]), y vienen dados para O y R por las siguientes expresiones:

$$\left. \begin{aligned} Y_O &= e^{\frac{\Delta G_c}{RT}} = e^{-2\theta_E(\beta f_O + \gamma f_R + \xi_{OP} f_P)} \\ Y_R &= e^{\frac{\Delta G_a}{RT}} = e^{-2\theta_E(\lambda f_R + \mu f_O + \xi_{RP} f_P)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.26})$$

La relación corriente-potencial bajo estas condiciones viene dada en términos de la actividad de las especies O y R, definida como los productos $A_i = Y_i f_i$ ($i=O, R$),

$$\begin{aligned} \frac{I}{Q_F} &= k_{\text{red}} \left(Y_R f_R e^\eta - Y_O f_O \right) = \\ &= k_{\text{red}} \left(f_R e^\eta e^{-2\theta_E(\lambda f_R + \mu f_O + \xi_{RP} f_P)} - f_O e^{-2\theta_E(\beta f_O + \gamma f_R + \xi_{OP} f_P)} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Es posible obtener el límite Nernstiano del comportamiento electroquímico (esto es, el límite correspondiente a valores elevados de las constantes de reducción y oxidación), dividiendo las dos ecuaciones que aparecen en (II.20), o bien desde la ecuación (II.27) incluyendo la condición $k^{0'} \gg \gg 1 \text{ s}^{-1}$, lo que resulta en una relación no explícita entre el potencial y el recubrimiento superficial [43]:

$$\frac{F}{RT} (E - E_{\text{ap}}^{0'}) = \ln \left(\frac{1 - f_R}{f_R} \right) + \theta_E G (2f_R - 1) \quad (\text{II.28})$$

siendo

$$E_{\text{ap}}^{0'} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \theta_E S + \frac{RT}{F} \theta_E f_P S_P \quad (\text{II.29})$$

$$\left. \begin{aligned} G &= \lambda - \gamma + \beta - \mu = a_{OO} + a_{RR} - 2a_{OR} \\ S &= \lambda - \gamma - \beta + \mu = a_{RR} - a_{OO} \\ S_P &= 2(\xi_{RP} - \xi_{OP}) = 2(a_{RP} - a_{OP}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.30})$$

En las ecuaciones (II.28)-(II.29), $E_{\text{ap}}^{0'}$ es un potencial formal “aparente” obtenido al introducir las condiciones $f_R = f_O = 1/2$ e $I = 0$ en la ecuación (II.27). G , S y S_P son combinaciones lineales de los parámetros definidos en la ecuación (II.25).

Es importante resaltar que G , S y S_P no contienen términos $a_{\neq i}$ (siendo $i=O, R$ y P), es decir, los términos que relacionan los estados O, R y P y el estado de transición, y por tanto no proporcionan información sobre el mismo.

Es habitual en la bibliografía asumir que el signo del parámetro G define el carácter global de las interacciones como atractivas ($G > 0$) o repulsivas ($G < 0$), correspondiendo $G = 0$ a la situación ideal (esto es, las interacciones positivas y negativas se cancelan entre ellas, véase la sección 2.1) [28,43]. El carácter fenomenológico del presente modelo no permite

proporcionar una visión molecular de los parámetros G y S , pero está claro que sus valores y signos están directamente relacionados con el “entorno electrostático” de las sondas redox. Dicho entorno es el resultado del balance entre las interacciones de tipo coulombico (largo alcance) y las interacciones de Van der Waals (corto alcance), y define el carácter global atractivo o repulsivo de las interacciones. En este sentido, y dependiendo de las condiciones experimentales (grupo electroactivo, disolvente, electrolito), un aumento del recubrimiento de especies electroactivas puede dar lugar a un incremento o una disminución de los valores de los parámetros G y S debido a un cambio en la prevalencia de las interacciones de corto alcance frente a las de largo alcance o viceversa [40,78].

Una primera versión del modelo desarrollado en esta memoria fue propuesto en la referencia [44], y después refinado en la referencia [46], la cual incluye la novedad de considerar que los coeficientes de interacción afectan tanto a la constante de transferencia de carga como al potencial formal, de tal forma que únicamente es posible obtener valores aparentes para los mismos. Este hecho llevó a Tokuda et al a reescribir la ecuación (II.27) en términos de $k_{ap}^{0'}$ y $E_{ap}^{0'}$, de tal forma que la curva I - E sólo dependerá de los parámetros de interacción G y S' ,

$$\frac{I}{Q_F} = k_{ap}^{0'} g(\eta_{ap}) \left(f_R e^{\eta_{ap}} e^{\frac{\theta_E}{2}((G+S')(1-2f_R))} - (1-f_R) e^{-\frac{\theta_E}{2}((G-S')(1-2f_R))} \right) \quad (II.31)$$

donde G viene dado por la ecuación (II.30) y

$$k_{ap}^{0'} = k^{0'} e^{\theta_E(S+S_P) - \theta_E(\lambda+\mu) - 2\theta_E \xi_{RP} f_P} = k^{0'} e^{-\theta_E(\beta+\gamma) - 2\theta_E \xi_{OP} f_P} \quad (II.32)$$

$$\eta_{ap} = \frac{F}{RT} (E - E_{ap}^{0'}) = \eta - \theta_E (S + f_P S_P) \quad (II.33)$$

$$S' = \lambda - \mu - \beta + \gamma \quad (II.34)$$

$$g(\eta_{ap}) = \begin{cases} g^{BV}(\eta_{ap}) = e^{-\alpha \eta_{ap}} \\ g^{MH}(\eta_{ap}) = \frac{F(\eta_{ap}, \Lambda)}{F(0, \Lambda)} \end{cases} \quad (II.35)$$

$E_{ap}^{0'}$, S y S_P vienen dados por las ecuaciones (II.29) y (II.30). Hay que tener en cuenta que S' y S no son coincidentes (ver ecuaciones (II.30) y (II.34)), siendo la relación entre ellos

$$S' = S + 2(\gamma - \mu) = S + 2(a_{\neq R} - a_{\neq O}) \quad (II.36)$$

y por tanto la ecuación (II.31) puede reescribirse de la siguiente forma

$$\frac{I}{Q_F} = k_{\text{ap,global}}^{0'} g(\eta_{\text{ap}}) e^{-\theta_E S' f_R} \left(f_R e^{\eta_{\text{ap}}} e^{\theta_E G(1-f_R)} - (1-f_R) e^{\theta_E G f_R} \right) \quad (\text{II.37})$$

siendo

$$k_{\text{ap,global}}^{0'} = k_{\text{ap}}^{0'} e^{\theta_E S'/2} e^{-\theta_E G/2} = k_{\text{ap}}^{0'} e^{-2\theta_E(a_{\text{oo}}+a_{\text{so}})} e^{-2\theta_E f_P(a_{\text{op}}+a_{\text{sp}})} \quad (\text{II.38})$$

2.3. COMPORTAMIENTO NO IDEAL: MODELO SIMPLIFICADO DE LAVIRON-TOKUDA *FULLY RANDOMIZED* (S-LT-FR)

El modelo presentado en la sección anterior puede simplificarse si se considera que los parámetros de interacción relacionados con el estado de transición, $a_{\neq O}$, $a_{\neq R}$ y $a_{\neq P}$, son mucho menores que los coeficientes correspondientes a las especies O, R y P, a_{OO} , a_{RR} , a_{OR} , a_{OP} y a_{RP} (esto es, $a_{\neq i} \ll a_{ii}$, a_{ij} siendo $i, j=O, R, P$). Bajo estas condiciones (ver ecuación (II.25)) se cumple,

$$\left. \begin{aligned} \beta &= a_{OO} \\ \gamma &= \mu = a_{OR} \\ \lambda &= a_{RR} \\ \xi_{OP} &= a_{OP} \\ \xi_{RP} &= a_{RP} \end{aligned} \right\} \quad (II.39)$$

A partir de las ecuaciones (II.30) y (II.34), se concluye que las expresiones de G y S_p no cambian en estas condiciones mientras que $S' = S$. Teniendo en cuenta estos cambios, y llevando a cabo un procedimiento análogo al mostrado en la sección previa, es posible deducir la siguiente expresión para la relación corriente-potencial,

$$\frac{I}{Q_F} = k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) e^{-\theta_E S f_R} \left(f_R e^{\eta_{ap}} e^{\theta_E G(1-f_R)} - (1-f_R) e^{\theta_E G f_R} \right) \quad (II.40)$$

con $E_{ap}^{0'}$ dado por la ecuación (II.29) y

$$k_{ap,global}^{0'} = k^{0'} e^{2\theta_E(S-G-2a_{OR})} e^{-2\theta_E a_{OP} f_P} = k^{0'} e^{-2\theta_E(a_{OO}+a_{OP} f_P)} \quad (II.41)$$

En base a las ecuaciones (II.37) y (II.40) se puede concluir que tanto el modelo completo como el simplificado tienen expresiones de corriente-potencial formalmente idénticas, aunque el valor global de la constante de transferencia aparente para el modelo LT-FR depende de los parámetros de interacción de forma más compleja, ya que los términos relacionados con el estado de transición no aparecen en el modelo simplificado (ecuación (II.41)).

Como se ha indicado, los valores de la constante de transferencia de carga $k_{ap,global}^{0'}$ y del potencial formal $E_{ap}^{0'}$ tienen un carácter aparente al depender de los valores de los parámetros de interacción $\theta_E G$, $\theta_E S$ y $\theta_E S_p$. Nótese además que dichos parámetros tienen un carácter promedio de acuerdo con las suposiciones del modelo “*fully randomized*”. Es evidente que, si la monocapa tuviera un orden “perfecto”, esto es, únicamente presentara un tipo de

molécula electroactiva en una única situación estructural, estos parámetros no serían valores promedio sino que serían los valores únicos de ambas constantes.

2.3.I CASOS LÍMITE

La expresión general deducida para la relación corriente-potencial dada por la ecuación (II.40) admite diferentes simplificaciones. Entre ellas se encuentran las siguientes:

2.3.I.A Interacciones homogéneas

En este caso se considera que los coeficientes de interacción de las diferentes especies son aproximadamente iguales (interacciones homogéneas, esto es, $a_{OO} = a_{RR} = a_{OR} = a_{OP} = a_{RP} = a$). En estas condiciones se obtiene $G = S = S_p = 0$, de tal forma que la relación corriente-potencial es formalmente idéntica a la correspondiente para el caso ideal (ver ecuación (II.14)), pero mantiene una influencia remanente de las interacciones intermoleculares en la cinética del proceso a través del coeficiente a ya que la expresión de la constante de transferencia de carga viene dada por (véase por ejemplo [79]),

$$k_{ap,global}^{0'} = k^{0'} e^{-2\theta_E a(1+f_p)} \quad (II.42)$$

2.3.I.B Ausencia de coadsorbato electroquímicamente inactivo

Todo el formalismo previo puede ser también aplicado a una monocapa sin la presencia de coadsorbato electroquímicamente inactivo, simplemente introduciendo la condición $f_p = 0$ en las ecuaciones (II.29) y (II.40)-(II.41) para el caso general, y en la ecuación (II.42) para el caso de interacciones homogéneas.

2.3.I.C Expresiones de la corriente correspondientes a grandes sobrepotenciales

En esta sección se deducirán expresiones teóricas para la corriente partiendo de la ecuación (II.40), para el caso límite de sobrepotenciales catódicos y anódicos muy grandes. El procedimiento descrito a continuación se puede aplicar a cualquier potencial E_j o a una secuencia arbitraria de potenciales $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots, E_n$.

I) Límite catódico, $E \ll E_{ap}^{0'}$:

En este caso, la ecuación (II.40) se puede reescribir como

$$\frac{df_O}{dt} = k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) e^{-\theta_E S(1-f_o)} \left((1-f_o) e^{\eta_{ap}} e^{\theta_E G f_o} - f_o e^{\theta_E G(1-f_o)} \right) \quad (II.43)$$

siendo $\eta_{ap} = F(E - E_{ap}^{0'}) / RT$. Para el límite de sobrepotenciales catódicos se cumple que $f_O \cong 0$ ($1 - f_O \cong 1$), de tal forma que, si se lleva a cabo una expansión en serie de la parte derecha de la ecuación (II.43), se obtiene

$$\frac{df_O}{dt} \cong k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) e^{-\theta_E S} \left(e^{\eta_{ap}} - \left(e^{\theta_E G} - e^{\eta_{ap}} (\theta_E G + \theta_E S - 1) \right) f_O \right) = A - B f_O \quad (II.44)$$

con

$$\left. \begin{aligned} A &= k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) e^{\eta_{ap} - \theta_E S} \\ B &= k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) \left(e^{\theta_E(G-S)} - e^{\eta_{ap} - \theta_E S} (\theta_E G + \theta_E S - 1) \right) \end{aligned} \right\} \quad (II.45)$$

La ecuación (II.44) se puede resolver integrando

$$\int_{f_{O-1}}^{f_O} \frac{df_O}{A - B f_O} = \int_{t_{-1}}^t dT \quad (II.46)$$

siendo f_{O-1} y t_{-1} los valores de f_O y t al comienzo de la aplicación del potencial E . Resolviendo las integrales de la ecuación (II.46) se obtiene,

$$f_O = \frac{A}{B} - \left(\frac{A}{B} - f_{O-1} \right) e^{-Bt} \quad (II.47)$$

Finalmente, la corriente es:

$$\frac{I}{FA\Gamma_E} = \frac{df_O}{dt} = (A - B f_{O-1}) e^{-Bt} \quad (II.48)$$

siendo A y B las expresiones dadas en la ecuación (II.45). Es importante mencionar que la solución alcanzada en (II.48) es similar a la correspondiente a un proceso simple de transferencia de carga en condiciones ideales, en el que la constante de transferencia de carga efectiva $k_{ef,D}(E)$ viene dada por

$$k_{ef,D} \Big|_{E \ll E_{ap}^{0'}} = B = k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) \left(e^{\theta_E(G-S)} - e^{\eta_{ap} - \theta_E S} (\theta_E G + \theta_E S - 1) \right) \quad (II.49)$$

Teniendo en cuenta que bajo estas condiciones $e^{\eta_{ap}} \ll 1$, el logaritmo de $k_{ef,D} \Big|_{E \ll E_{ap}^{0'}}$ se transforma en

$$\ln \left(k_{ef,D} \Big|_{E \ll E_{ap}^{0'}} \right) \cong \theta_E (G - S) + \ln \left(k_{ap,global}^{0'} g(\eta_{ap}) \right) \quad (II.50)$$

II) Límite anódico, $E \gg E_{ap}^0$:

Para el límite anódico se cumple que $f_R \cong 0$ ($1 - f_R \cong 1$) y, tras una expansión en serie de la parte derecha de la ecuación (II.40), se obtiene

$$-\frac{df_R}{dt} \cong k_{ap,global}^0 g(\eta_{ap}) \left((\theta_E (S - G) + 1 + e^{\eta_{ap} + \theta_E G}) f_R - 1 \right) = C f_R - g(\eta_{ap}) \quad (II.51)$$

siendo

$$C = k_{ap,global}^0 g(\eta_{ap}) \left(\theta_E (S - G) + 1 + e^{\eta_{ap} + \theta_E G} \right) \quad (II.52)$$

Procediendo de forma similar a la descrita en la sección anterior, se obtiene

$$f_R = \frac{g(\eta_{ap})}{C} + \left(f_{R-1} - \frac{g(\eta_{ap})}{C} \right) e^{-Ct} \quad (II.53)$$

con la corriente dada por

$$\frac{I}{FA\Gamma_E} = -\frac{df_R}{dT} = \left(g(\eta_{ap}) - C f_{R-1} \right) e^{-Ct} \quad (II.54)$$

siendo f_{R-1} el valor de f_R al comienzo de la aplicación del potencial E y C la expresión dada por la ecuación (II.52). Como en el caso anterior, se puede asumir que el exponente es la constante de transferencia de carga efectiva $k_{ef,D}(E)$

$$k_{ef,D} \Big|_{E \gg E_{ap}^0} = C = k_{ap,global}^0 g(\eta_{ap}) \left(\theta_E (S - G) + 1 + e^{\eta_{ap} + \theta_E G} \right) \quad (II.55)$$

Teniendo en cuenta que bajo estas condiciones $e^{\eta_{ap}} \gg 1$, el logaritmo de $k_{ef,D} \Big|_{E \gg E_{ap}^0}$ se transforma en

$$\ln \left(k_{ef,D} \Big|_{E \gg E_{ap}^0} \right) \cong \ln \left(k_{ap,global}^0 g(\eta_{ap}) \right) + \eta_{ap} + \theta_E G \quad (II.56)$$

CAPÍTULO III - CRONOAMPEROMETRÍA

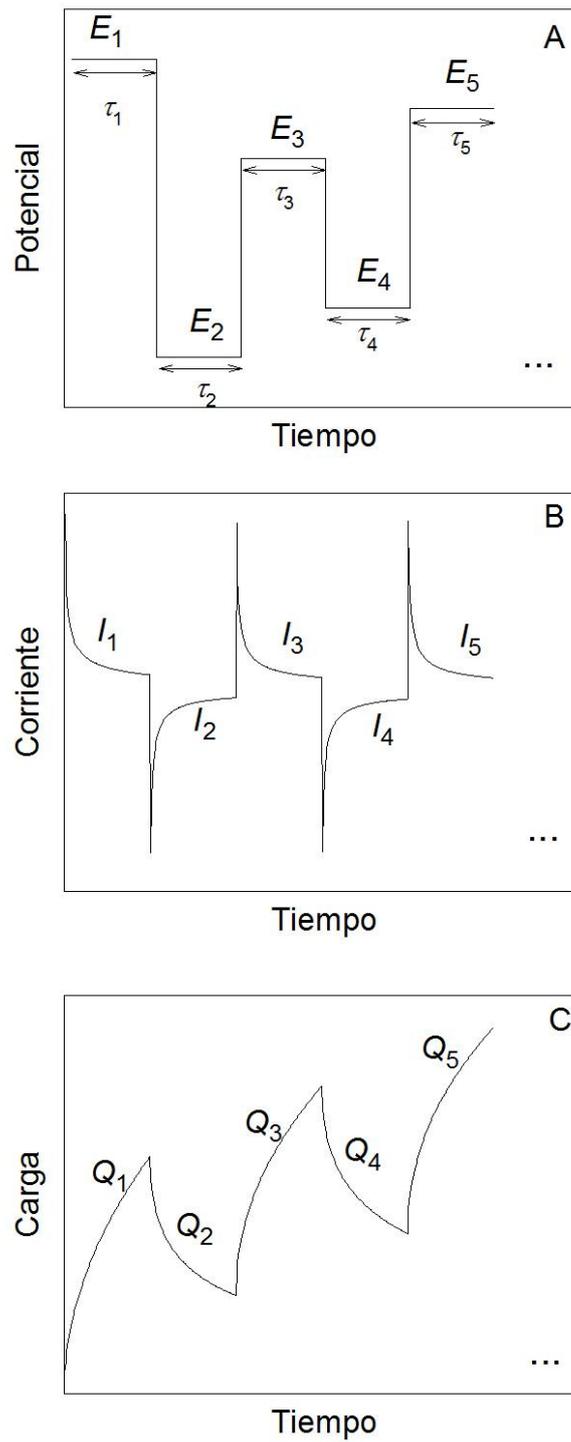
1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discutirá la aplicación del modelo S-LT-FR a un proceso de transferencia de carga entre especies confinadas en la superficie de un electrodo cuando se aplica un único potencial E o una secuencia de n potenciales constantes consecutivos E_1, E_2, \dots, E_n al mismo. La perturbación viene dada por el Esquema III.1.

A partir de la perturbación dada en el Esquema III.1.A, es posible registrar las respuestas corriente-tiempo (B) o carga-tiempo (C), siendo la primera más interesante desde el punto de vista cinético, ya que permite obtener de forma sencilla los valores de las constantes de transferencia de carga a cada potencial, y así validar el modelo cinético empleado [80]. No obstante, es posible registrar también la señal carga-tiempo mediante la integración directa de la corriente, la cual presenta algunas ventajas prácticas.

Las técnicas cronoamperométricas de multipulso permiten analizar toda la respuesta corriente-tiempo-potencial. Esto hace que sea posible observar diferentes comportamientos en la señal al disponer del conjunto completo de datos. En este sentido, estas técnicas son similares a las voltametrías de corriente alterna [81]. Esto lleva asociado tratar con un número considerable de datos por lo que la adquisición de los mismos se ha de optimizar desde el punto de vista experimental. La diferencia fundamental de estas técnicas en relación a las técnicas de multipulso que se analizarán en los capítulos siguientes, es que en éstas la respuesta se muestrea en un cierto intervalo de tiempo por lo que no es posible disponer de toda la información, sino que lo que se busca es obtener aquel conjunto de datos que resulte más representativo o informativo dentro de la respuesta total.

Este capítulo se centra fundamentalmente en la respuesta corriente-tiempo, y en él se compararán los resultados obtenidos en presencia de interacciones intermoleculares con los correspondientes a la situación ideal previamente descrita. Además, se analizará la validez del método propuesto por Chidsey para la obtención de las constantes cinéticas del proceso y se llevará a cabo la verificación experimental de las metodologías teóricas propuestas.



Esquema III.1: Cronoamperometría y Cronocoulometría de multipulso de potencial A) perturbación potencial-tiempo; B) Respuesta corriente-tiempo; C) respuesta carga-tiempo.

2. RESULTADOS TEÓRICOS: CRONOAMPEROMETRÍA MULTIPULSO

La expresión general de la respuesta corriente-tiempo dada por la ecuación (II.40) puede escribirse de forma adimensional. La forma concreta de dicha expresión adimensional va a depender de la técnica electroquímica considerada. En el caso de la técnica Cronoamperometría, en la cual se analiza la dependencia de la corriente con el tiempo, la ecuación (II.40) se puede re-escribir como:

$$\Phi = \frac{I}{Q_E k_{ap,global}^{0'}} = - \frac{df_R}{d(k_{ap,global}^{0'} t)} = - \frac{df_R}{dT} =$$

$$= g(\eta_{ap}) e^{-\theta_E S f_R} \left(f_R e^{\eta_{ap}} e^{\theta_E G(1-f_R)} - (1-f_R) e^{\theta_E G f_R} \right) \quad (III.1)$$

En la expresión anterior se ha redefinido la escala temporal mediante el tiempo adimensional $T = k_{ap,global}^{0'} t$.

A partir de la ecuación anterior, se analizará en primer lugar la influencia de los parámetros G y S en las curvas corriente-tiempo para el proceso de transferencia de carga dado por el Esquema II.1. Dado que la ecuación (III.1) no admite resolución analítica, se han utilizado procedimientos numéricos estándar (como por ejemplo el método Runge-Kutta de cuarto orden, véase la referencia [82]) para la resolución de la misma. Es posible, sin embargo, obtener soluciones analíticas si se introducen simplificaciones adicionales. Así, en el caso particular correspondiente a ausencia de interacciones (esto es, cuando se cumple la condición $a_{ij} = 0$, $i, j = O, R, \neq$, y en consecuencia $G = S = S_p = 0$), la ecuación anterior presenta una solución sencilla que tiene la siguiente expresión para cualquier potencial E_j de una secuencia arbitraria aplicada durante un $0 \leq t_j \leq \tau_j$ [83]:

$$\Phi = \text{constante} \times e^{-k_{ef}(E_j)t_j} \quad (III.2)$$

siendo $k_{ef}(E_j)$ la constante de transferencia de carga efectiva para un potencial E_j dada por

$$k_{ef}(E_j) = k_{ox}(E_j) + k_{red}(E_j) \quad (III.3)$$

y k_{ox} y k_{red} las constantes de transferencia de carga de los procesos de oxidación y reducción respectivamente, para las que no es necesario establecer de forma apriorística su dependencia con el potencial, por lo que la expresión dada por la ecuación (III.2) se puede aplicar cuando se

considera tanto el formalismo de BV como el de MH¹ [80,83]. En estas condiciones, y de acuerdo con la ecuación (III.2), es evidente que la corriente disminuirá con el tiempo tanto más rápidamente cuanto mayor sea la constante de transferencia de carga efectiva, de tal manera que la representación gráfica de $\ln(\Phi)$ contra el tiempo es una línea recta con pendiente igual a $k_{\text{ef}}(E_j)$ [80,83].

¹ Esta situación es diferente del caso de la técnica Voltametría Cíclica, en el que se debe especificar el formalismo cinético utilizado y la dependencia de las constantes de transferencia de carga con el potencial de forma explícita para obtener la solución del problema (véase el capítulo V).

2.1. ANÁLISIS CRONOAMPEROMÉTRICO Y CRONOCOULOMÉTRICO PARA UN POTENCIAL CONSTANTE

En la Figura III.1 se ha representado un conjunto de curvas corriente-tiempo $\Phi - T$ obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para la aplicación de un potencial dado de $(E - E_{ap}^{0'}) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV. Las curvas han sido calculadas para diversos valores de $\theta_E G$ (indicados en la Figura) y tres valores de $\theta_E S$ (1, 0 y -1). El comportamiento “ideal” (ausencia de interacciones, $\theta_E G = \theta_E S = 0$) se representa en la Figura III.1.B (líneas negras).

En las curvas de esta Figura se puede observar que la forma de los cronoamperogramas se ve fuertemente afectada por los valores de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$. Analizando la influencia de $\theta_E G$, se puede observar que, cuando su valor cambia de negativo (carácter repulsivo global) a positivo (carácter atractivo global), las curvas $\Phi - T$ muestran una evolución temporal más suave para valores pequeños de T (pudiéndose ver incluso un incremento de la corriente con el tiempo para valores de $\theta_E G > 1$ y $\theta_E S \geq 0$, Figura III.1 A y B), mientras que se obtiene el comportamiento opuesto para valores grandes de T (curvas con $\theta_E G = -1.5$ y 1.5 en la Figura III.1 A-C). Por otro lado, la disminución de $\theta_E S$ lleva asociada una evolución más rápida de la corriente, sea cual sea el valor de $\theta_E G$ (ver Figura III.1 A-C)². Así por ejemplo, el valor de T requerido para alcanzar un 10% del valor inicial de la corriente es 0.043 para $\theta_E S = -1$, mientras que es más del triple para $\theta_E S = 0$ ($T=0.1322$) y en el caso de $\theta_E S = 1$, está por encima de 0.25 ($T=0.3615$).

² El diferente comportamiento de la corriente a valores pequeños o grandes de T va a tener una fuerte influencia en la respuesta (por ejemplo, cuando se comparan las curvas obtenidas en Voltametría Cíclica y Cronoamperometría).

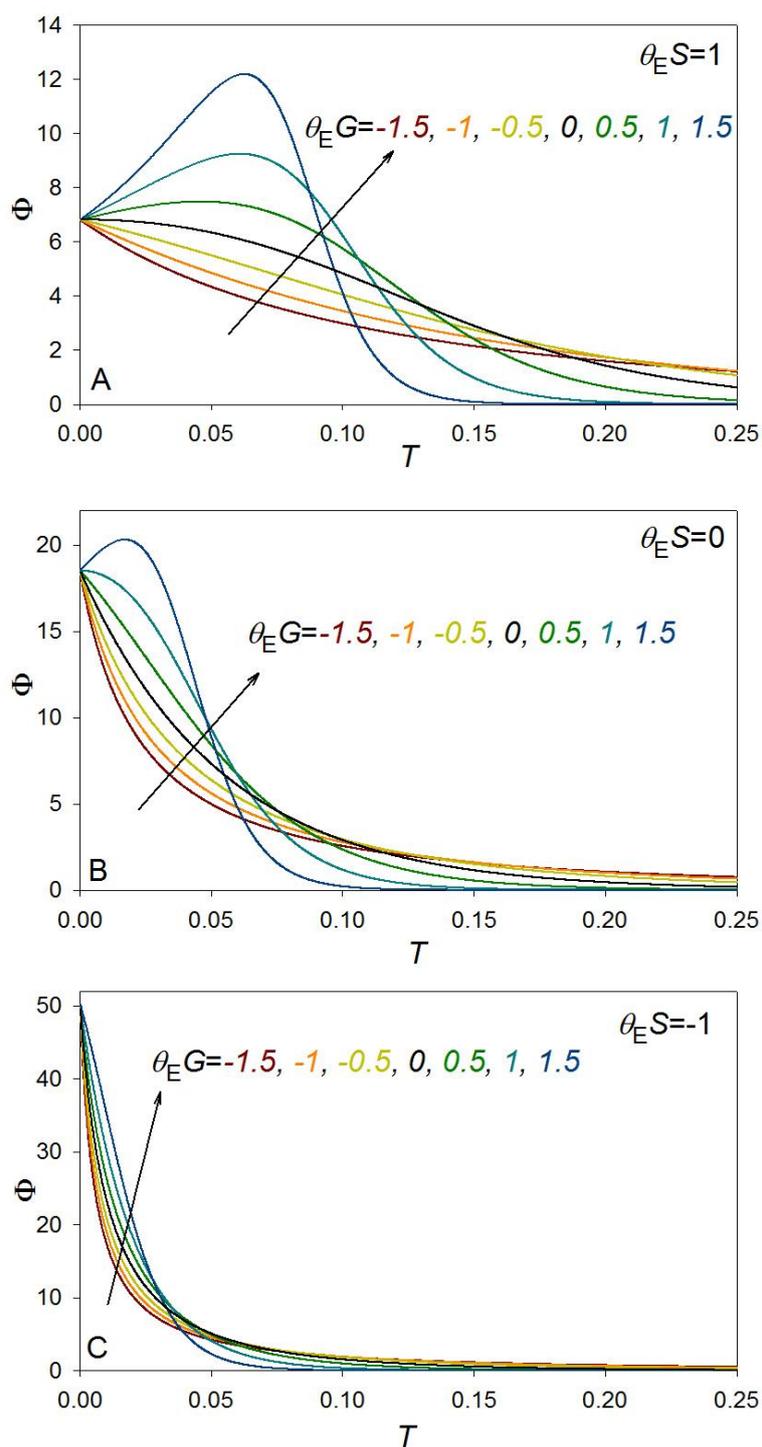


Figura III.1: Curvas adimensionales corriente-tiempo ($\Phi - T$) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para un potencial aplicado de $(E - E_{ap}^0) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV con $\alpha = 0.5$. Valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ mostrados en las curvas.

El origen de las influencias descritas anteriormente reside en el carácter diferencial de la corriente para especies que se encuentran confinadas superficialmente, es decir,

$\Phi = -df_R / dT$. En la Figura III.2 se representan las curvas carga-tiempo adimensionales $(Q/Q_E) - T$ calculadas a partir de las curvas corriente-tiempo dadas en la Figura III.1. En línea con lo observando en la Figura III.1, puede observarse que el incremento tanto en $\theta_E G$ como en $\theta_E S$ da lugar a un menor incremento temporal de la carga. El comportamiento observado para la corriente a valores cortos de T se relaciona con un cambio en la curvatura de las curvas $(Q/Q_E) - T$, principalmente para valores positivos de $\theta_E S$ y $\theta_E G > 1$. Este hecho es la base del sorprendente incremento de la corriente adimensional mostrada en la Figura III.1 A y B.

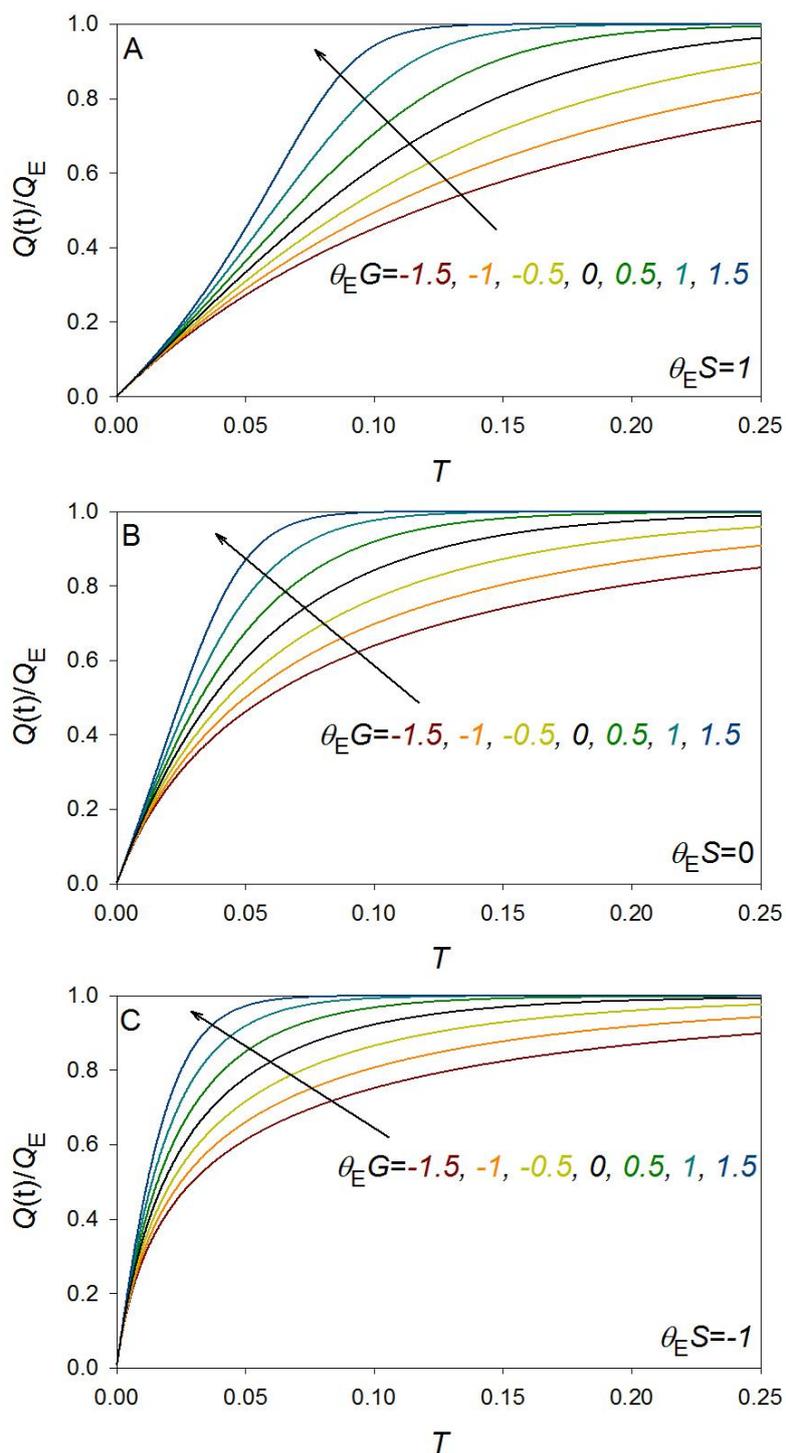


Figura III.2: Curvas adimensionales carga-tiempo ($(Q/Q_E)-T$) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para un potencial aplicado de $(E - E_{ap}^{0'}) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV con $\alpha = 0.5$. Valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ mostrados en las curvas.

Si se considera ahora el formalismo MH, las tendencias globales discutidas anteriormente se mantienen en todos los casos estudiados, pero las curvas corriente-tiempo

muestran una evolución temporal más lenta si se comparan con las obtenidas para el formalismo BV. En la Figura III.3 se muestra una comparación entre cronoamperogramas obtenidos con los formalismos BV (línea azul) y MH (línea roja) para un valor de $\Lambda = 20$ (es decir, una energía de reorganización de $\lambda \simeq 0.5$ eV) calculadas para $\theta_E G = 1$, tres valores de $\theta_E S$ (mostrados en las curvas) y $(E - E_{ap}^{0'}) = 0.15$ V. La evolución temporal más lenta predicha por MH se basa en el hecho de que la constante de transferencia de carga efectiva, definida como

$$k_{cf,D}(E) = k_T(E) / k_{ap}^{0'} = (k_{ox} + k_{red}) / k_{ap}^{0'} \quad (\text{III.4})$$

es menor para el formalismo MH que para BV ya que se cumple que, bajo estas condiciones, $g^{MH}(\eta_{ap}) < g^{BV}(\eta_{ap})$ (ver ecuación (II.35) y [72]).

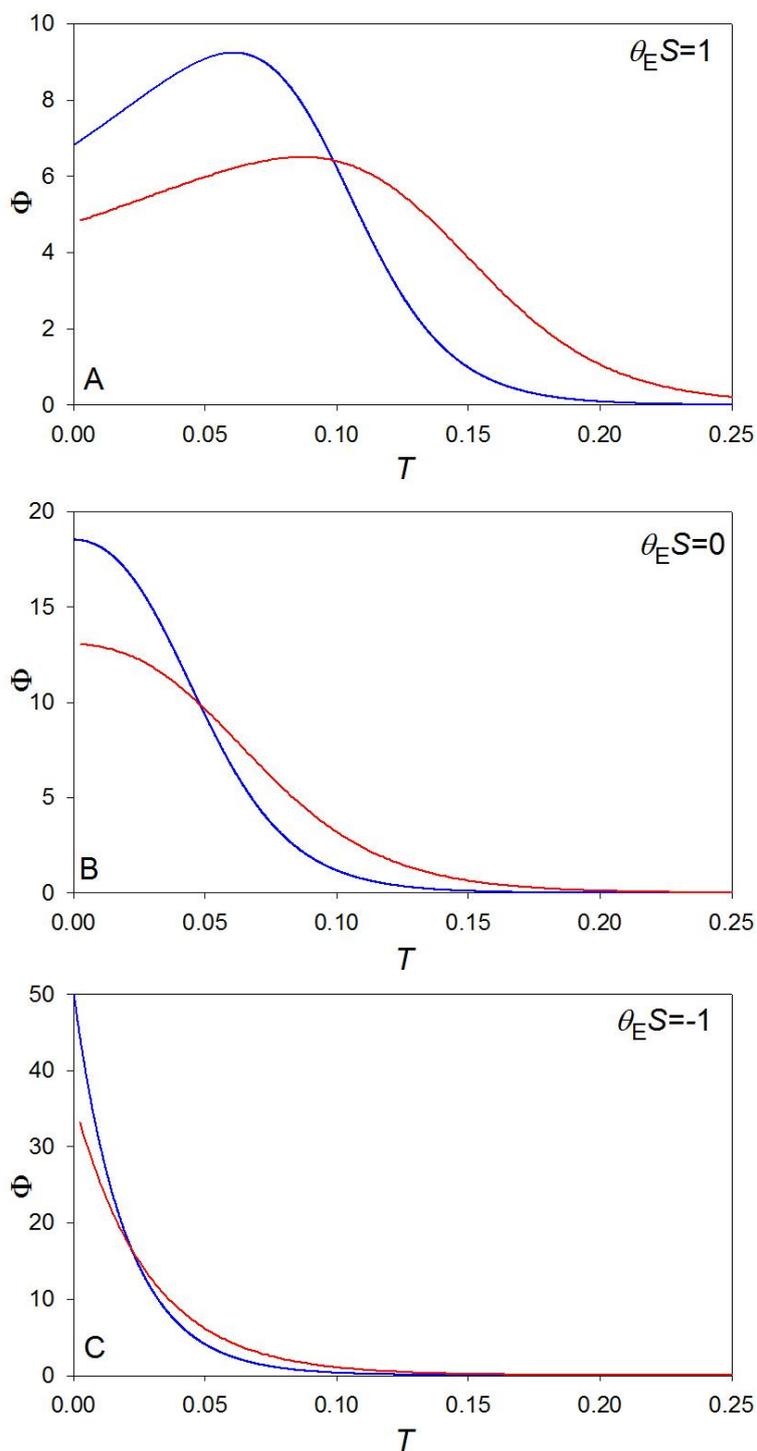


Figura III.3: Curvas adimensionales corriente-tiempo ($\Phi - T$) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para un potencial aplicado de $(E - E_{ap}^0) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV (líneas azules) con $\alpha = 0.5$. Calculadas para $\theta_E G = 1$ y diferentes valores de $\theta_E S$ mostrados en las curvas.

Un procedimiento habitual para obtener el valor de la constante de transferencia de carga efectiva es representar el logaritmo de la corriente frente al tiempo (es decir, se supone un

decrecimiento exponencial de la corriente con el tiempo, y por tanto, de los valores de la pendiente de estas curvas se puede obtener la $k_{\text{ef}}(E)$ (véase la ecuación (III.2) y las referencias [80,83]). Este procedimiento fue propuesto originariamente por C. E. D Chidsey en su trabajo de 1991 [80]. Para verificar si esta metodología se puede aplicar cuando hay una influencia significativa de interacciones intermoleculares, hemos obtenido la Figura III.4. En la misma se muestran los logaritmos de los transitorios corriente-tiempo mostradas en la Figura III.1, calculados para diferentes valores de los parámetros de interacción considerando un formalismo BV. Como se puede observar, sólo hay una linealidad clara para altos valores de T . En general se necesitan valores de $T \geq 0.15$ para poder llevar a cabo el análisis logarítmico antes citado como análisis cinético, aunque para valores negativos de $\theta_E S$ este límite puede ser menor. También se debe tener en cuenta que, idealmente, para un potencial constante, el valor de $k_{\text{ef}}(E)$ debe ser también constante. Sin embargo, aunque para valores negativos de $\theta_E G$ no hay una influencia significativa de los parámetros de interacción en la pendiente de las curvas logarítmicas, para $\theta_E G \geq 0$ se observa un incremento en el valor absoluto de la pendiente, siendo éste mucho más apreciable cuando $\theta_E S$ disminuye (compárense la Figura III.4.A y la Figura III.4.C). Por tanto, el valor de $k_{\text{ef}}(E)$ obtenido de las curvas logarítmicas bajo estas condiciones está claramente afectado por la presencia de interacciones, y debe ser considerado como valor aparente, esto es, fuertemente dependiente de las condiciones experimentales bajo las que se ha obtenido.

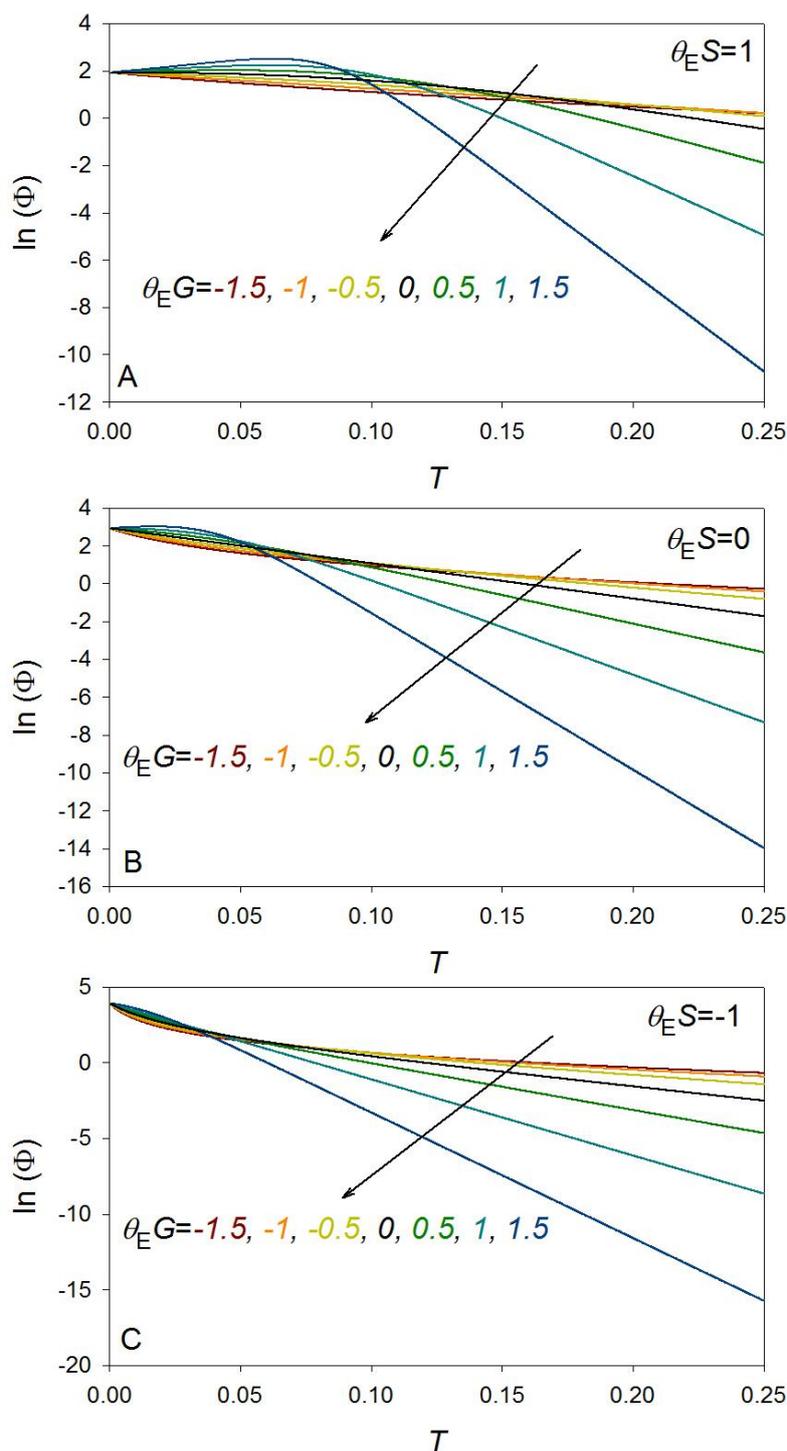


Figura III.4: Curvas logarítmicas adimensionales corriente-tiempo ($\ln(\Phi) - T$) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para un potencial aplicado de $(E - E_{ap}^0) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV con $\alpha = 0.5$ (líneas azules) y el formalismo MH con $\Lambda = 20$ (líneas rojas). Valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ mostrados en las curvas.

Cuando se considera el formalismo MH, la linealidad entre $\ln(\Phi)$ y T se mantiene para valores de $T \geq 0.15$ (ver Figura III.5), aunque las pendientes obtenidas son menores que las correspondientes a las curvas BV, lo que nos indica un valor menor de la constante de

transferencia de carga efectiva $k_{\text{ef,D}}(E)$, tal y como se ha indicado. Al igual que en el caso BV, los valores de $k_{\text{ef}}(E)$ dependen de las condiciones experimentales.

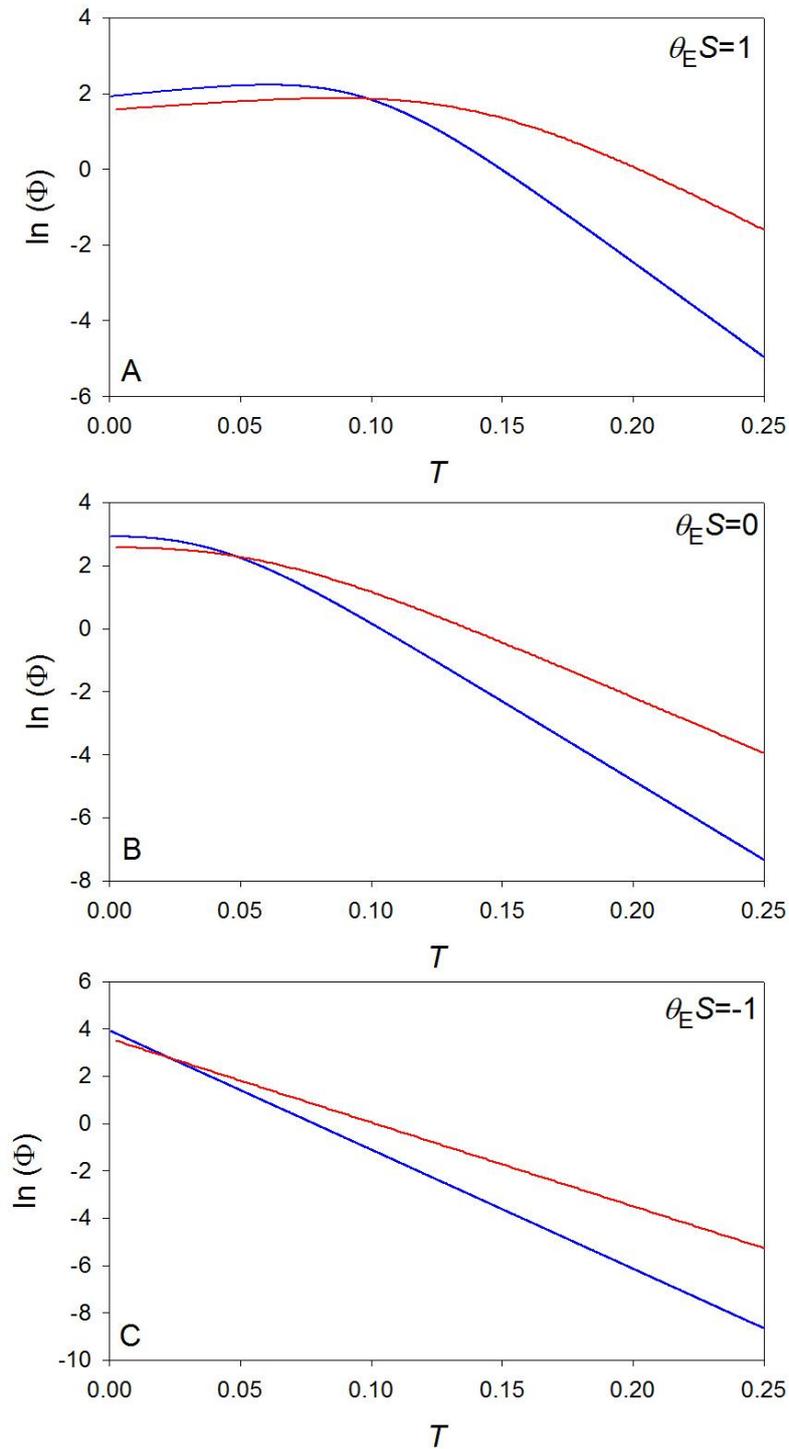


Figura III.5: Curvas logarítmicas adimensionales corriente-tiempo ($\ln(\Phi) - T$) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para un potencial aplicado de $(E - E_{\text{ap}}^0) = 0.15$ V, considerando el formalismo BV con $\alpha = 0.5$ (líneas azules) y el formalismo MH con $\Lambda = 20$ (líneas rojas). Calculadas para $\theta_E G = 1$ y diferentes valores de $\theta_E S$ mostrados en las curvas.

2.2. ANÁLISIS CRONOAMPEROMÉTRICO Y CRONOCOULOMÉTRICO PARA UNA ESCALERA DE POTENCIAL

En esta sección se considerará la aplicación de una secuencia de potencial en forma de escalera, tales que el valor de los mismos puede obtenerse a partir de la expresión: $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) + j\Delta E$ con $j = 1, 2, \dots, n$; siendo ΔE una amplitud de potencial constante. Cada potencial se aplica durante un tiempo adimensional $0 \leq T_j \leq \tau$, siendo el tiempo total $T = T_j + (j-1)\tau$. La corriente para cada potencial aplicado se obtiene resolviendo la ecuación (III.1) considerando las condiciones de contorno asociadas al potencial considerado. Así, en la Figura III.6.A se muestran las curvas corriente-tiempo $\Phi - T$ resultado de aplicar 31 potenciales consecutivos con $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. En esta figura se han considerado tres valores de $\theta_E G$ (-1, 0 y 1, correspondientes a las líneas negras, rojas y azules respectivamente) y un valor de $\theta_E S = 0$. En la Figura III.6.B se representan las curvas $\ln(\Phi) - T$ restringidas al intervalo de potencial $[-0.1, 0.1]$ V.

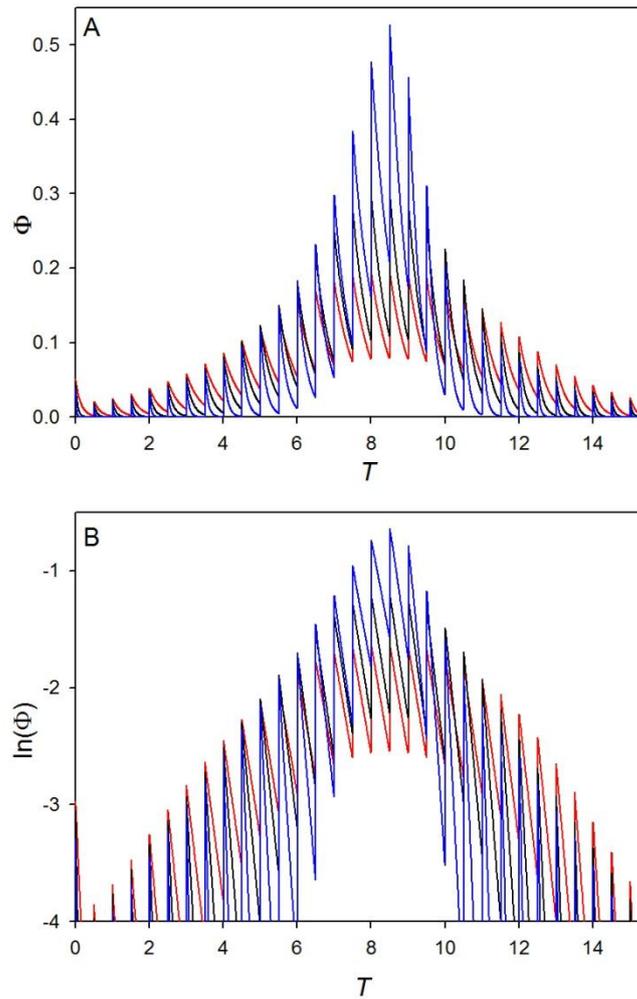


Figura III.6: Curvas adimensionales corriente-tiempo ($\Phi-T$, A) y curvas logarítmicas adimensionales corriente-tiempo ($\ln(\Phi)-T$, B) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para una secuencia de potencial tal que $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 31$, $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. Se han considerado tres valores de $\theta_E G$ (-1, 0 y 1, correspondientes a las líneas rojas, negras y azules respectivamente) y un valor de $\theta_E S = 0$. Las curvas logarítmicas representadas en B se restringen al intervalo de potencial [-0.1,0.1] V.

Los transitorios de corriente de la Figura III.6.A muestran una forma de dientes de sierra característica de especies confinadas superficialmente (véase por ejemplo [83]), observándose un incremento de la corriente alrededor del potencial formal aparente $E_{\text{ap}}^{0'}$ cuando aumenta el valor de $\theta_E G$, mientras que se obtiene un comportamiento opuesto para potenciales más alejados de $E_{\text{ap}}^{0'}$, tal como $|E_j - E_{\text{ap}}^{0'}| > 0.075$ V. Este hecho también se puede observar en las líneas de la Figura III.6.B, apreciándose claramente que la pendiente de las curvas

logarítmicas aumenta (en valor absoluto) con $\theta_E G$ para potenciales alejados de $E_{ap}^{0'}$, mientras que estas pendientes son prácticamente independientes del valor de $\theta_E G$ para $E \approx E_{ap}^{0'}$.

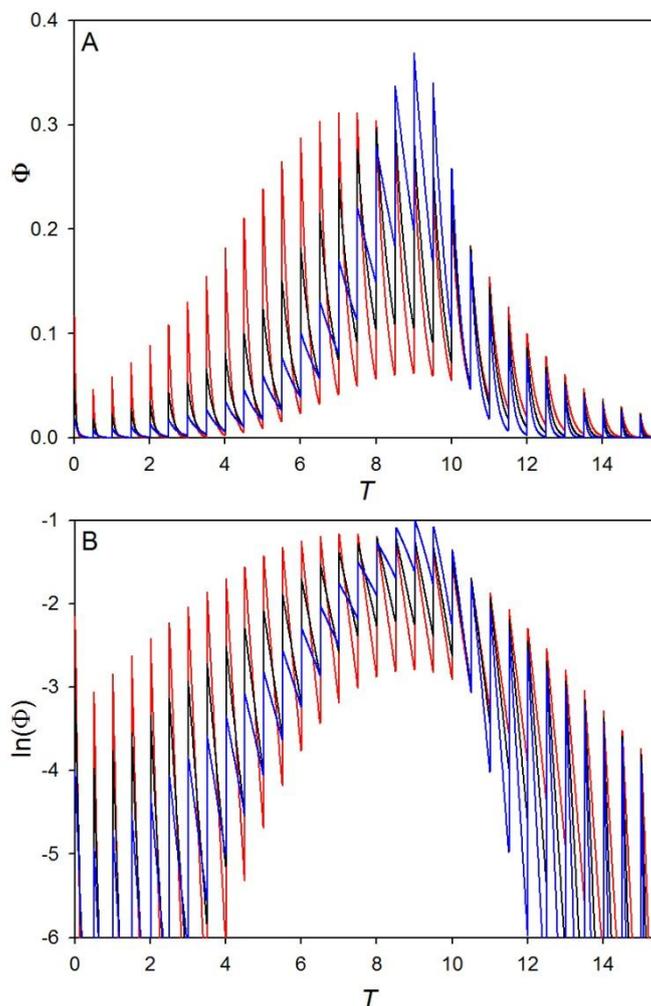


Figura III.7: Curvas adimensionales corriente-tiempo ($\Phi-T$, A) y curvas logarítmicas adimensionales corriente-tiempo ($\ln(\Phi)-T$, B) obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para una secuencia de potencial tal que $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) + j\Delta E$ siendo $j=1, 2, \dots, 31$, $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. Los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ considerados son, respectivamente, -0.5 y -1 (líneas rojas); 0 y 0 (líneas negras); 0.5 y 1 (líneas azules). Las curvas logarítmicas representadas en B se restringen al intervalo de potencial [-0.1,0.1] V.

En general, la influencia de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en las curvas $\Phi-T$ y $\ln(\Phi)-T$, y por tanto en el grado de reversibilidad aparente del proceso, es compleja. Cuando se considera la influencia conjunta del incremento de ambos parámetros (véase la Figura III.7), el efecto global es la disminución de la pendiente de la curva logarítmica junto con el desplazamiento de la respuesta hacia potenciales más positivos. El incremento combinado (en valor absoluto) de

$\theta_E G$ y $\theta_E S$ se puede relacionar con un incremento general de las interacciones atractivas debido a una mayor incidencia de las interacciones de Van der Waals [40,77].

2.3. CURVAS DE CHIDSEY-TAFEL

Para determinar, o al menos estimar, los valores de $k_{ap}^{0'}$ y $E_{ap}^{0'}$, el enfoque más directo es el propuesto por Chidsey [80], en el que se representan las pendientes de las curvas logarítmicas cronoamperométricas obtenidas al aplicar diferentes potenciales, frente a los potenciales aplicados, obteniéndose una curva en forma de V (que denominaremos curva de Chidsey-Tafel), de la que pueden extraerse los valores de $2k_{ap}^{0'}$ y $E_{ap}^{0'}$ a partir de la ordenada y la abscisa del mínimo de dicha curva, respectivamente.

En la Figura III.8 se representan tres sets de curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{ef,D}) - (E - E_{ap}^{0'})$), calculados usando una secuencia de potencial análoga a la utilizada en la Figura III.6, para varios valores de $\theta_E G$ (mostrados en las curvas) y tres valores de $\theta_E S$ (1, 0 y -1, Figura III.8 A, B y C, respectivamente). Se han considerado los formalismos cinéticos de BV (líneas) y MH simétrico ($\gamma = 0$, símbolos). Para el caso de MH, se ha considerado una energía de reorganización $\Lambda = 40$ (es decir, $\lambda = 1$ eV) [72]. Los valores de $\ln(2)$ (líneas de trazos horizontales) y 0 (línea vertical de puntos) se corresponden con la ordenada y abscisa mínima de un caso ideal, y han sido incluidas en las tres figuras.

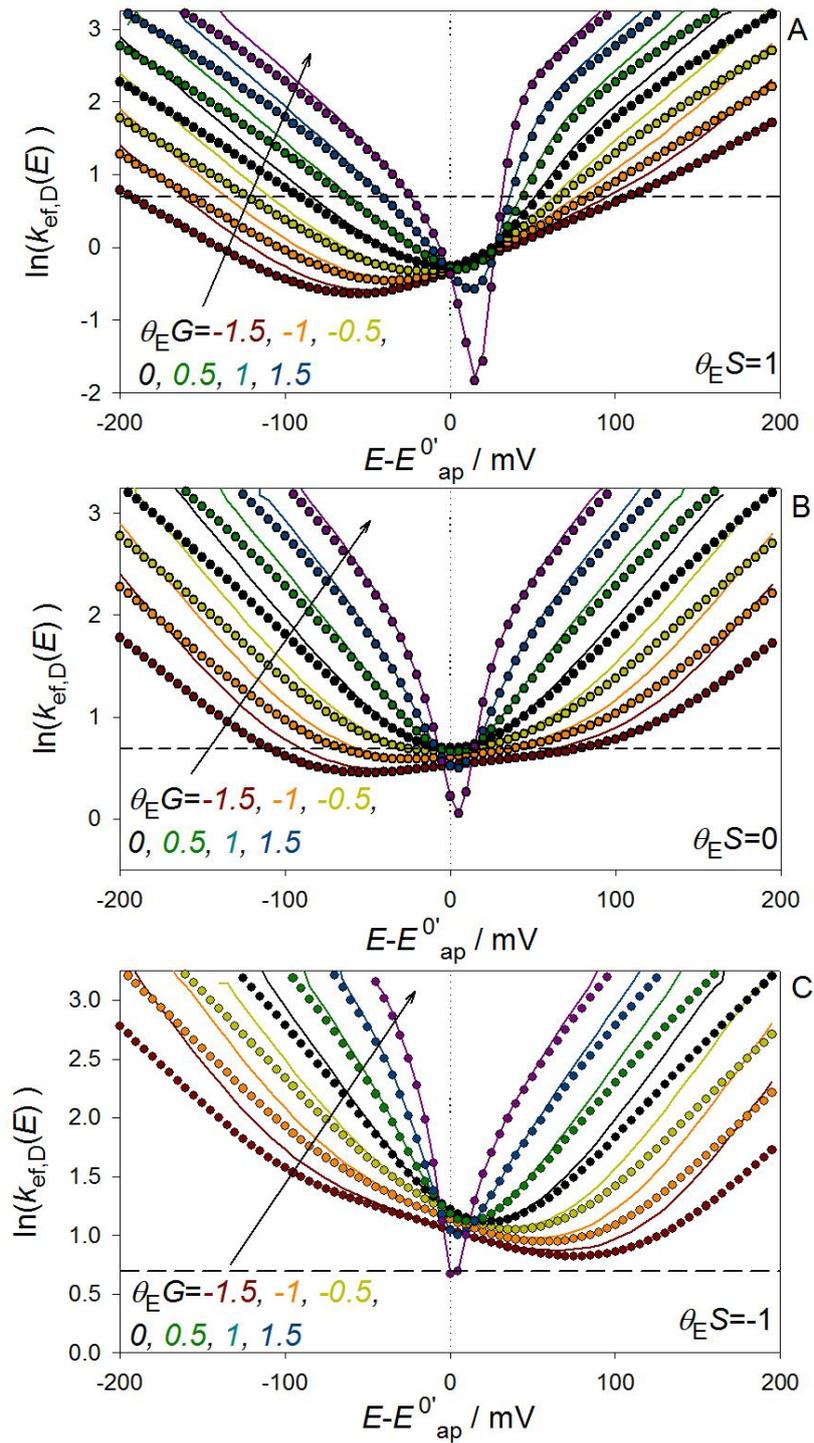


Figura III.8: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{\text{ef,D}}) - (E - E_{\text{ap}}^0)$), obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para una secuencia de potencial tal que $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^0) + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 31$, $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^0) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. Formalismos cinéticos de BV (líneas) con $\alpha = 0.5$ y de MH simétrico (símbolos) con $\Lambda = 40$. Los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ se indican en la figura.

A partir de las curvas anteriores, se observa que las interacciones intermoleculares causan una fuerte desviación de las curvas Chidsey-Tafel de la situación ideal (véase la curva con $\theta_E G = \theta_E S = 0$ en la Figura III.8.B). En general, el incremento de $\theta_E G$ lleva aparejado un mayor acercamiento de las ramas catódicas y anódicas de estas curvas, de tal forma que la respuesta electroquímica se desarrolla un intervalo de potencial más estrecho.

Además, se observa claramente que cuando $\theta_E S \neq 0$, la estimación de $k_{ap}^{0'}$ y $E_{ap}^{0'}$ usando el mínimo de estas curvas puede dar lugar a errores significativos. Así, para valores positivos de $\theta_E S$ (Figura III.8.A), la ordenada del mínimo está por debajo de la línea de $\ln(2)$ para cualquier valor de $\theta_E G$ (siendo este valor mucho más pequeño si $\theta_E G > 1$), mientras que se observa lo contrario para valores negativos de $\theta_E S$ (Figura III.8.C). Sirva como ejemplo que, para $\theta_E G = 0.5$ y $\theta_E S = -1$, hay una desviación negativa del -63% en el valor de $k_{ap}^{0'}$, mientras que para el mismo valor de $\theta_E G$ y $\theta_E S = 1$, se obtiene una desviación positiva del +53%. En cuanto a la abscisa del mínimo, para $\theta_E S \geq 0$ éste se encuentra en valores negativos de sobrepotencial y se desplaza a valores más positivos conforme aumenta el valor de $\theta_E G$, observándose la tendencia opuesta para valores negativos de $\theta_E S$.

La influencia de $\theta_E S$ es mucho más importante en la rama catódica de las curvas de Chidsey-Tafel, como se puede observar en la Figura III.9, en la que se han calculado estas curvas para un valor dado de $\theta_E G$ y diferentes valores de $\theta_E S$. Así se observa que en la rama catódica hay un decrecimiento de alrededor de una unidad de $\ln(k_{ef,D})$ por unidad de $\theta_E S$. Por otro lado, en la rama anódica la influencia de $\theta_E S$ se pierde a grandes valores de sobrepotencial dado que el exceso superficial de la especie R es prácticamente nulo y por tanto $e^{-\theta_E S f_R} \rightarrow 1$ (véase la ecuación (III.1)).

Cuando se utiliza el formalismo MH, aunque el mínimo de las curvas de Chidsey-Tafel lógicamente coincide con el calculado para BV, los valores de $\ln(k_{ef,D}(E))$ obtenidos son menores que los calculados con BV, especialmente en valores grandes de sobrepotencial. En este sentido, estas desviaciones son más importantes para valores negativos de $\theta_E G$ (ver por ejemplo las curvas con $\theta_E G \leq 0$ de la Figura III.8.A-C o en la Figura III.9.C).

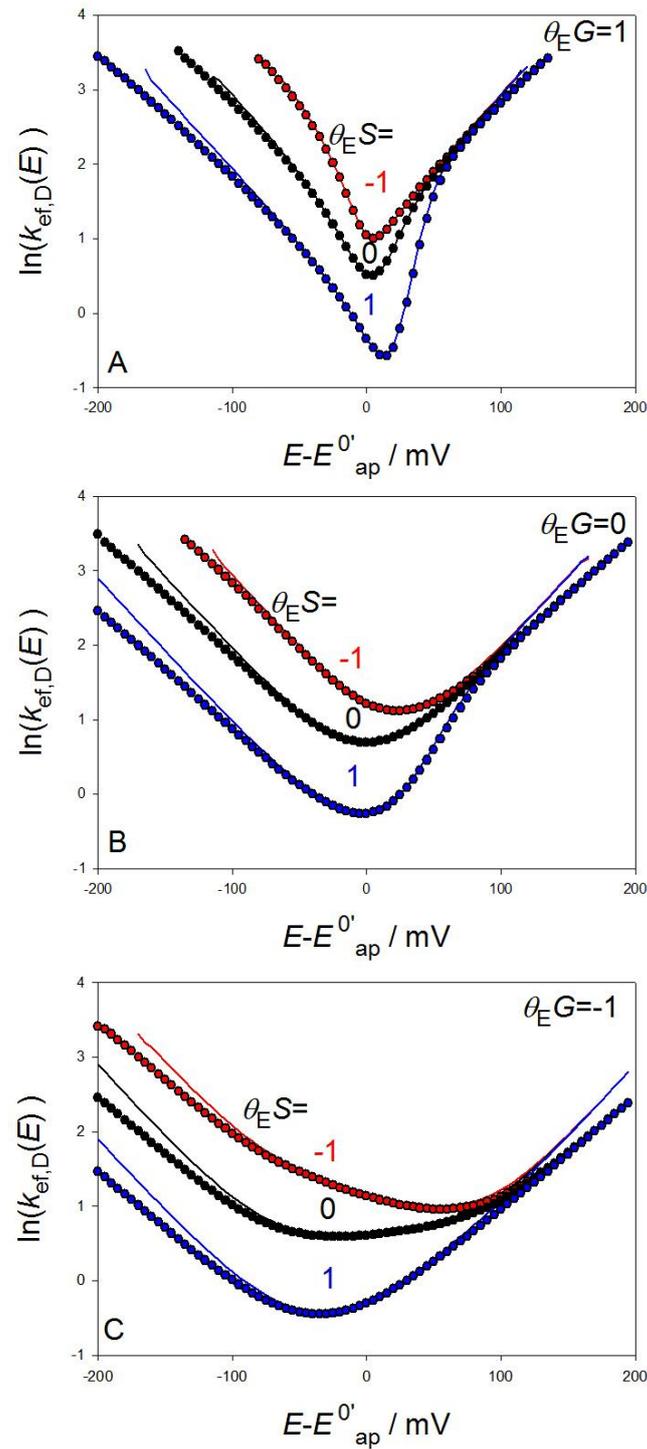


Figura III.9: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{\text{ref,D}}) - (E - E_{\text{ap}}^{0'})$), obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para una secuencia de potencial tal que $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 31$, $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. Formalismos cinéticos de BV (líneas) con $\alpha = 0.5$ y de MH simétrico (símbolos) con $\Lambda = 30$. Los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ se indican en la figura.

Como se ha mencionado anteriormente, no es posible resolver analíticamente la ecuación (III.1) para un valor determinado de potencial, pero se pueden obtener soluciones aproximadas para un valor muy negativo y muy positivo de potencial, tal y como se desarrolla en la sección del Capítulo II - 2.3.I.C. Agrupando las expresiones obtenidas para la constante de transferencia de carga efectiva deducidas en las ecuaciones (II.50) y (II.56) del mencionado desarrollo anterior,

$$\left. \begin{aligned} \ln\left(k_{\text{ef,D}}\Big|_{E \ll E_{\text{ap}}^{\sigma'}}\right) &\cong \theta_E G - \theta_E S + \ln\left(g\left(\eta_{\text{ap}}\right)\right) \\ \ln\left(k_{\text{ef,D}}\Big|_{E \gg E_{\text{ap}}^{\sigma'}}\right) &\cong \theta_E G + \ln\left(g\left(\eta_{\text{ap}}\right)\right) + \eta_{\text{ap}} \end{aligned} \right\} \quad \text{(III.5)}$$

Por tanto, es esperable que haya una dependencia lineal de $\ln(k_{\text{eff,D}})$ con el sobrepotencial, siempre que se cumpla la condición $\ln(g(\eta_{\text{ap}})) \cong \text{constante} \times \eta_{\text{ap}}$, de tal forma que de la intersección de estas líneas se pueden obtener los parámetros de interacción.

$$\eta_{\text{intersección}} = -\theta_E S \quad \text{(III.6)}$$

En el caso del formalismo BV, la dependencia lineal se cumplirá siempre ya que $\ln(g^{\text{BV}}(\eta_{\text{ap}})) = -\alpha\eta_{\text{ap}}$ (ver ecuación (II.16)). Por otro lado, en el caso del formalismo MH, $\ln(g^{\text{BV}}(\eta_{\text{ap}})) \cong A(\Lambda)\eta_{\text{ap}}$ con $A(\Lambda)$ siendo un valor constante para un Λ dado.

Respecto al efecto del factor de simetría γ , en la Figura III.10 se han representado las curvas de Chidsey-Tafel calculadas para $\theta_E G = 0.5$, $\theta_E S = -0.5$ y diferentes valores positivos (Figura III.10.A) y negativos (Figura III.10.B) de γ . Como se ha mencionado anteriormente [72], un valor no nulo de γ implica una asimetría en el requerimiento energético para las semirreacciones redox de oxidación y reducción, y por tanto, el incremento de $|\gamma|$ afectará a las pendientes relativas de las ramas catódica y anódica de las curvas de Chidsey-Tafel. De acuerdo con la Figura III.10.A, un valor positivo de γ da lugar a una disminución de las pendientes de la rama anódica y un incremento en las pendientes de la rama catódica (es decir, disminuir $k_{\text{ef}}\Big|_{E > E_{\text{min}}}$ y aumenta $k_{\text{ef}}\Big|_{E < E_{\text{min}}}$ para un valor dado de $|E - E_{\text{min}}|$, siendo E_{min} el potencial del mínimo), observándose el efecto contrario para un valor negativo de γ (véase la Figura III.10.B). La disminución de la pendiente de una de las ramas de la curva de Chidsey-Tafel está relacionada, en general, con fuertes limitaciones cinéticas de la correspondiente conversión redox (es decir, tenemos procesos de transferencia de carga lenta).

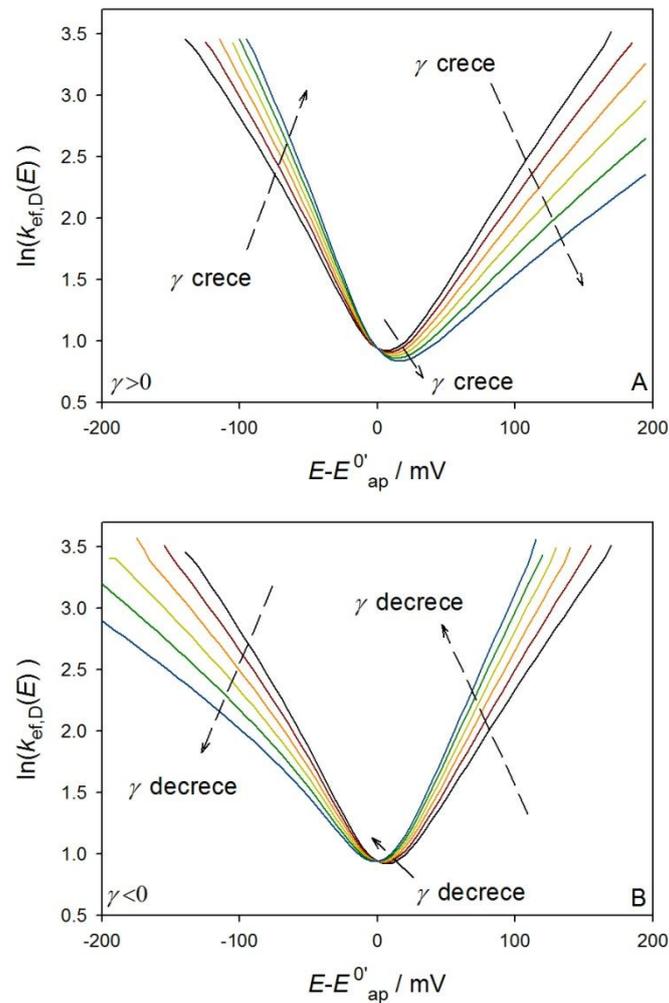


Figura III.10: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{\text{ef},D}(E)) - (E - E_{\text{ap}}^{0'})$), obtenidas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) para una secuencia de potencial tal que $E_j = (E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 31$, $(E_{\text{inicial}} - E_{\text{ap}}^{0'}) = -0.15$ V, $\tau = 0.25$ y $\Delta E = 0.01$ V. $\theta_E G = 0.5$ y $\theta_E S = -0.5$. Formalismo MH con $\Lambda = 30$ y diferentes valores de γ , positivos para la figura A y negativos para la figura B. Los valores de $|\gamma|$ son: 0 (líneas negras); 0.2 (líneas granates); 0.4 (líneas naranjas); 0.6 (líneas amarillas); 0.8 (líneas verdes) y 1.0 (líneas azules).

Es importante resaltar que las distorsiones que se observen en las curvas experimentales de Chidsey-Tafel estarán relacionadas con el efecto combinado de los parámetros de interacción y la asimetría de la constante de transferencia de carga (a través del valor γ , ver más adelante).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La teoría presentada en el Capítulo II se ha validado mediante el análisis de las respuestas cronoamperométricas de monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol / decanotiol (FcC11SH/C10SH) en electrodos policristalinos de oro y platino. Estas monocapas han sido preparadas mediante el método de autoensamblado, sumergiendo electrodos de oro y platino en mezclas de disoluciones etanólicas 1 mM de la sonda redox, 11-(Ferrocenil)undecanotiol y 1 mM de la especie electroquímicamente inactiva, 1-decanotiol, usando diferentes ratios volumen:volumen de los alcanotioles electroactivos y no electroactivos: 1:15, 1:10, 1:5 y 1:2.5 (siendo el primero de ellos el volumen de alcanotiol funcionalizado). En esta sección se analizará la influencia del grado de recubrimiento superficial de la especie electroactiva en la respuesta electroquímica de la monocapa.

3.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En lo que sigue se considerará que, en las condiciones de trabajo, las diferencias observadas entre las respuestas electroquímicas de monocapas con diferente grado de recubrimiento de especie electroactiva se deben únicamente a los cambios en el microentorno energético de la sonda redox en cada caso, pero no a la posible existencia de diferentes dominios estructurales de ferrocenos, esto es, a zonas de la monocapa con un carácter estructural determinado que se extiende a zonas de la monocapa lo suficientemente grandes como para dar lugar a una respuesta diferenciada. La validez de esta afirmación se analizará más adelante.

Tal y como se ha discutido previamente [30,45,84], uno de los principales debilidades del modelo LT es la premisa de una distribución totalmente aleatoria de las moléculas electroactivas en la monocapa (suposición “*fully randomized*”, FR), la cual podría parecer no ser compatible con la presencia de fuertes interacciones atractivas que resultarían en una cuasi-ordenación 2D del sistema. Sin embargo, la naturaleza policristalina de los sustratos utilizados dará lugar a una corriente promedio correspondiente a toda una amplia gama de diferentes micro-entornos superficiales, de tal forma que la respuesta global será razonablemente coincidente con la que se obtendría con una monocapa totalmente aleatoria (FR), a pesar de que pueda haber un cierto grado de orden local en algunos de dichos microentornos. Esta suposición es coherente con un modelo teórico más sofisticado desarrollado por Matsuda et al en el que la premisa FR se cambia por una “aproximación cuasi-química”, y se introduce un número de coordinación z para las moléculas electroactivas (véase [84]). En este modelo, los autores indican que para un número de vecinos $z \geq 10$ el comportamiento observado para la respuesta corriente-potencial coincide con el obtenido para una monocapa completamente desordenada.

Por tanto, el carácter “promedio” global de la corriente estaría indicando una combinación de diferentes números de coordinación, lo cual sería equivalente, en estas circunstancias a una monocapa aleatoria.

Se ha considerado que la caracterización de la respuesta electroquímica de las monocapas binarias se lleve a cabo en un medio etanólico. Aunque a día de hoy haya pocas contribuciones en la literatura dedicadas al análisis del comportamiento electroquímico de las monocapas en medios no acuosos (véase por ejemplo [85,86]), se ha elegido para el análisis de la respuesta cronoamperométrica un medio etanólico con el fin de evitar transiciones de fase o procesos de reordenación en la monocapa binaria, los cuales son frecuentes cuando la monocapa presenta recubrimientos medios-altos de especies electroactivas y se usa un medio de control acuoso, para los que se obtienen respuestas complejas (por ejemplo, múltiples picos en Voltametría Cíclica, véase [31–33,87]). Si se supone que, de acuerdo con referencias previas [31], se alcanza un recubrimiento completo de monocapa de ferroceno para un valor de exceso superficial de $\Gamma_M = 4.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, se ha trabajado en condiciones en las que el porcentaje de alcanotioles electroactivos confinados superficialmente, θ_{Fc} , se ha mantenido por debajo del 30% en todos los casos (véase los datos en la Tabla III.1).

Dado que el control electroquímico de este tipo de sistemas se lleva a cabo de forma mayoritaria con la técnica Voltametría Cíclica (CV, de acuerdo con su nombre en inglés), se comentará en primer lugar las características voltamétricas que exhiben estos sistemas en dicha técnica. La Figura III.11 y la Figura III.12 muestran las curvas corriente-potencial obtenidas en CV, correspondientes a cuatro de las monocapas formadas con diferente grado de recubrimiento de especies electroactivas en electrodos de oro (Figura III.11) y platino (Figura III.12), para diferentes valores de velocidad de barrido ($v=50, 100, 200$ y 300 mV s^{-1}). Los valores de los parámetros de pico para las diferentes velocidades de barrido (corriente de pico, potencial de pico y semianchura, fwhm por sus siglas en inglés “*full width at half maximum*”), correspondientes al barrido directo (anódico), se muestran en la Tabla III.1.

En las curvas de la Figura III.11 y la Figura III.12 se observa que los voltagramas presentan dos picos en todos los casos, con una característica forma gaussiana para recubrimientos bajos de ferroceno, $\theta_{Fc} \leq 2\%$ para las monocapas 1:15, que se distorsionan conforme θ_{Fc} aumenta hasta el 30% en el caso de las monocapas 1:2.5 en oro, para la que la distorsión de la señal es muy evidente (ver Figura III.11 C y D).

Los estudios experimentales sobre la influencia de las interacciones moleculares en las curvas CV se han enfocado de forma muy mayoritaria a procesos de transferencia de carga rápida (procesos Nernstianos) para los que, de acuerdo con [28,30], se han predicho valores de

semianchura de pico diferentes del valor ideal de 90 mV (para $T=298$ K,) y potenciales de pico dependientes del grado de recubrimiento de las especies electroactivas. En estas condiciones, el valor del parámetro $\theta_E G$ es crucial para determinar el carácter global atractivo / repulsivo de estas interacciones. Se han calculado los valores de $\theta_E G$ de las curvas experimentales CV usando el barrido anódico de los cuatro sistemas estudiados, usando para ello las ecuaciones (18)-(19) de la referencia [43], que son válidas únicamente para condiciones Nernstianas (ver la Tabla III.1). Dichas ecuaciones son:

$$fwhm^{Nernstiana} = \frac{2RT}{F} \left| \ln \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right) - \theta_E G \beta \right| \quad (III.7)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2 - \theta_E G}{4 - \theta_E G}} \quad (III.8)$$

En base al criterio anterior y los valores de los parámetros de pico, es evidente que las curvas CV de oro y platino se encuentran afectadas por la presencia de interacciones intermoleculares. Así, los valores de semianchura para bajos valores de θ_{Fc} son mayores de 90 mV (105-107 mV en el caso del oro y 98-102 mV para platino, con $\theta_E G = -0.27$ y -0.16 , respectivamente), revelando una presencia mayoritaria de interacciones repulsivas en las curvas CV. Cuando el recubrimiento de ferroceno, y por tanto la carga superficial, aumenta, los valores de semianchura comienzan a disminuir indicando un cambio en el carácter global de las interacciones, pasando de repulsivas a atractivas (ver por ejemplo las monocapas 1:2.5, en las que la semianchura está en el rango de 44-53 mV para oro y 57-59 mV para platino, con $\theta_E G = 0.84$ y $\theta_E G = 0.62$, respectivamente). Respecto a la influencia del grado de recubrimiento de alcanotioles funcionalizados con ferrocenos en la posición de las curvas CV, hay un desplazamiento de las respuestas a valores de potencial más bajos, tanto en los electrodos de oro como en los de platino, conforme θ_{Fc} aumenta, siendo más importante en el caso de los de platino.

Es importante tener en cuenta que la presencia de interacciones intermoleculares afecta no solo a la forma de la respuesta, sino también a la reversibilidad electroquímica de la misma. De acuerdo con la bibliografía, la curva CV de una molécula electroactiva confinada en la superficie de un electrodo puede ser considerada Nernstiana en base a las siguientes características: un potencial de pico y un ratio $I_{CV,pico} / v$ independientes de la velocidad de barrido v , y un valor de semianchura de 90 mV [28,30,69,70]. En el caso de un sistema ideal no Nernstiano (es decir, un sistema para el cual se cumple la condición $\log(k^0 / (Fv / RT)) \leq 1$, véase [27,69]), el incremento de la velocidad de barrido afecta a los tres parámetros de pico del

sistema (dando lugar a una disminución en la altura de pico, un desplazamiento del potencial de pico a valores más positivos/negativos dependiendo de si es un barrido anódico/catódico, y a un incremento en el valor de la semianchura).

En base a lo anterior, se puede observar que para recubrimientos bajos ($\theta_{Fc} \leq 2\%$, Figura III.11.A y Figura III.12.A), las dos primeras características de un sistema Nernstiano ideal se cumplen, pero conforme θ_{Fc} se incrementa, se observa la disminución del ratio ($I_{CV,pico} / \nu$) y el desplazamiento de la señal a potenciales más positivos del barrido directo (anódico) (ver Figura III.11 correspondiente a los electrodos de oro). La mayor sensibilidad de las curvas CV a la velocidad de barrido, así como al distorsión típica en forma gaussiana de las mismas, apuntan a una disminución de la constante de transferencia de carga aparente k_{ap}^0 (y por tanto una disminución del grado de reversibilidad electroquímica del proceso) cuando pasamos de las monocapas 1:15 a las 1:2.5, estando todo ello relacionado con el incremento de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (en valor absoluto).

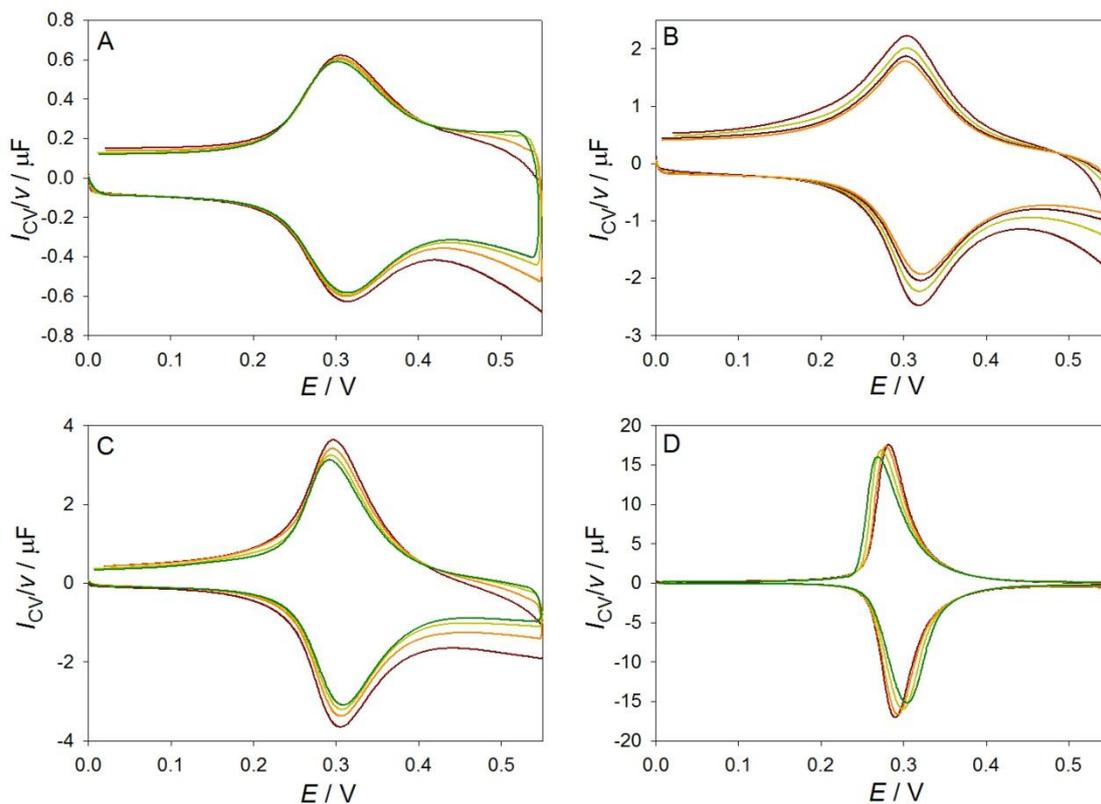


Figura III.11: Curvas corriente-potencial para Voltametría Cíclica correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de oro para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} (en %): A) 1.3%, disolución 1:15; B) 5.8%, disolución 1:10; C) 8.3%, disolución 1:5; D) 29%, disolución 1:2.5. Los valores de velocidad de barrido (en $V s^{-1}$) son: 0.050 (líneas granates); 0.100 (líneas naranjas); 0.200 (líneas amarillas); 0.300 (líneas verdes). EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T=298$ K.

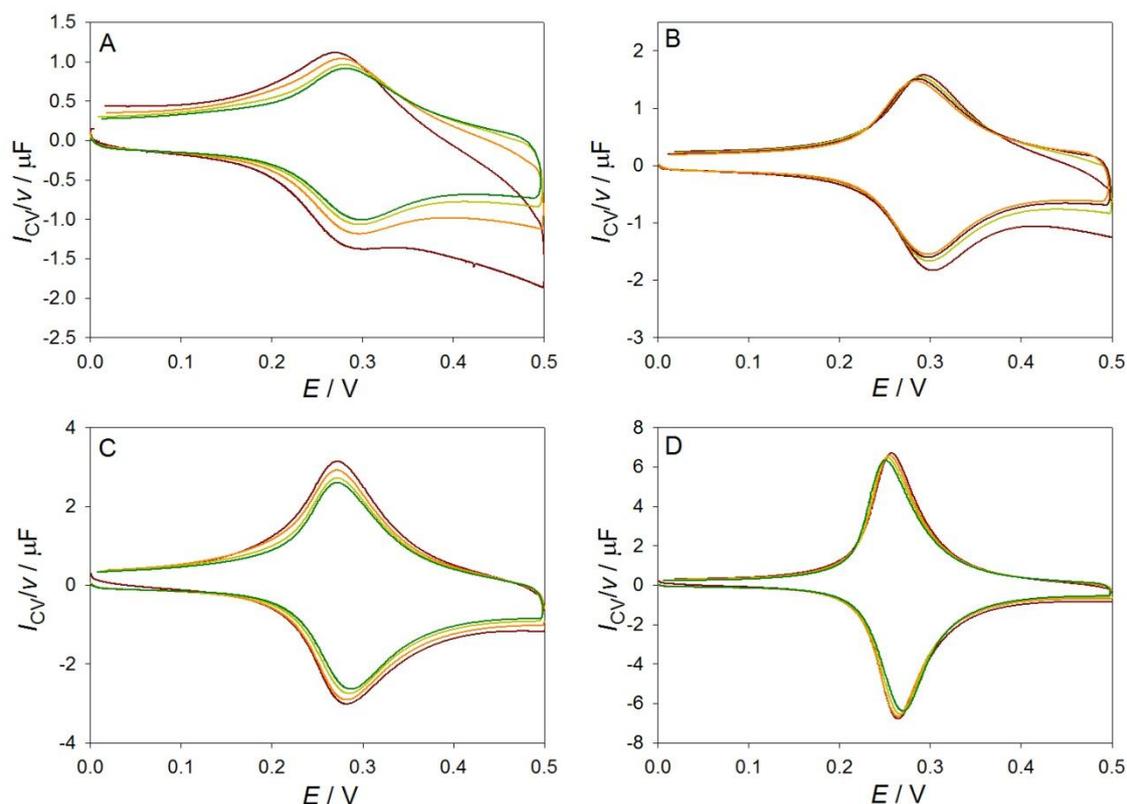


Figura III.12: Curvas corriente-potencial para Voltametría Cíclica correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de platino para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} (en %): A) 1.9%, disolución 1:15; B) 3.7%, disolución 1:10; C) 6.9%, disolución 1:5; D) 14%, disolución 1:2.5. Los valores de velocidad de barrido (en $V s^{-1}$) son: 0.050 (líneas grises); 0.100 (líneas naranjas); 0.200 (líneas amarillas); 0.300 (líneas verdes). EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T=298$ K.

En el caso de los electrodos de platino, las curvas CV mostradas en la Figura III.12 siguen las tendencias generales indicadas para los electrodos de oro aunque las curvas CV correspondientes a las monocapas más diluidas en el componente electroactivo ($\theta_{Fc} = 1.9\%$ y 3.7% para las monocapas 1:15 y 1:10, respectivamente) muestran un alto grado de distorsión debido al bajo ratio entre la señal faradaica y el ruido de fondo. Además, la influencia de la velocidad de barrido en las corrientes y potenciales de pico para las monocapas más concentradas en el componente electroactivo es menor que la observada para los electrodos de oro, hecho éste que sugiere un valor más alto de la constante de transferencia de carga aparente en el caso del platino.

Tabla III.1: valores de los mejores parámetros de pico de las curvas de la Figura III.12 y la Figura III.13. Se calcula el valor de $\theta_E G^{CV}$ usando las ecuaciones (III.7) y (III.8).

Electrodos de oro								
θ_{Fc} / (V:V)	ν / $mV s^{-1}$	$I_{pico,a}^{CV}$ / μA	$I_{pico,a}^{CV} / \nu$ / μF	$E_{pico,a}^{CV}$ / V	$fwhm$ / V	$\theta_E G^{CV}$	$Q_F /$ nC	$\Gamma_E \times 10^{11}$ mol / cm^2
1:15	50	0.020	0.406	0.305	0.095	-0.267	46.1	0.67
	100	0.040	0.400	0.302	0.106		45.4	
	200	0.080	0.398	0.301	0.101		45.2	
	300	0.121	0.402	0.304	0.097		47.3	
1:10	50	0.101	2.028	0.316	0.093	-0.066	222	2.81
	100	0.178	1.787	0.318	0.092		194	
	200	0.327	1.635	0.318	0.094		180	
	300	0.460	1.535	0.320	0.095		171	
1:5	50	0.144	2.888	0.303	0.086	0.191	300	4.04
	100	0.277	2.767	0.305	0.084		274	
	200	0.541	2.706	0.306	0.084		268	
	300	0.792	2.641	0.308	0.085		261	
1:2.5	50	0.840	16.800	0.290	0.044	0.918	944	13.98
	100	1.647	16.473	0.293	0.045		953	
	200	3.173	15.863	0.299	0.049		962	
	300	4.512	15.041	0.304	0.053		954	
Electrodos de platino								
θ_{Fc} / (V:V)	ν / $mV s^{-1}$	$I_{pico,a}^{CV}$ / μA	$I_{pico,a}^{CV} / \nu$ / μF	$E_{pico,a}^{CV}$ / V	$fwhm$ / V	$\theta_E G^{CV}$	$Q_F /$ nC	$\Gamma_E \times 10^{11}$ mol / cm^2
1:15	50	0.027	0.542	0.281	0.100	-0.166	60.3	0.91
	100	0.059	0.592	0.289	0.102		66.1	
	200	0.115	0.576	0.291	0.099		62.5	
	300	0.169	0.562	0.293	0.098		60.7	
1:10	50	0.062	1.238	0.299	0.087	0.038	120	1.77
	100	0.123	1.234	0.297	0.089		124	
	200	0.241	1.204	0.295	0.088		121	
	300	0.352	1.175	0.294	0.089		119	
1:5	50	0.116	2.312	0.280	0.093	0.023	246	3.31
	100	0.225	2.250	0.280	0.090		235	
	200	0.428	2.142	0.283	0.087		216	
	300	0.622	2.073	0.285	0.087		207	
1:2.5	50	0.315	6.298	0.264	0.059	0.617	472	6.75
	100	0.622	6.223	0.263	0.057		462	
	200	1.231	6.155	0.267	0.059		459	
	300	1.798	5.992	0.270	0.059		450	

El análisis en profundidad de la influencia de las interacciones intermoleculares en los parámetros de pico de la respuesta CV, incluyendo la influencia de los mismos en la constante aparente de la transferencia de carga se llevará a cabo en el Capítulo V. A continuación, vamos a realizar el análisis cinético de las respuestas electroquímicas de las monocapas binarias en estudio haciendo uso de la técnica cronoamperometría de multipulso.

Con el fin de determinar, o al menos estimar, el valor de $k_{ap}^{0'}$ en las diferentes monocapas estudiadas, se han representado las curvas $I-t$ y $\ln(I)-t$ para los electrodos de oro (Figura III.13 A y B) y platino (Figura III.14 A y B), correspondientes a la aplicación de una escalera de potencial tal que $E_j(V) = 0.15 + j\Delta E$ con $j = 1, 2, \dots, 35$ y $\Delta E = 0.01$ V. Los diferentes potenciales de la secuencia anterior se han aplicado para diferentes valores de la duración de los mismos en el rango de 1-100 ms.

Las curvas de la Figura III.13 y la Figura III.14 muestran una forma característica de dientes de sierra en línea con las predicciones teóricas mostradas en la Figura III.6 y la Figura III.7, con caídas de corriente más pronunciadas para las monocapas con un grado de recubrimiento de ferroceno menor (véanse las líneas granates de la Figura III.13.A y la Figura III.14.A, correspondientes a $\theta_{Fc} = 1.3$ % y $\theta_{Fc} = 2$ % para los electrodos de oro y platino respectivamente), y una dependencia casi lineal con el tiempo para el valor de θ_{Fc} más alto (véanse las líneas verdes de la Figura III.13.A y la Figura III.14.A, correspondientes a $\theta_{Fc} = 29$ % y $\theta_{Fc} = 14$ % para los electrodos de oro y platino respectivamente).

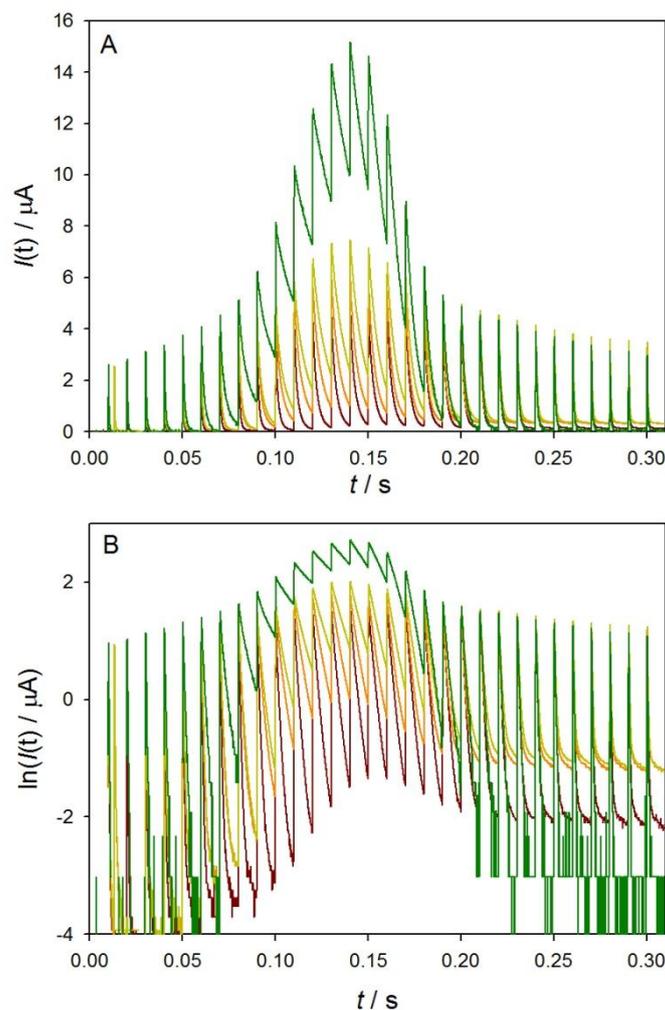


Figura III.13: Curvas corriente-tiempo ($I-T$, A) y curvas logarítmicas corriente-tiempo ($\ln(I)-T$, B) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de oro para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} : A) 1.3%, disolución 1:15 (líneas grises); B) 5.8%, disolución 1:10 (líneas naranjas); C) 8.3%, disolución 1:5 (líneas amarillas); D) 29%, disolución 1:2.5 (líneas verdes). $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j=1, 2, \dots, 35$, $\tau=0.010$ s y $\Delta E=0.01$ V. EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T=298$ K.

Respecto a las curvas logarítmicas de la Figura III.13b y la Figura III.14b, se observa claramente un decrecimiento en la pendiente de las líneas rectas conforme θ_{Fc} aumenta, hecho éste que pone de manifiesto una disminución de la constante de transferencia de carga efectiva $k_{cf}(E)$ y, en consecuencia, de la cinética del proceso de oxidación del ferroceno. Este resultado, de forma análoga a lo observado en Voltametría Cíclica, está claramente relacionado con el aumento del efecto de las interacciones intermoleculares.

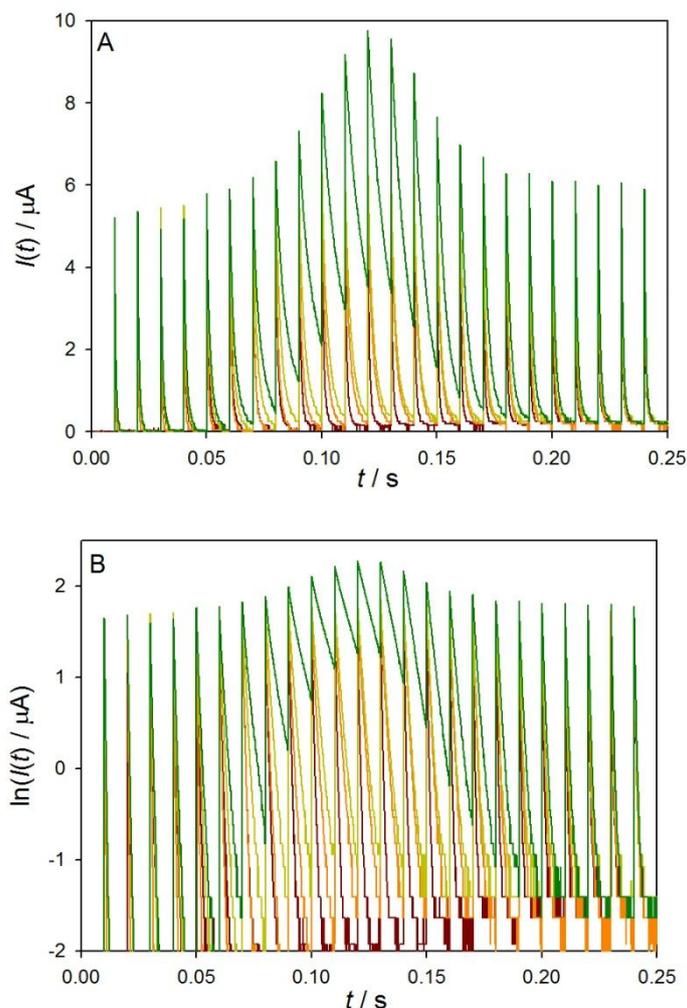


Figura III.14: Curvas corriente-tiempo ($I-T$, A) y curvas logarítmicas corriente-tiempo ($\ln(I)-T$, B) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de platino para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} : A) 1.9%, disolución 1:15 (líneas grises); B) 3.7%, disolución 1:10 (líneas naranjas); C) 6.9%, disolución 1:5 (líneas amarillas); D) 14%, disolución 1:2.5 (líneas verdes). $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j=1, 2, \dots, 35$, $\tau = 0.010$ s y $\Delta E = 0.01$ V. EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T=298$ K.

A partir de las curvas logarítmicas es posible obtener las curvas de Chidsey-Tafel para los electrodos de oro y platino de los cuatro sistemas estudiados, para así determinar las constantes de transferencia de carga efectiva a cada potencial y, usando estos valores, obtener la constante de transferencia de carga aparente y el potencial formal de cada monocapa de ferroceno, así como sus parámetros de interacción. Se va a considerar el formalismo MH y, por lo tanto, los parámetros a determinar serán Λ , γ , $k_{ap}^{0'}$, E_{ap}^0 , $\theta_E G$ y $\theta_E S$. Dado el alto número de parámetros desconocidos se seguirá una estrategia de ajuste numérico mediante diferentes iteraciones. Los valores $k_{ap}^{0'}$ y E_{ap}^0 obtenidos del mínimo de las curvas de Chidsey-Tafel se usarán como valores “semilla” para las sucesivas iteraciones, mientras que Λ se restringirá al

rango 25-40, ya que estos valores se corresponden con los valores experimentales habituales de la energía de reorganización para una monocapa electroactiva de alcanotioles con grupos redox similares [72,85,86]. Como se ha establecido en el apéndice 5.1, para asegurar una buena linealidad de las curvas $\ln(I) - t$, se deben emplear valores de tiempo que cumplan la condición $(k_{ap}^0 t) \geq 0.15$ (aunque este límite puede ser menor para valores negativos de $\theta_E S$). Para llevar a cabo los ajustes, se han utilizado tiempos de duración para cada potencial aplicado de 10 y 50 ms.

En la Figura III.15 y la Figura III.16 se muestran las curvas $\ln(k_{ef}) - E$ experimentales (círculos) de los cuatro sistemas para oro y platino respectivamente, para las monocapas de proporciones 1:15, 1:10 y 1:5 (con un tiempo de pulso de $\tau = 10$ ms). Por otro lado, superpuestas en estas mismas figuras se representan las curvas teóricas correspondientes a los mejores ajustes obtenidos (rombos), utilizando para ello la ecuación (III.1) con los parámetros recogidos en la Tabla III.2. En esta Tabla también se incluyen los valores de la constante de transferencia de carga efectiva y el potencial formal obtenidos directamente de las coordenadas del mínimo de las curvas de Chidsey-Tafel. Debido a sus características especiales, las monocapas de la proporción 1:2.5 (correspondientes a un tiempo de pulso de $\tau = 50$ ms) se representan en la Figura III.18 para los electrodos de oro y platino.

Las curvas de Chidsey-Tafel de la Figura III.15 correspondientes a electrodos de oro muestran forma de V, mientras que las correspondientes a electrodos de platino de la Figura III.16 son claramente no simétricas, mostrando una distorsión a sobrepotenciales positivos (tendiendo los valores experimentales de $\ln(k_{ef})$ hacia un valor prácticamente constante para potenciales por encima de 0.40 V, especialmente en el caso de la proporción 1:15 (Figura III.16.A)).

Tabla III.2 Valores de los mejores parámetros de ajuste Λ , $k_{ap}^{0'}$, $E_{ap}^{0'}$, θ_{EG} y θ_{ES} de las curvas de la Figura III.15, la Figura III.16 y la Figura III.18.

Electrodos de oro		Parámetros de ajuste					Mínimos de las curvas	
Proporción de ferroceno (θ_{Fc}) / (V:V)	θ_{EG}	θ_{ES}	$k_{ap}^{0'}$ / s ⁻¹	$E_{ap}^{0'}$ / V vs Ag QRE	Λ	γ	$k_{ap}^{0'}$ / s ⁻¹	$E_{ap}^{0'}$ / V vs Ag QRE
1:15	0.2	-0.3	355	0.325	30	0	426	0.326
1:10	0.5	-0.4	155	0.310	30	0	189	0.318
1:5	0.6	-0.8	80	0.302	30	0	96	0.310
1:2.5	1.3 1.3	-2.0 -1.9	12 9.5	0.287 0.286	30	-0.8 -0.9	14 12.5	0.296 0.294
Electrodos de platino		Parámetros de ajuste					Mínimos de las curvas	
Proporción de ferroceno (θ_{Fc}) / (V:V)	θ_{EG}	θ_{ES}	$k_{ap}^{0'}$ / s ⁻¹	$E_{ap}^{0'}$ / V vs Ag QRE	Λ	γ	$k_{ap}^{0'}$ / s ⁻¹	$E_{ap}^{0'}$ / V vs Ag QRE
1:15	0.2	-0.2	515	0.277	30	1.0	521	0.304
1:10	0.3	-0.3	215	0.275	30	0.7	233	0.294
1:5	0.3	-0.3	165	0.257	30	0.4	182	0.266
1:2.5	0.95 1.05	-0.8 -0.7	43 36	0.247 0.245	30	0	54.7 41.5	0.256 0.251

En ambas figuras puede observarse cómo, conforme aumenta el sobrepotencial en valor absoluto, los valores experimentales de $\ln(k_{ef}(E))$, obtenidos a partir de las pendientes de las representaciones del logaritmo de la corriente frente al tiempo, se desvían cada vez más de los valores teóricos. Las desviaciones son muy claras para potenciales por debajo de 0.23-0.24 V y por encima de 0.4 V para los electrodos de oro, y por debajo de 0.20-0.22 V y por encima de 0.4 V para los electrodos de platino. Son las monocapas de ferrocenos más diluidas, especialmente para el caso 1:15 (véase la Figura III.15.A y la Figura III.16.A), las que presentan mayores diferencias entre los valores teóricos y experimentales de $\ln(k_{ef}(E))$. Estas diferencias están relacionadas con el proceso de carga de la doble capa, que contamina o incluso domina la respuesta. En la práctica, en estas condiciones, el proceso de transferencia de carga presentaría una velocidad similar o mayor a la del proceso de carga de la doble capa. Por tanto, los valores de las pendientes de los logaritmos de los cronoamperogramas correspondientes a estas regiones no son válidos para la estimación de los parámetros cinéticos ni los de interacción ya que corresponden a $(R_u C_{dl})^{-1}$ (ver ecuación (III.11)). Para determinar un límite práctico de potencial por encima del cual no es fiable la información cinética obtenida, se han analizado los

transitorios de corriente en las regiones extremas de potencial. Para aquellas condiciones en las que la respuesta es netamente capacitiva o no faradaica, el logaritmo de la corriente permite obtener el valor de la constante de tiempo de la interfase en esas condiciones $(R_u C_{dl})^{-1}$ (véase el apéndice 5.1). En la Tabla III.3 se muestran los valores obtenidos para las constantes de tiempo correspondientes a una monocapa totalmente reducida y a una totalmente oxidada. En la Figura III.15 y la Figura III.16 se han marcado los límites $-\ln(R_u C_{dl})$ dados en esta tabla como una línea de trazos horizontal que delimitan los intervalos de potencial válidos para las medidas cinéticas.

Tabla III.3: Valores del logaritmo de la constante de tiempo de las monocapas FcC11SH/C10SH en electrodos de oro y platino para diferentes grados de recubrimiento de ferroceno. EtOH / 0.1 M ClO₄NBu₄. Subíndices “R” y “O” hacen referencia a los estados completamente reducido u oxidado de la monocapa electroactiva.

Proporción de ferroceno (θ_{Fc}) / (V:V)	Electrodos de oro		Electrodos de platino	
	$-\ln(R_u C_{dl} / s) _R$	$-\ln(R_u C_{dl} / s) _O$	$-\ln(R_u C_{dl} / s) _R$	$-\ln(R_u C_{dl} / s) _O$
1:15	8.34	7.68	7.96	7.35
1:10	7.66	7.43	8.02	7.26
1:5	7.76	7.50	7.60	7.26
1:2.5	7.90	7.70	7.79	7.79

Respecto a los valores obtenidos de los parámetros cinéticos y de interacción a partir de los diferentes ajustes mostrados en la Tabla III.2, se puede concluir que el valor $\Lambda = 30$ para la energía de reorganización (correspondiente a $\lambda = 0.75$ eV), da lugar a ajustes satisfactorios tanto en los electrodos de oro como en los de platino. Los valores de la constante de transferencia de carga aparente k_{ap}^0 obtenidos en los ajustes son menores que los obtenidos del mínimo de las curvas con unas desviaciones de alrededor del 20-22% para oro y 13-16% para platino, indicando un valor negativo del parámetro $\theta_E S$ (en línea con las conclusiones extraídas para la Figura III.8 y la Figura III.9). Es más, la constante de transferencia de carga aparente k_{ap}^0 disminuye cuando se incrementa θ_{Fc} de 355 a 80 s⁻¹ en el caso de los electrodos de oro, y de 521 a 165 s⁻¹ en el caso de los de platino, cuando se pasa de una monocapa 1:15 a una 1:5. La disminución de k_{ap}^0 indica una progresiva ralentización del proceso de transferencia de carga asociado con el incremento de las interacciones atractivas ($\theta_E G$ aumenta de 0.2 a 0.6 para los electrodos de oro y de 0.2 a 0.3 para los de platino) junto con un decrecimiento del parámetro $\theta_E S$ (que disminuye de -0.3 a -0.8 para los electrodos de oro, y de 0.1 a -0.3 para los de platino). Estos resultados son coherentes con el modelo S-LT, que predice que el decrecimiento

del término $\theta_E(S-G)$ implica un decrecimiento de la constante de transferencia de carga aparente (ver ecuación (II.41)).

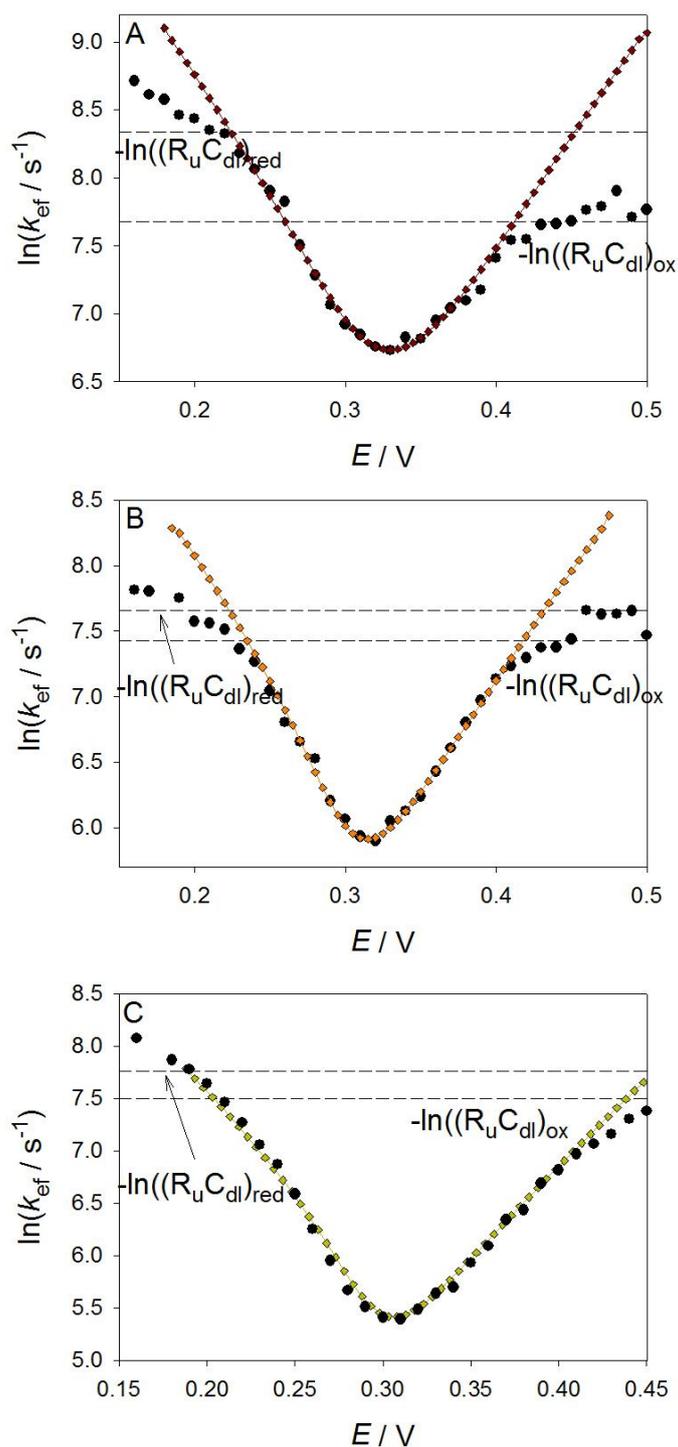


Figura III.15: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{ef})-(E)$), experimentales (círculos negros) y teóricas (rombos coloreados) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de oro para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} : A) 1.3%, disolución 1:15 (granate); B) 5.8%, disolución 1:10 (naranja); C) 8.3%, disolución 1:5 (amarillo). $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 35$, $\tau = 0.010$ s y $\Delta E = 0.01$ V.

EtOH / 0.1 M ClO₄NBu₄, T=298 K. Curvas teóricas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) con los parámetros mostrados en la Tabla III.2. Líneas horizontales a trazos correspondientes a los valores de $-\ln(R_u C_{dl})$ para monocapas totalmente reducidas y oxidadas, mostrados en la Tabla III.3.

Junto con el fuerte decrecimiento de la constante de transferencia de carga aparente para la oxidación del ferroceno conforme aumenta θ_{Fc} para ambos electrodos, hay importantes diferencias entre las monocapas de oro y platino. En el caso de los electrodos de oro, al simetría de las curvas de Chidsey-Tafel de la Figura III.15 es evidente, y por tanto el valor de $\gamma = 0$ se ha usado en los tres gráficos mostrados en la figura. Sin embargo, las curvas $\ln(k_{cf}) - E$ para los electrodos de platino, especialmente en el caso 1:15, son fuertemente asimétricas, y por tanto es necesario un valor positivo de γ para obtener ajustes satisfactorios. El valor de γ empleado para los electrodos de platino decrece conforme aumenta el valor de θ_{Fc} (este efecto se aprecia claramente en la rama anódica de las curvas de Chidsey-Tafel, la cual se “eleva” conforme el recubrimiento redox aumenta). Como se ha establecido en la sección 2.3, un valor positivo de γ indica para unas constantes de fuerza mayores para las especies de oxidadas que para las reducidas (o menores pendientes de las ramas anódicas de las curvas de Chidsey-Tafel, véase la Figura III.10). Es más, para los electrodos de platino, los parámetros de interacción toman valores menores comparados con los de los electrodos de oro (véase la Tabla III.2). Ambos hechos sugieren que, para un bajo recubrimiento de ferroceno (para el que se obtienen valores absolutos pequeños de $\theta_E G$ y $\theta_E S$), la “acomodación” de las sondas redox oxidadas en la monocapa es más difícil en platino que en oro, por lo que las interacciones intermoleculares son más intensas. Esta “acomodación” está relacionada con las energías de los procesos que tienen lugar cuando se oxida el ferroceno, es decir, los cambios en la solvatación, la conformación y las interacciones con el entorno. Por tanto, el incremento de estas interacciones, ligado al recubrimiento θ_{Fc} , sugiere un entorno electrostático cada vez más favorable en la monocapa (es decir, los requisitos energéticos son menores), para la estabilización de los grupos ferrocenio. Las diferentes magnitudes de las interacciones en ambos metales pueden estar relacionadas con una estructura diferente de las monocapas de alcanotioles, que cambian en función del recubrimiento de ferroceno. Si la suposición anterior es correcta, para altos valores de θ_{Fc} , (y por tanto altos valores absolutos de $\theta_E G$ y $\theta_E S$), el estado oxidado (ferrocenio) de la sonda redox en la monocapa sería más estable y se requerirán valores próximos a cero (o incluso valores negativos) de γ en los ajustes de las respuestas de electrodos de oro y platino (véase la Figura III.18).

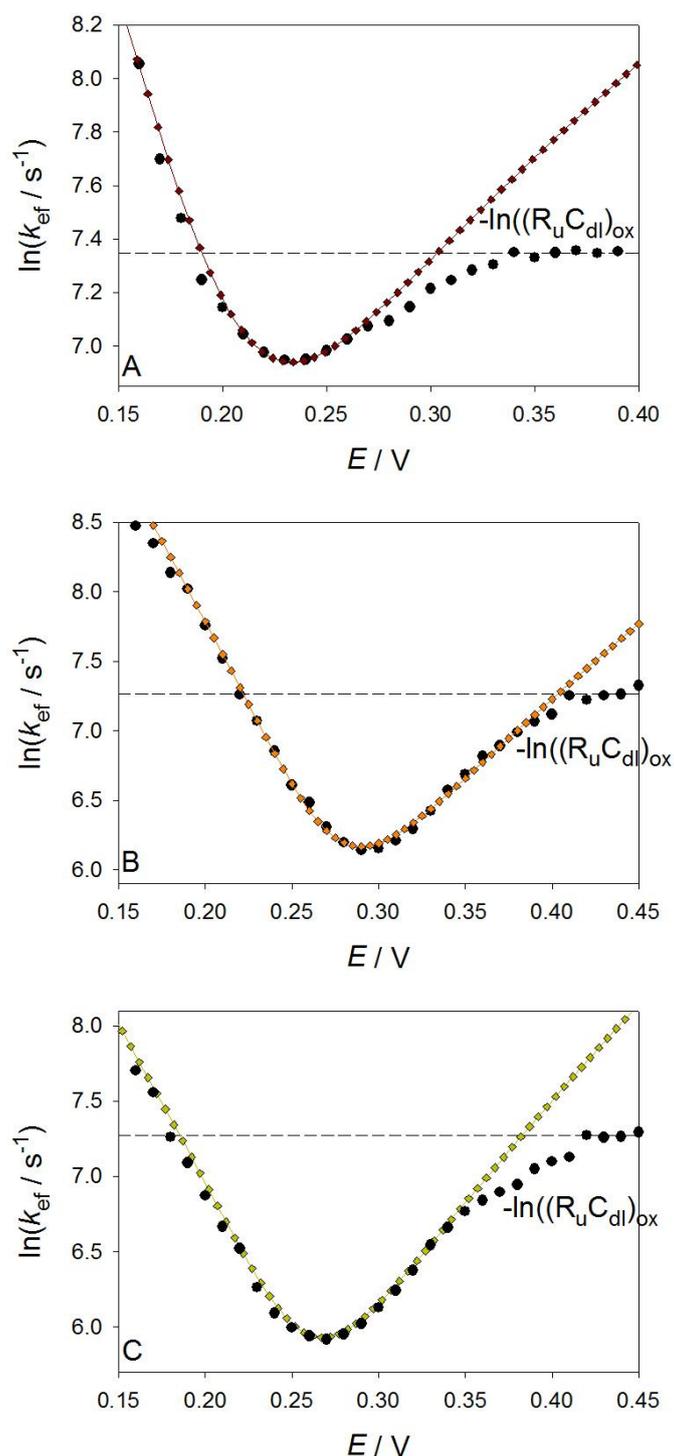


Figura III.16: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{ef})-(E)$), experimentales (círculos) y teóricas (rombos) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de platino para diferentes grados de recubrimiento superficial θ_{Fc} : A) 1.9%, disolución 1:15 (granate); B) 3.7%, disolución 1:10 (naranja); C) 6.9%, disolución 1:5 (amarillo). $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 35$, $\tau = 0.010$ s y $\Delta E = 0.01$ V. EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T=298$ K. Curvas teóricas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) con los parámetros mostrados en la Tabla III.2. Líneas horizontales a trazos correspondientes a los valores de $-\ln(R_u C_{dl})$ para monocapas totalmente reducidas y oxidadas, mostrados en la Tabla III.3.

Las curvas correspondientes a las monocapas 1:2.5 de oro y platino se han representado en la Figura III.18. Estas respuestas muestran mayor complejidad comparadas con las monocapas de ferroceno más diluidas. Una primera evidencia de este hecho se extrae del análisis de la evolución del logaritmo de la corriente con el tiempo para ambos electrodos, ya que muestran dos zonas claramente diferenciadas con pendientes que cambian con el potencial aplicado (véase como ejemplo la Figura III.17). Esto sugiere la existencia de dos tipos de ferrocenos, que se denotarán como tipo I y tipo II, con parámetros cinéticos y de interacción diferentes, los cuales presentan diferentes entornos electrostáticos y, en consecuencia, una funcionalidad redox diferente, un hecho conocido para recubrimientos θ_{Fc} medios-altos [32,33,40].

Esta situación no se ha considerado hasta ahora debido a los bajos valores de θ_{Fc} de las monocapas de la Figura III.15 y Figura III.16. Es importante mencionar que bajo estas condiciones, el análisis de las curvas de Chidsey-Tafel no puede realizarse salvo que las constantes de transferencia de carga aparentes de los dos procesos redox que tienen lugar sean suficientemente diferentes para que sea posible llevar a cabo una discriminación cinética entre ellas, tal y como se discute en [88]. En cualquier otro caso, el logaritmo de la corriente cronoamperométrica no coincidiría con k_{ef} ya que el logaritmo de $I_{Total} (= I_I + I_{II})$ no mostrará una dependencia lineal con el tiempo o bien, si se mantiene la linealidad, las pendientes serían una combinación de $k_{ef,I}$ y $k_{ef,II}$.

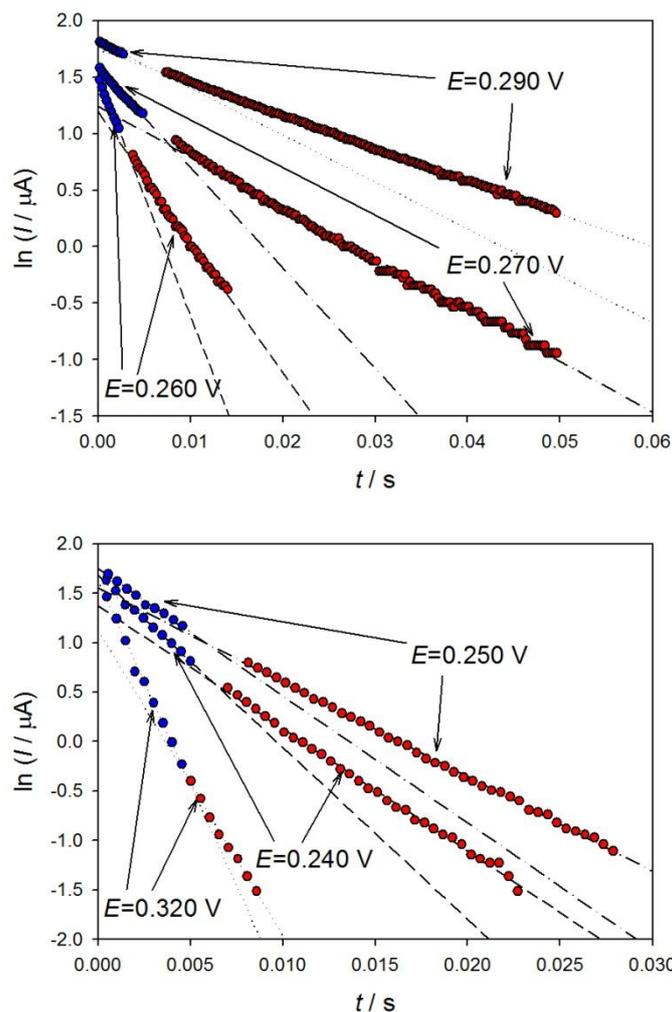


Figura III.17: Curvas logarítmicas corriente-tiempo ($\ln(I) - T$) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de oro (A) y platino (B) para diferentes potenciales aplicados (indicados en las curvas) de una secuencia. $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 35$, $\tau = 0.050$ s y $\Delta E = 0.01$ V. EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T = 298$ K. Las líneas se corresponden con las regresiones lineales de cada conjunto de datos.

Teniendo en cuenta lo anterior, y dado que las curvas experimentales $\ln(k_{cf}) - E$ se muestran dos secciones lineales claramente separadas en las monocapas 1:2.5, es posible desacoplar ambas respuestas y por tanto obtener dos curvas de Chidsey-Tafel. Para ello, se han considerado los cronoamperogramas correspondientes a tiempos de pulso de 10 y 50 ms con el fin de asegurar una buena linealidad de las curvas logarítmicas resultantes. El resultado de dichos ajustes para ambos electrodos se muestra en la Figura III.18. Los puntos azules y rojos se corresponden con las pendientes obtenidas en tiempos cortos (1-5 ms) y largos (2-30 ms) respectivamente. En ambos casos, las curvas de Chidsey-Tafel tienen una forma similar, con diferencias en la rama catódica (lo que sugiere diferentes valores de $\theta_E S$, véase la Figura III.9), la presencia de dos mínimos diferentes y el solapamiento de la rama anódica, alcanzando un límite constante para un potencial muy anódico. Los parámetros de ajuste de ambas curvas en

cada electrodo, dados en la Tabla III.2, muestran diferencias de 2 mV en el potencial formal aparente y de alrededor de un 24-30% en el valor de la constante de transferencia de carga aparente, lo cual nos indica la gran sensibilidad de la cronoamperometría para la discriminación cinética.

Es más, las curvas de Chidsey-Tafel para los electrodos de oro mostrados en la Figura III.18.A son claramente asimétricas, a diferencia de lo que se observa para bajos recubrimientos de ferroceno (Figura III.15), y presentan grandes valores absolutos de los parámetros de interacción ($\theta_E G = 1.3$ y $\theta_E S = -2.0$ y -1.9), siendo necesarios valores negativos de γ (-0.8 y -0.9) para obtener ajustes satisfactorios. Como se ha indicado anteriormente, valores negativos de γ indican que el estado reducido del ferrocinio de la sonda redox en la monocapa es más lento. Esta evidencia para recubrimientos electroactivos medio-altos ha sido previamente reportada para diversos grupos redox sobre oro [72,89].

En el caso de electrodos de platino, se obtienen curvas de Chidsey-Tafel mucho más simétricas que las correspondientes a valores bajos de θ_{Fc} (véase la Figura III.16). De hecho, se ha utilizado el valor $\gamma = 0$ para ajustar ambas curvas. Esto apunta de nuevo a una estructura de la monocapa en la que las interacciones intermoleculares progresivamente desestabilizan a las especies oxidadas comparadas con los resultados para bajos recubrimientos de ferrocenos, lo que implica que, para el recubrimiento utilizado no haya “asimetrías” cinéticas entre la oxidación del ferroceno y la reducción del ferrocinio. Como en el caso de los electrodos de oro, este resultado es coherente con publicaciones previas, que muestran curvas Marcus-Hush simétricas para altos recubrimientos de ferroceno en platino [89].

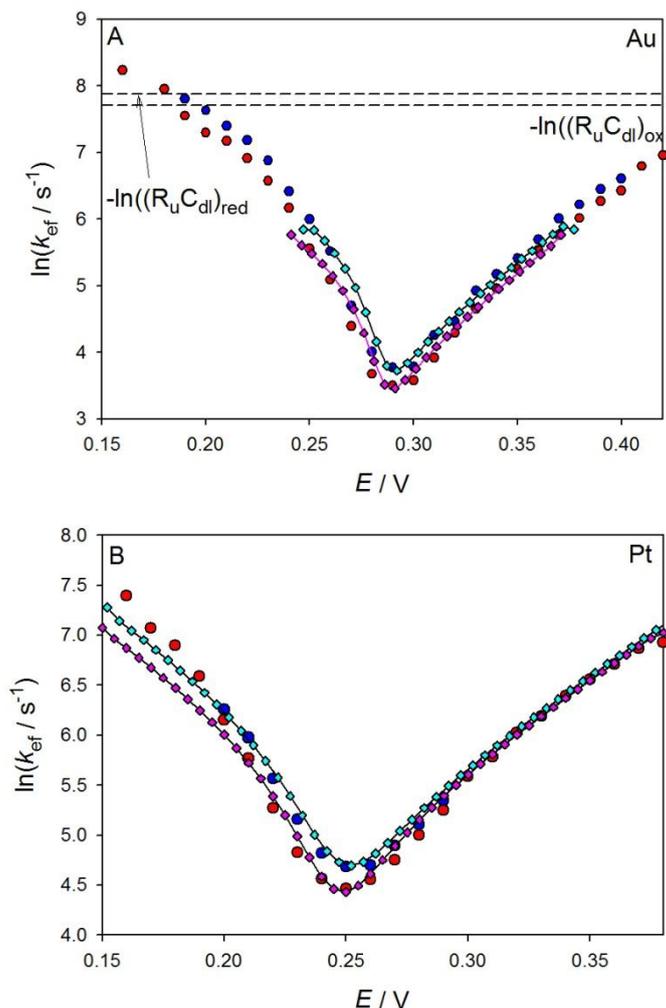


Figura III.18: Curvas de Chidsey-Tafel ($\ln(k_{\text{ef}}) - (E)$), experimentales (círculos) y teóricas (rombos) correspondientes a monocapas binarias de FcC11SH/C10SH sobre electrodos de oro (A) y platino (B) para las monocapas de disolución 1:2.5 con un grado de recubrimiento superficial θ_{Fc} de 29% y 14, para oro y platino respectivamente. $E_j = 0.15 + j\Delta E$ siendo $j = 1, 2, \dots, 35$, $\tau = 0.010$ s y $\Delta E = 0.01$ V. EtOH / 0.1 M ClO_4NBu_4 , $T = 298$ K. Curvas teóricas a partir de la resolución numérica de la ecuación (III.1) con los parámetros mostrados en la Tabla III.2. Líneas horizontales a trazos correspondientes a los valores de $-\ln(R_u C_{\text{dl}})$ para monocapas totalmente reducidas y oxidadas, mostrados en la Tabla III.3.

Se puede concluir que la magnitud de las interacciones intermoleculares es diferente en electrodos de oro y platino, un hecho que sugiere diferentes estructuras de las correspondientes monocapas de alcanotioles. El incremento en el recubrimiento de ferroceno provoca cambios en la estructura, mucho más notables para el oro, que dan lugar a una fuerte ralentización del proceso de transferencia de carga junto con la aparición de diferentes dominios y un cambio en la estabilidad relativa de los estados reducido y oxidado de la sonda redox en la monocapa.

4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha presentado el análisis de la respuesta cronoamperométrica de monocapas binarias a partir de un modelo teórico en el que se ha incluido la influencia sobre las mismas de la presencia de interacciones intermoleculares y se ha considerado el formalismo cinético de Marcus-Hush. Esta técnica ha permitido llevar a cabo un análisis detallado de la dinámica de los procesos de transferencia de carga en diferentes situaciones experimentales.

La respuesta corriente-tiempo potencial permite estudiar toda la respuesta y muestra una gran sensibilidad a las condiciones concretas de cada sistema. Así, a partir de las curvas de Chidsey-Tafel, se han podido obtener los parámetros cinéticos y de interacción de monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol obtenidas para diferentes grados de recubrimiento del alcanotiol electroactivo en dos electrodos policristalinos: oro y platino. La influencia de dicho grado de recubrimiento sobre dichos parámetros es notable, observándose una disminución de la constante de transferencia de carga de un orden de magnitud cuando pasamos de recubrimientos bajos (sistemas 1:15) a recubrimientos intermedios (sistemas 1:2.5). Además, en este último caso, se ha podido discriminar cinéticamente la respuesta de dos posibles tipos de alcanotioles electroactivos y los datos sugieren que el sustrato condiciona la estructura de la monocapa. La técnica cronoamperométrica ha permitido obtener información sobre la influencia sobre la respuesta electroquímica de la cinética redox y de la presencia de interacciones, lo que la convierte en una alternativa muy interesante frente a la Voltametría Cíclica, la cual, aunque mucho más utilizada para la caracterización de estos sistemas, no lleva a relevar la complejidad subyacente de las respuestas electroquímicas de estos sistemas.

5. APÉNDICE

5.1. INFLUENCIA DE LA CORRIENTE DE DOBLE CAPA EN LA RESPUESTA CRONOAMPEROMÉTRICA SIN INTERACCIONES INTERMOLECULARES

La medida experimental de un transitorio corriente-tiempo presenta, de forma aproximada, una componente faradaica correspondiente al proceso redox, y una componente capacitiva o no faradaica [69,70]. Así, la corriente total se puede expresar como:

$$\Phi_T = \Phi_f + \Phi_c \quad (\text{III.9})$$

que para la aplicación de un salto de potencial de magnitud ΔE se expresan como [69,70]

$$\Phi_f = k_{\text{ox}} \tau e^{-k_{\text{ox}} t} \quad (\text{III.10})$$

$$\Phi_c = \frac{I_c \tau}{Q_E} = \frac{\tau}{Q_E} \frac{\Delta E}{R_u} e^{-t/(R_u C_{dl})} \quad (\text{III.11})$$

donde $\Phi = I \tau / Q_E$, $Q_E = F A \Gamma_E$. R_u y C_{dl} son, respectivamente, la resistencia no compensada y la capacitancia de doble capa de la interfase monocapa-disolución. En esta expresión se ha considerado un valor único de la capacitancia de doble capa (es decir, se ha supuesto que el estado redox de la especie electroactiva adsorbida no afecta a dicha capacidad, $C_{dl}^{red} \approx C_{dl}^{ox} \approx C_{dl}$). En general esta suposición es restrictiva y puede ampliarse el tratamiento presentado en esta sección considerando dos valores límite de capacitancia relacionados con los estados totalmente reducido (C_{dl}^{red}) y totalmente oxidado (C_{dl}^{ox}) de la especie confinada, tal y como se describe en [90].

Tanto la respuesta faradaica como la capacitiva o no faradaica tienen una dependencia temporal exponencial. Por tanto, el logaritmo de ambas expresiones da lugar a una relación lineal entre $\ln(\Phi)$ y el tiempo, siendo las pendientes de dichas dependencias k_{ox} y $(R_u C_{dl})^{-1}$, respectivamente. A continuación se analizará la influencia de la componente capacitiva o no faradaica sobre la corriente total medida, de tal forma que sea posible determinar qué zona de la curva logarítmica permite determinar la constante de transferencia de carga aparente (k_{ox}) o con la llamada constante de tiempo ($R_u C_{dl}$), la cual es característica de la doble capa.

En las figuras Figura III.19 y Figura III.20 se muestran las curvas corriente-tiempo y logaritmo de la corriente-tiempo correspondientes a tres situaciones: $k_{\text{ox}} < (R_u C_{dl})^{-1}$ (A), $k_{\text{ox}} \approx (R_u C_{dl})^{-1}$ (B) y $k_{\text{ox}} > (R_u C_{dl})^{-1}$ (C). Puede observarse en los tres casos una transición en la respuesta (Φ y $\ln(\Phi)$) de tiempos cortos a tiempos largos. Cuando el proceso de transferencia

de carga es el paso limitante (A), la pendiente de $\ln(\Phi)$ (línea negra) se corresponde netamente con la aportación faradaica de la corriente k_{ox} (línea azul) para tiempos superiores a 0.06 s, por lo que $\Phi_T \cong \Phi_f$. Por tanto, es posible llevar a cabo medidas cinéticas usando el valor de la pendiente de la corriente, tal y como se requiere para las curvas de Chidsey-Tafel explicadas anteriormente. Sin embargo, en los dos casos restantes (B) y (C), la pendiente de $\ln(\Phi)$ no coincide con la aportación faradaica, y por tanto, no se puede extraer información cinética debido a la contaminación en la respuesta fruto de la corriente no faradaica de la doble capa. De hecho, para el caso (C), sólo podemos extraer información sobre dicho proceso.

Por tanto, el producto $(R_u C_{dl})$ fija un valor límite práctico de la constante de transferencia de carga efectiva que se puede determinar, y por tanto, la aplicabilidad de las soluciones aproximadas dadas por la ecuación (III.5) se encuentra muy restringida.

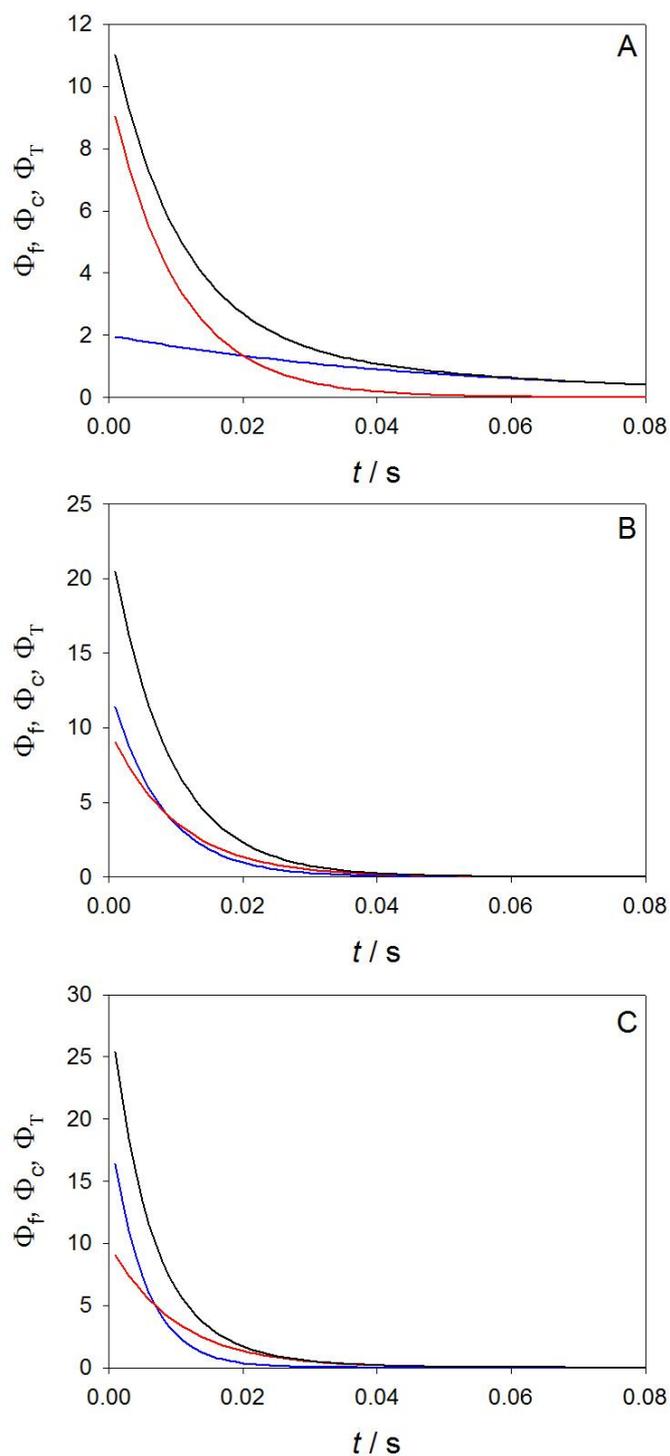


Figura III.19: Corriente total (Φ_T , líneas negras), faradaica (Φ_f , líneas azules) y capacitiva (Φ_c , líneas rojas), obtenidas a partir de la aplicación de un potencial constante a una monocapa electroactiva en ausencia de interacciones, calculadas con las ecuaciones (III.9)-(III.11). $R_u = 1 \text{ k}\Omega$, $C_{dl} = 10 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$, $\tau = 0.1 \text{ s}$, $Q_E = 1 \text{ }\mu\text{C}$ y $\Delta E = 0.1 \text{ V}$. Los valores de k_{ox} (en s^{-1}) son: 100, A; 130, B; 200, C.

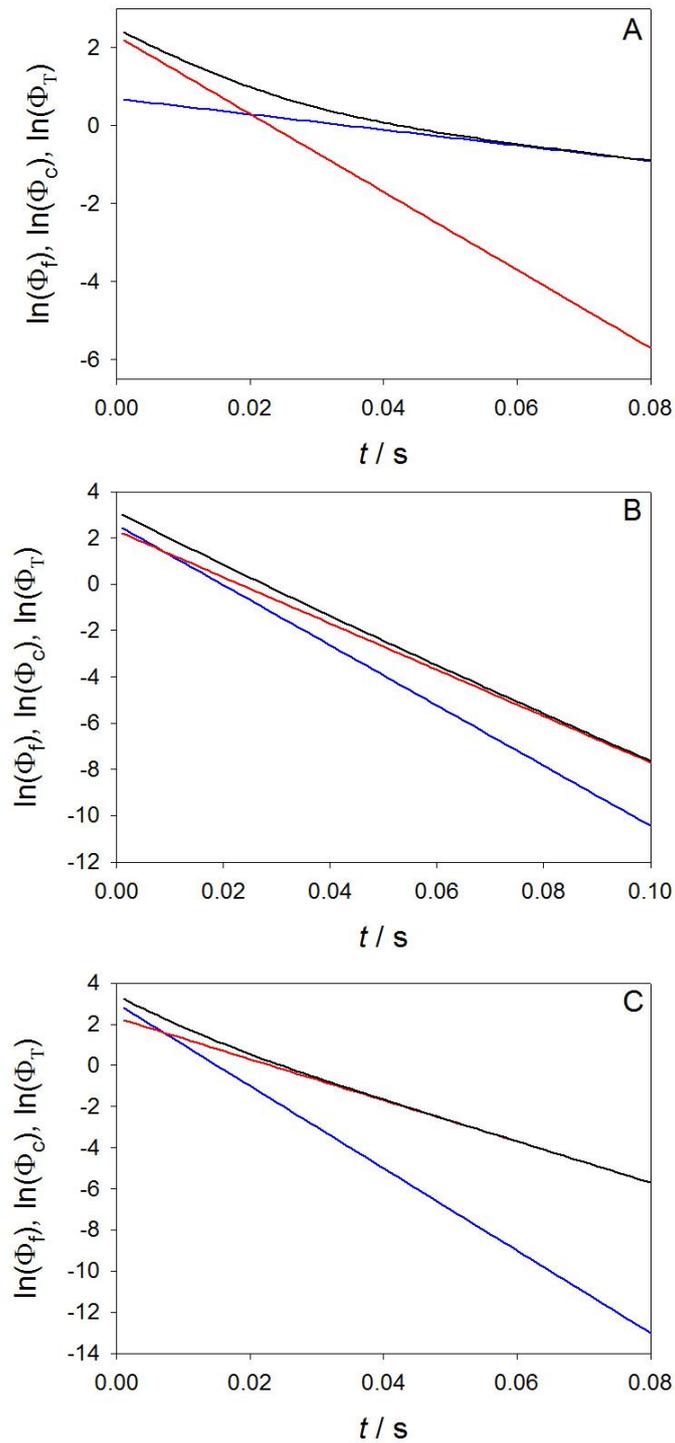


Figura III.20: Evolución temporal de los logaritmos de la corriente total ($\ln(\Phi_T)$, líneas negras), faradaica ($\ln(\Phi_f)$, líneas azules) y capacitiva ($\ln(\Phi_c)$, líneas rojas), obtenidas a partir de la aplicación de un potencial constante a una monocapa electroactiva en ausencia de interacciones, calculadas con las ecuaciones (III.9)-(III.11). $R_u = 1 \text{ k}\Omega$, $C_{dl} = 10 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$, $\tau = 0.1 \text{ s}$, $Q_E = 1 \text{ }\mu\text{C}$ y $\Delta E = 0.1 \text{ V}$. Los valores de k_{ox} (en s^{-1}) son: 100, A; 130, B; 200, C.

CAPÍTULO IV - ONDA CUADRADA

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analizará la influencia de la presencia de interacciones intermoleculares en las respuestas corriente-potencial y carga-potencial de un proceso de transferencia de carga entre especies inmovilizadas. La técnica considerada es una técnica de multipulso de potencial en la que la respuesta que se registra es la diferencia entre la corriente (o carga transferida), correspondiente a una secuencia de potenciales consecutivos de una determinada secuencia E_1, E_2, \dots, E_p , sin que las condiciones iniciales se recuperen entre cada potencial. Dicha diferencia se representa frente a un eje de potencial dando lugar a una respuesta con forma de pico [69].

Las técnicas diferenciales de multipulso de potencial presentan, debido a su naturaleza sustractiva, una alta sensibilidad y resolución en sus respuestas, logrando además minimizar los efectos de distorsión de la respuesta debido a la presencia de corrientes de doble capa o corrientes de fondo [69,70]. Nótese que, debido a que son técnicas en las que el valor del potencial aplicado permanece constante durante un cierto tiempo (siendo la señal muestreada al final de la aplicación de cada potencial), el efecto de la corriente de carga de la doble capa se reduce notablemente ya que ésta decae bruscamente poco después de la aplicación del potencial.

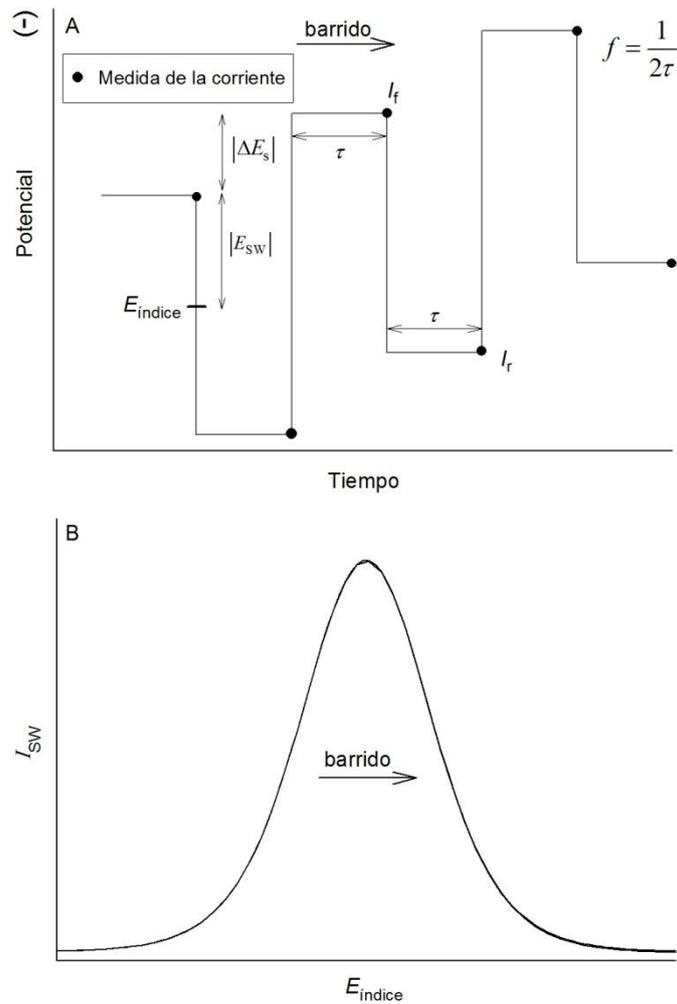
Dentro de este grupo de técnicas nos vamos a centrar en la más utilizada, la llamada Voltametría de Onda Cuadrada (SWV, de su denominación en inglés *Square Wave Voltammetry*). Discutiremos además una modificación de la misma, la Voltaculometría de Onda cuadrada (SWVC, de su denominación en inglés *Square Wave Voltcoulometry*), la cual se basa en el análisis de diferencia de la carga faradaica transferida para dos potenciales consecutivos [69].

A continuación se describirá brevemente la perturbación aplicada y el tipo de respuesta obtenida en SWV y SWVC.

La Voltametría de onda cuadrada usa una combinación de potencial de escalera con una secuencia de onda cuadrada sobre impuesta, de acuerdo con la siguiente ecuación (véase el Esquema IV.1):

$$\left. \begin{aligned} E_p &= E_{\text{inicial}} \mp \left[\text{Int} \left(\frac{p+1}{2} \right) - 1 \right] \Delta E_s \mp (-1)^{p+1} E_{\text{SW}}; & p = 1, 2, \dots, N/2 \\ E_p &= E_{n_{p-p+1}}; & p = (N/2) + 1, \dots, N \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.1})$$

El signo superior/inferior corresponde a un barrido catódico/anódico. N es el número total de potenciales aplicados, ΔE_s es la amplitud de pulso de la escalera y E_{SW} es la amplitud de pulso de la onda cuadrada. De acuerdo con la perturbación mostrada en el Esquema IV.1, son necesarios tres parámetros para la caracterización de la secuencia de potenciales aplicados: ΔE_s , E_{SW} y la frecuencia o duración de pulso τ .



Esquema IV.1: Voltametría de onda cuadrada. A) Perturbación potencial-tiempo. B) Respuesta corriente-potencial. Los puntos negros en A indican el tiempo al cual se mide la corriente. f representa la frecuencia de la perturbación SW.

La corriente se mide al final de cada potencial aplicado, siendo la respuesta neta (I_{SW}) la obtenida como diferencia entre las correspondientes a potenciales con índice impar (corriente “forward”, I_f) y la obtenida para los potenciales con índice par (corriente “reverse” o “backward”, I_r):

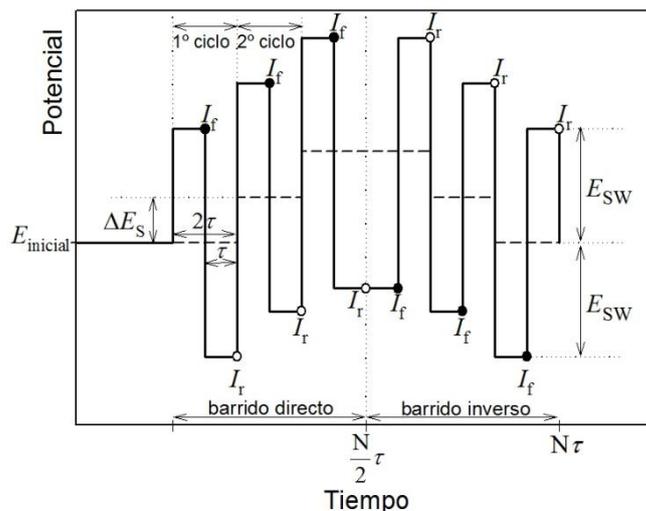
$$I_{SW} = I_{2p-1} - I_{2p} = I_f - I_r ; p = 1, 2, \dots, (N/2) \quad (IV.2)$$

En la ecuación anterior, los superíndices f y r se refieren, respectivamente, a los potenciales *forward* ($2p-1$) y *reverse* ($2p$), siendo τ el semi-periodo de la onda cuadrada y

$f = 1/(2\tau)$ su frecuencia. La SWV puede ser aplicada también en modo cíclico tal y como se muestra en el Esquema IV.2.

En ambos casos, la corriente SWV se representa frente al potencial índice, siendo éste la media aritmética de los potenciales correspondientes a cada pareja de potenciales aplicados consecutivos ($2p-1, 2p$)

$$E_{\text{índice}} = E_p \mp (-1)^p E_{\text{SW}} \tag{IV.3}$$

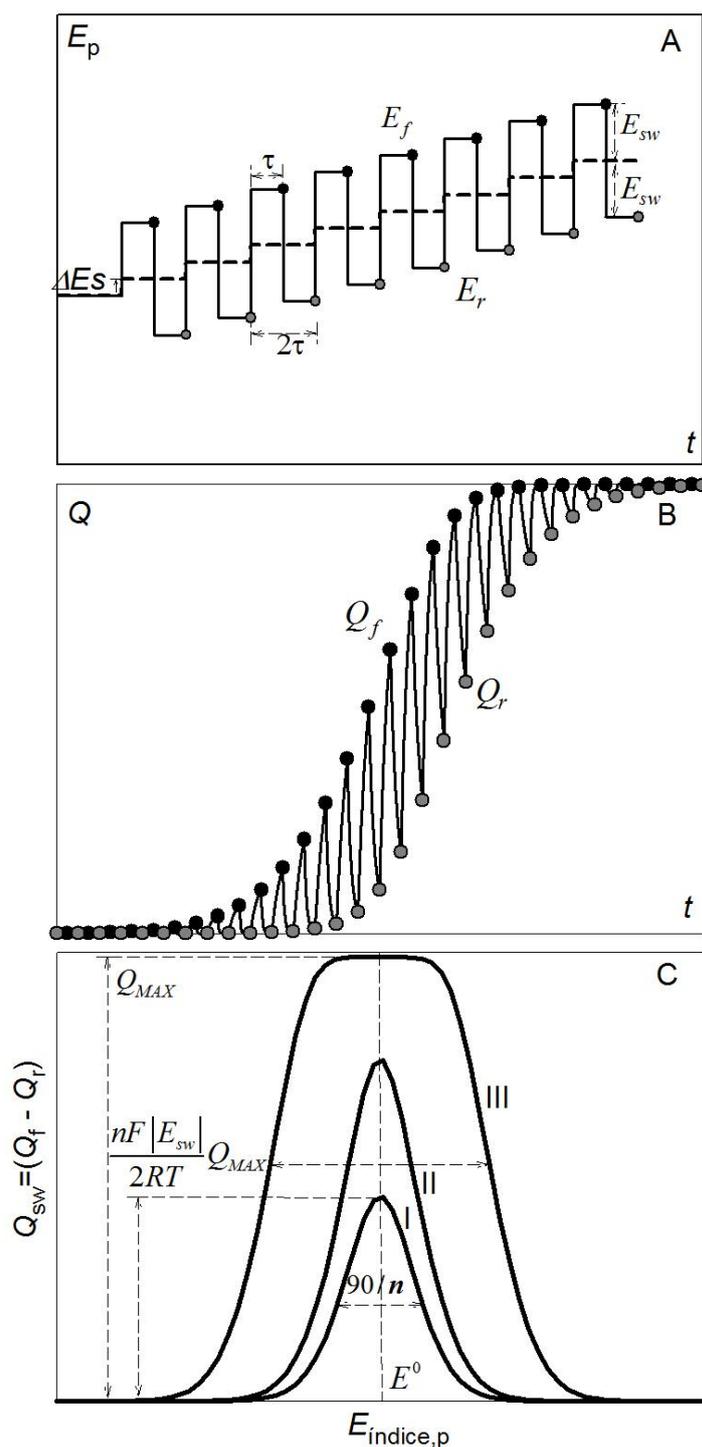


Esquema IV.2: Perturbación potencial-tiempo para la SWV en modo cíclico. Los puntos negros y blancos indican el tiempo al cual se miden las corrientes *forward* y *reverse*, respectivamente.

Una variante muy interesante de la SWV es la Voltaculometría de onda cuadrada (SWVC), la cual se basa en el análisis de la diferencia de la carga transferida entre dos potenciales consecutivos cuando se aplica una secuencia de potenciales de onda cuadrada [69]. La respuesta obtenida en este caso es la siguiente (véase el Esquema IV.3)

$$Q_{\text{SW}} = Q_{2p-1} - Q_{2p} = Q_f - Q_r ; p = 1, 2, \dots, (N/2) \tag{IV.4}$$

Las respuestas $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$ presentan una señal típica para procesos de transferencia de carga rápida entre especies confinadas en forma de pico, de acuerdo con el Esquema IV.3, la cual permite una caracterización sencilla y completa de los parámetros de la respuesta.



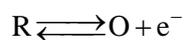
Esquema IV.3: a) Perturbación potencial-tiempo correspondiente a SWVC. La línea de trazos corresponde al potencial índice; b) Curvas $Q-t$ obtenidas a partir de la integración de las respuestas $I-t$ correspondientes a la aplicación de la perturbación dada en la figura a); c) Curvas $Q_{sw} - E$ (siendo $Q_{sw} = Q_f - Q_r$) de un proceso de transferencia de carga reversible para diferentes valores límite de la amplitud de onda cuadrada en ausencia de interacciones: (I) $|E_{sw}| < 10$ mV, (II) $(10 < |E_{sw}| < 100)$ mV y (III) $|E_{sw}| > 100$ mV. Los puntos negros y grises en las figuras A y B corresponden a los valores del tiempo en los que se miden las respuestas de carga forward y reverse, respectivamente.

2. RESULTADOS TEÓRICOS

En esta sección se discutirán las principales características de las respuestas carga-potencial y corriente-potencial resultantes de la aplicación de las técnicas electroquímicas de Voltaculometría de Onda Cuadrada (SWVC) y Voltametría de Onda Cuadrada (SWV) al estudio de procesos de transferencias de carga entre especies electroactivas confinadas en la superficie de un electrodo cuando se tiene en cuenta la presencia de interacciones intermoleculares. Para ello se deducirá en primer lugar la respuesta carga-potencial de un proceso de transferencia de carga rápido (condiciones Nernstianas) en SWVC, para posteriormente analizar la respuesta de procesos no Nernstianos en SWV. Este segundo caso es mucho más complejo de analizar y uno de los objetivos a desarrollar será la propuesta de un procedimiento completo que permita obtener tanto los parámetros cinéticos como los parámetros de interacción que intervienen en el proceso de transferencia de carga.

2.1. VOLTACULOMETRÍA DE ONDA CUADRADA (SWVC) EN PRESENCIA DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Se va a considerar, como en los capítulos anteriores, el siguiente proceso de transferencia de carga entre especies confinadas O y R (en presencia de un co-adsorbato electroquímicamente inactivo P),



Esquema IV.4: proceso de transferencia de carga considerado.

Se supone que las constantes de velocidad de las etapas de electro-oxidación y electro-reducción toman valores elevados por lo que la respuesta puede considerarse como rápida o Nernstiana.

La carga es una magnitud importante para la caracterización de los procesos de transferencia de carga rápidos entre especies superficialmente confinadas. Si se aplica un potencial constante E_n a la interfase, la relación entre el exceso superficial de la especie R y el potencial para el proceso del Esquema IV.4 viene dada por [69,91]

$$\frac{F}{RT} (E_n - E_{ap}^{0'}) = \ln \left(\frac{1 - f_{R,n}}{f_{R,n}} \right) + \theta_E G (2f_{R,n} - 1) \quad (\text{IV.5})$$

siendo

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_E} & i=O, R \\ \theta_E &= \frac{\Gamma_E}{\Gamma_M} \end{aligned} \right\} \quad (IV.6)$$

$$E_{ap}^{0'} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \theta_E S + \frac{RT}{F} \theta_E f_P S_P \quad (IV.7)$$

$$\left. \begin{aligned} G &= a_{OO} + a_{RR} - 2a_{OR} \\ S &= a_{RR} - a_{OO} \\ S_P &= 2(a_{RP} - a_{OP}) \end{aligned} \right\} \quad (IV.8)$$

f_i es el exceso de especie i relativo al exceso máximo de especies electroactivas adsorbidas (Γ_E), y θ_E es la relación entre dicho exceso máximo electroactivo y el exceso de saturación de la interfase (Γ_M) (véase capítulo 2, sección ...).

La carga transferida en dicho proceso de transferencia de carga toma la siguiente expresión:

$$Q_n = Q_E (1 - f_{R,n}) = Q_E f_{O,n} \quad (IV.9)$$

siendo

$$Q_E = FA\Gamma_E \quad (IV.10)$$

En estas condiciones, teniendo en cuenta las ecuaciones (IV.5) y (IV.9), se obtiene la siguiente relación no explícita entre el potencial aplicado y la carga

$$\frac{F}{RT} (E_n - E_{ap}^{0'}) = \ln \left(\frac{Q_n}{Q_E - Q_n} \right) + \theta_E G (1 - 2(Q_n / Q_E)) \quad (IV.11)$$

El hecho de que la relación carga-potencial no sea explícita dificulta su análisis y complica el cálculo de las mismas. No obstante, han aparecido en la bibliografía otras expresiones alternativas a la ecuación (IV.11) que permiten analizar esta respuesta de manera más sencilla. Así, por ejemplo, en la referencia [92] se ha propuesto la siguiente expresión aproximada para la relación entre el potencial y el recubrimiento de la especie R:

$$f_{R,n} = \frac{1}{1 + e^{\xi_n}} \quad (IV.12)$$

donde,

$$\xi_n = \frac{F}{RT} (E_n - E_{ap}^{0'}) + \frac{2\theta_E G}{1 + e^{\frac{F}{RT} (E_n - E_{ap}^{0'}) - 0.4\theta_E G}} - \theta_E G \quad (IV.13)$$

A partir de la ecuación (IV.12) se obtiene la siguiente expresión explícita aproximada para la carga en términos del potencial

$$Q_n = Q_E \frac{e^{\frac{\xi}{E_n}}}{1 + e^{\frac{\xi}{E_n}}} \quad (\text{IV.14})$$

Evidentemente, para el caso particular correspondiente a $\theta_E G = 0$, las ecuaciones (IV.11)-(IV.14) coinciden con las obtenidas en condiciones ideales,

$$E_n - E^{0'} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 - Q_n}{Q_n} \right) \quad (\text{IV.15})$$

De acuerdo con las ecuaciones (IV.11)-(IV.14), las curvas $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$ presentan una forma Gaussiana con un pico coincidente con el potencial formal aparente dado por la ecuación (IV.7), y una altura de pico y semianchura (fwhm) que dependen tanto de la amplitud de la onda cuadrada E_{SW} como del parámetro de interacción $\theta_E G$.

En la Figura IV.1 se muestran tres conjuntos de curvas $(Q_{\text{SW}} / Q_E) - (E_{\text{índice}} - E_{\text{ap}}^{0'})$ calculadas usando las ecuaciones (IV.11) o (IV.14) para un barrido anódico, y correspondientes a tres valores del parámetro de interacción $\theta_E G$ (1, 0 y -1), y diferentes valores de amplitud de onda cuadrada (E_{SW}). Como se puede observar en la Figura, el caso ideal ($\theta_E G = 0$, Figura IV.1.B) muestra curvas Gaussianas simétricas respecto al potencial formal aparente, el cual coincide con el potencial de pico. La altura de estas curvas aumenta con E_{SW} hasta valores de $E_{\text{SW}} \geq 120$ mV, donde se obtienen una meseta de carga de valor Q_E . Los valores de semianchura (fwhm) oscilan entre los 90 mV para valores pequeños de amplitud de onda cuadrada hasta $2 \cdot E_{\text{SW}}$ para valores grandes de la misma, en concordancia con resultados previos [91].

Aunque la presencia de interacciones no cambia la simetría de la curva de carga-potencial o la localización del potencial de pico, ésta sí afecta tanto a la altura como a la semianchura de la respuesta. Así, un valor negativo de $\theta_E G$ da lugar a un decrecimiento de la altura de pico y a un ensanchamiento de la respuesta, si se compara ésta con las obtenidas para valores nulos o positivos de $\theta_E G$. Por ejemplo, el valor de amplitud de onda cuadrada (E_{SW}) necesario para alcanzar la meseta de carga varía entre los 80 mV para $\theta_E G = 1$ y los 140-150 mV para $\theta_E G = -1$, mientras que la semianchura pasa de 120 mV para $E_{\text{SW}} = 60$ mV y $\theta_E G = 1$ a 170 mV para el mismo valor de E_{SW} y $\theta_E G = -1$.

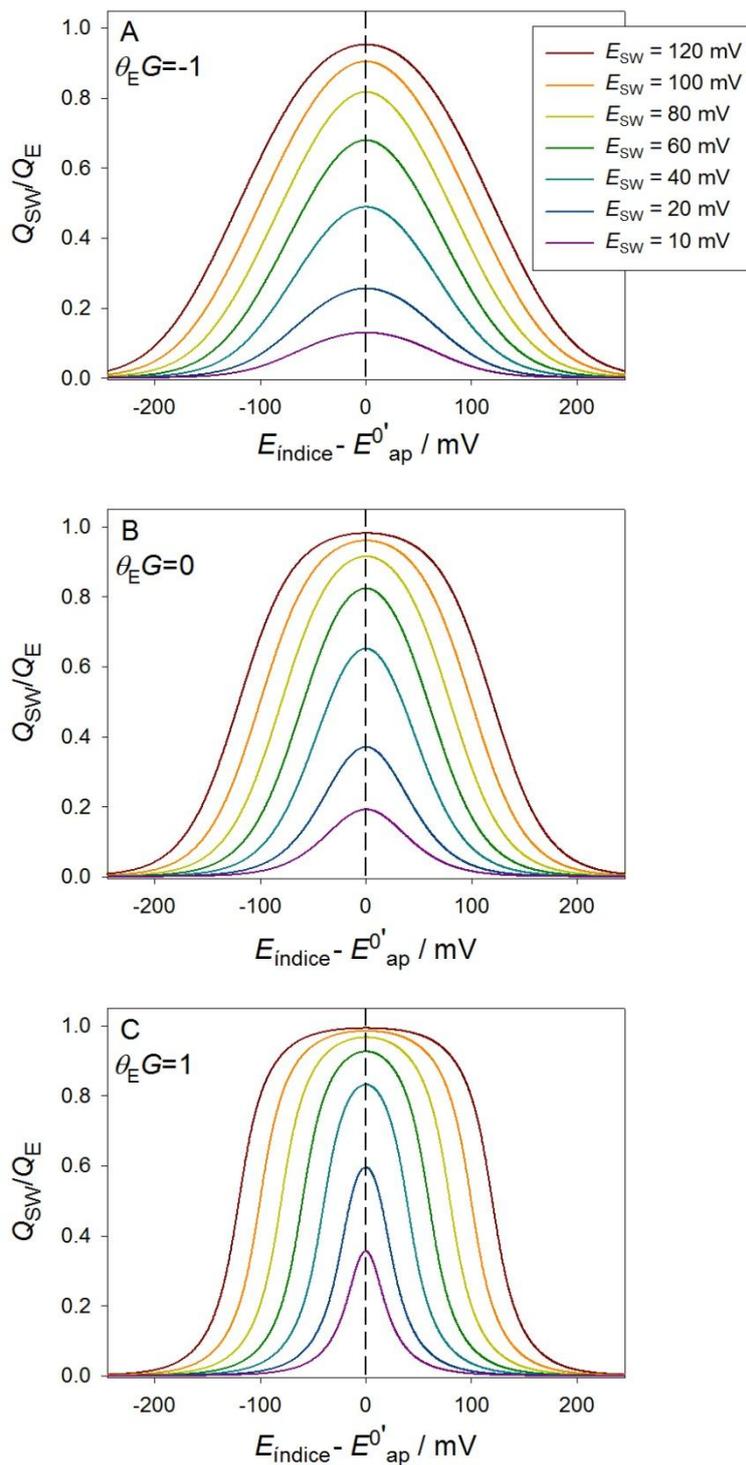


Figura IV.1: Curvas teóricas $(Q_{SW} / Q_E) - (E_{\text{índice}} - E_{\text{ap}}^{0'})$ calculadas a partir de las ecuaciones (IV.11) o (IV.14) para diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$ y de la amplitud de onda cuadrada E_{SW} (valores mostrados en las curvas). $E_{\text{inicial}} = -250$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $T = 298$ K.

Con el objetivo de racionalizar la influencia de $\theta_E G$ en la altura y semianchura de pico de las curvas $Q_{SW} - E_{\text{índice}}$, se han representado en la Figura IV.2 varias curvas que muestran la

dependencia de la altura de pico ($(Q_{SW}/Q_E)_{pico}$, Figura IV.2.A) y la semianchura (*fwhm*, Figura IV.2.B) con la amplitud de onda cuadrada (E_{SW}) para diversos valores de $\theta_E G$. Estos gráficos se pueden utilizar como curvas de trabajo para determinar los valores del potencial formal aparente E_{ap}^0 , la carga electroactiva total Q_E o el parámetro de interacción $\theta_E G$.

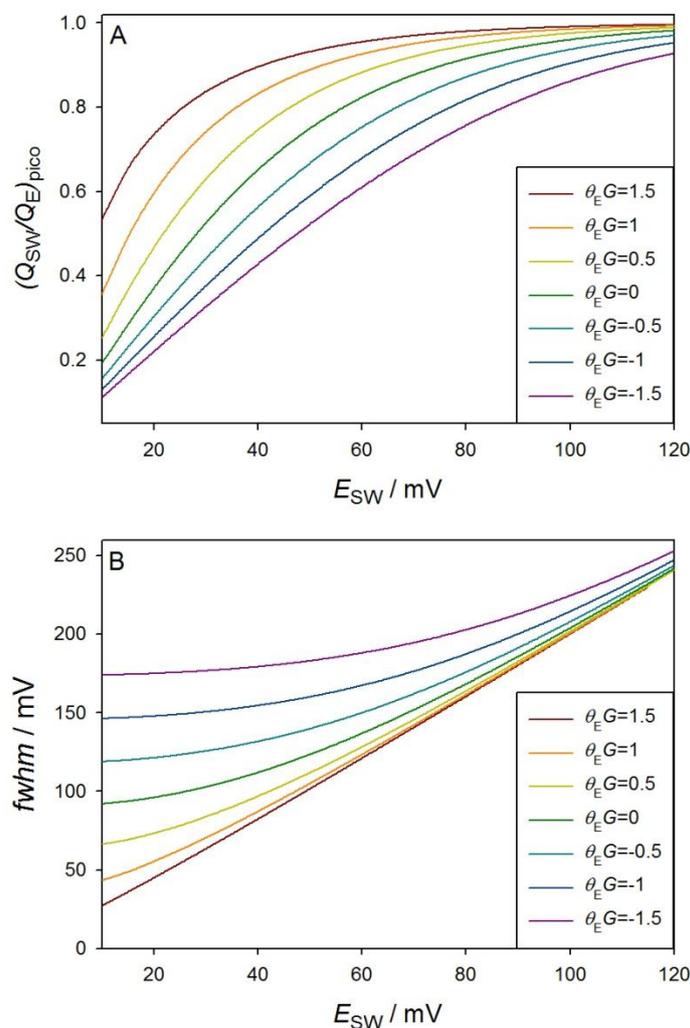


Figura IV.2: Variación teórica de la altura de pico normalizada $(Q_{SW}/Q_E)_{pico}$ y la semianchura (*fwhm*) de las curvas carga-potencial con la amplitud de onda cuadrada (E_{SW}). Estas curvas han sido obtenidas usando las ecuaciones (IV.11) o (IV.14) para diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$ (mostrados en las curvas). $\Delta E_s = 5$ mV, $T=298$ K.

Como se observa en la figura IV.2, la altura de pico aumenta con E_{SW} sea cual sea el valor de $\theta_E G$, siendo este incremento más rápido para valores positivos de $\theta_E G$ (ver la Figura IV.2.A). En la referencia [91] se ha obtenido una expresión para la relación entre la altura de pico y la amplitud de onda cuadrada en ausencia de interacciones intermoleculares, siendo la forma de la misma una función tangente hiperbólica (ecuación (12)). Esta expresión se puede reescribir en estas condiciones de forma general,

$$Q_{SW}^{pico} = Q_E \tanh\left(\frac{FE_{SW}}{RT} A(\theta_E G)\right) \quad (IV.16)$$

siendo

$$A(\theta_E G) = 0.5 + 0.2062(\theta_E G) + 0.081(\theta_E G)^2 \quad (IV.17)$$

En relación a la semianchura, esta es un parámetro clave para estimar el valor de $\theta_E G$. Como se puede observar en la Figura IV.2.B, el valor de fwhm siempre aumenta con la amplitud de onda cuadrada, y para $\theta_E G \geq 1$ este incremento es lineal en el rango de valores de E_{SW} mostrado en la Figura. También se puede observar en esta figura que, aunque hay una menor influencia de $\theta_E G$ en los valores de fwhm para $E_{SW} > 100$ mV (y en consecuencia una menor sensibilidad a la hora de determinar el parámetro de interacción), para valores bajos de la amplitud de onda cuadrada, es posible llevar a cabo una determinación de $\theta_E G$ muy precisa ya que para $E_{SW} \leq 40$ mV se obtienen diferencias notables en los valores de la semianchura en función del parámetro de interacción. Cabe destacar que la influencia de la amplitud de onda cuadrada en la altura de pico y la semianchura es suficientemente sensible y permite descartar la presencia de complicaciones cinéticas como las que surgen de la influencia de la cinética redox finita (véase por ejemplo la referencia [93] para un análisis detallado de la influencia de E_{SW} en ese caso).

Así pues, combinando los valores de la semianchura y las alturas de pico obtenidas para las diferentes amplitudes de onda cuadrada es posible determinar directamente el valor de $\theta_E G$ (desde la semianchura) y también de Q_E (desde la altura de pico). El potencial de pico de las curvas $\Delta Q_{SW} - E_{indice}$ debe coincidir con el potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$.

Otra característica importante de las curvas carga-potencial Nernstianas es que son simétricas para los barridos directo e inverso, y por tanto, se deben obtener valores idénticos de potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$, carga electroactiva total Q_E y $\theta_E G$.

2.2. VOLTAMETRÍA DE ONDA CUADRADA (SWV) EN PRESENCIA DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Vamos a analizar ahora el comportamiento de las curvas corriente-potencial en SWV cuando el proceso de transferencia de carga es no Nernstiano. La relación entre la corriente y el potencial viene dada en este caso por la siguiente expresión:

$$\Phi_m = \frac{I_m \tau}{Q_E} = -\frac{df_{R,m}}{d(t/\tau)} = -\frac{df_{R,m}}{dT} = \bar{k}_{ap}^{0'} g(\eta_{ap,m}) e^{-\theta_E S f_{R,m}} \left(f_{R,m} e^{\eta_{ap,m}} e^{\theta_E G(1-f_{R,m})} - (1-f_{R,m}) e^{\theta_E G f_{R,m}} \right) \quad (IV.18)$$

siendo

$$\bar{k}_{ap}^{0'} = \bar{k}^{0'} e^{\theta_E(S-G-2a_{or})} e^{-2\theta_E a_{op} f_p} = \bar{k}^{0'} e^{-2\theta_E(a_{oo}+a_{op} f_p)} \quad (IV.19)$$

$$\bar{k}^{0'} = k^{0'} \tau \quad (IV.20)$$

La forma de la función $g(\eta_{ap,m})$ depende del formalismo cinético adoptado. En este caso se analizará fundamentalmente el caso Butler-Volmer ya que, como veremos más adelante, el modelo alternativo de Marcus-Hush conduce a los mismos resultados salvo en aquellos casos en los que la energía de reorganización del proceso de transferencia de carga es muy baja [9]. La expresión de $g(\eta_{ap,m})$ en (IV.18) es la siguiente:

$$g(\eta_{ap,m}) = \begin{cases} g^{BV}(\eta_{ap,m}) = e^{-\alpha \eta_{ap,m}} \\ g^{MH}(\eta_{ap,m}) = \frac{F(\eta_{ap,m}, \Lambda)}{F(0, \Lambda)} \end{cases} \quad (IV.21)$$

donde la función $F(\eta, \Lambda)$ viene dada por la ecuación (II.16) del capítulo II.

La Figura IV.3 muestra las respuestas SWV calculadas a partir de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para diferentes valores de la constante de transferencia de carga adimensional $\bar{k}_{ap}^{0'}$ (ecuación (IV.19)), una amplitud de onda cuadrada de 40 mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\theta_E G = \theta_E S = 1$ y un coeficiente de transferencia de carga $\alpha = 0.5$ (formalismo BV). En las curvas de esta figura se puede observar la habitual evolución de la corriente SWV cuando cambia el valor de la constante de transferencia de carga adimensional. Así, en el límite Nernstiano correspondiente a valores altos de $\bar{k}_{ap}^{0'}$ (ver las curvas con $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) = 0.4$ y 0.25), la corriente muestra unos valores muy bajos y dos picos diferentes que crecen conforme el valor de $\bar{k}_{ap}^{0'}$ disminuye y el comportamiento electroquímico se hace cuasi-reversible (ver las curvas con $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) = 0.1$ y -0.25). En la región de comportamiento electroquímico cuasi-reversible ambos picos de corriente crecen y se acercan el uno al otro hasta fusionarse en un único pico de corriente para el cual se alcanza un valor máximo de altura para un valor característico de la constante de

transferencia de carga(en este caso, $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) = -1$). Cuando la cinética se vuelve más lenta (esto es, si $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ continúa haciéndose cada vez más negativa), la señal de corriente disminuye fuertemente manteniendo un solo pico hasta alcanzar la región completamente irreversible ($\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) = -3$).

Esta figura muestra las características habituales de una respuesta SWV de una especie confinada superficialmente, esto es, la aparición de dos señales separadas para valores intermedios de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ y la obtención de un máximo de corriente o máximo cuasi-reversible (QRM por sus siglas en inglés, *Quasi Reversible Maximum*), que es función de la constante de transferencia de carga adimensional [79,94,95]. Cabe destacar que los dos picos observados para $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) > -1$ no son simétricos, presentando el pico localizado a valores más positivos una mayor altura que el localizado a valores más negativos. Este hecho no se puede atribuir a la cinética redox, dado que, para $\alpha = 0.5$, se deberían observar picos cuasi-reversibles simétricos [94], de tal forma que la asimetría observada está directamente relacionada con la influencia de las interacciones intermoleculares (ver más adelante).

La máxima sensibilidad en la corriente se obtiene bajo condiciones cuasi-reversibles para las cuales la influencia de la cinética redox y las interacciones intermoleculares en la respuesta también es máxima. Este es uno de los principales problemas para el análisis cinético de los procesos redox confinados superficialmente con SWV ya que, en estas condiciones, existe una interrelación compleja entre los parámetros cinéticos y los parámetros de interacción (ver más adelante).

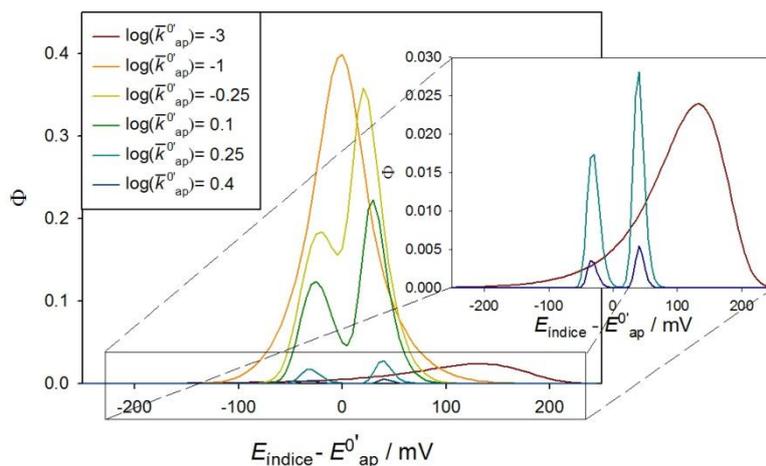


Figura IV.3: Respuestas SWV teórica calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para diferentes valores de la constante de transferencia de carga adimensional $\bar{k}_{ap}^{0'}$ (ver en las curvas), $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\theta_E G = \theta_E S = 1$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K (formalismo BV).

Con el objetivo de analizar claramente el efecto de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en las curvas SWV cuasi-reversibles, en la Figura IV.4 se representa un conjunto de nueve curvas $\Phi_{SW} - E_{\text{índice}}$, calculadas para diferentes valores de E_{SW} , $\theta_E G$ y $\theta_E S$, un valor fijo de la constante de transferencia de carga adimensional ($\bar{k}_{ap}^0 = 1$), $\Delta E_s = 5$ mV y $\alpha = 0.5$.

Como se ha establecido anteriormente, una de las características más relevantes de la SWV es la aparición de dos picos cuando el proceso se comporta como cuasi-reversible. El origen de este comportamiento, tal y como se ha discutido en detalle en [94], se basa en la forma en la que se registra la señal Φ_{SW} , dado que ésta se representa frente al promedio del potencial aplicado para los pulsos directo e inverso, $E_{\text{índice}}$. Siempre que aparezcan dos picos en la respuesta, se denotarán como $\Phi_{SW}^{\text{pico,-}}$ y $\Phi_{SW}^{\text{pico,+}}$ a las corrientes de pico que se obtienen a potenciales menores y mayores que el potencial formal respectivamente. $E_{SW}^{\text{pico,-}}$ y $E_{SW}^{\text{pico,+}}$ serán los potenciales de cada pico, $\Delta E_{SW}^{\text{pico}} = E_{SW}^{\text{pico,+}} - E_{SW}^{\text{pico,-}}$ la diferencia entre los potenciales de pico, y $RQ = \Phi_{SW}^{\text{pico,-}} / \Phi_{SW}^{\text{pico,+}}$ es la ratio entre las alturas de pico. Los valores de todos estos parámetros para las curvas de la Figura IV.4 se muestran en las Tabla IV.1 y Tabla IV.2.

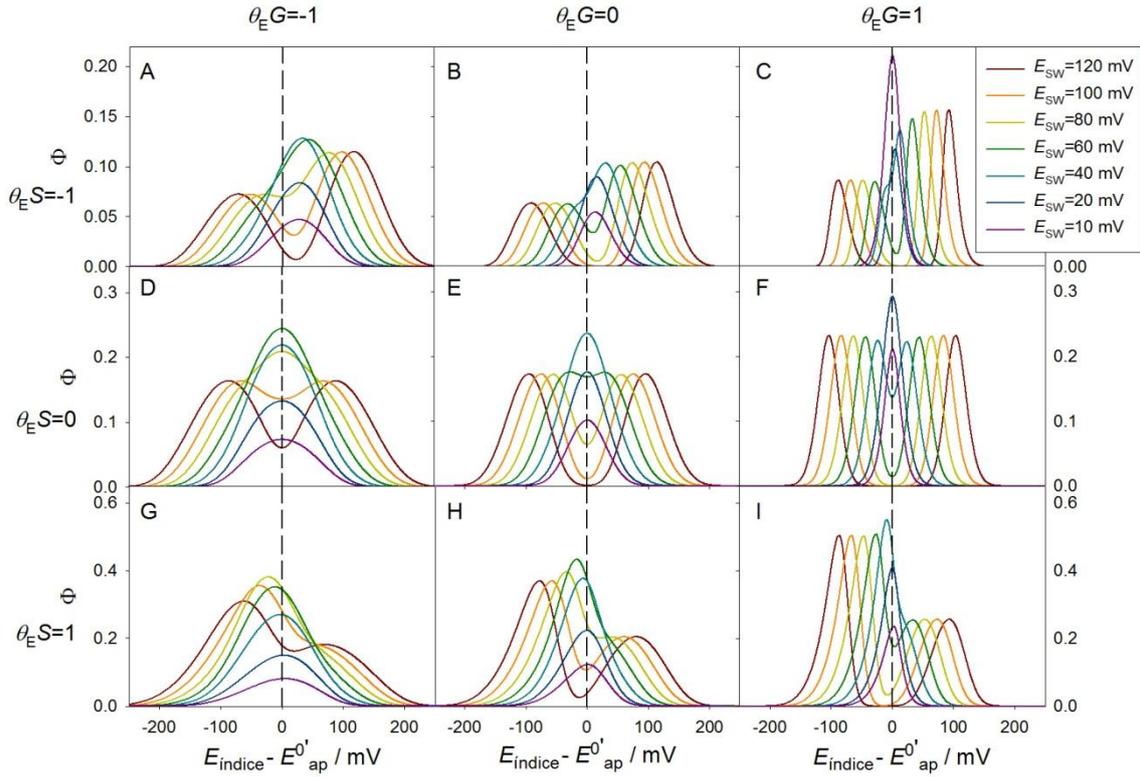


Figura IV.4: Respuesta SWV teórica calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para diferentes valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (mostrados en las curvas). $\Delta E_s = 5$ mV, $\bar{k}_{ap}^{0'} = 1$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K. Los valores de la amplitud de onda cuadrada E_{SW} se muestran en la figura (formalismo BV).

En las curvas de la Figura IV.4 se puede observar que, bajo condiciones ideales (esto es, $\theta_E G = \theta_E S = 0$, Figura IV.4.E), aparecen dos picos simétricos (con $\Phi_{SW}^{pico,-} = \Phi_{SW}^{pico,+}$ y $E_{SW}^{pico,+} = -E_{SW}^{pico,-}$), por lo que la señal aparece “centrada” alrededor del potencial formal aparente [69,94,96]. Además, se puede observar que la diferencia entre los potenciales de pico (ΔE_{SW}^{pico}), disminuye con la amplitud de onda (E_{SW}) hasta que ambos picos comienzan a superponerse. Para las curvas SWV de esta figura, calculadas para un valor de la constante de transferencia de carga adimensional $\bar{k}_{ap}^{0'} = 1$, el solapamiento parcial de los picos empieza en $E_{SW} = 100$ mV, fusionándose éstos por completo en un único pico para $E_{SW} \leq 40$ mV (véase también las Tabla IV.1 y Tabla IV.2).

.Al analizar el efecto del parámetro de interacción $\theta_E G$ sobre la señal de corriente para un determinado valor de $\theta_E S$, se observa que la semianchura de pico (fwhm) de los picos de corriente es mayor para $\theta_E G < 0$, tanto para el caso de dos picos como para picos totalmente superpuestos (compárese, por ejemplo, la Figura IV.4.A y la Figura IV.4.C correspondientes a $\theta_E G = -1$ y 1, respectivamente). También se puede observar que, en las curvas con dos picos de corriente, la diferencia entre los potenciales de pico de los mismos (ΔE_{SW}^{pico}) disminuye

conforme $\theta_E G$ se hace más negativo, hecho que puede observarse por ejemplo en la Figura IV.4.D y la Tabla IV.1 ($\theta_E G = -1$ y $\theta_E S = 0$). En esta última figura se puede observar que incluso para la mayor amplitud de onda ($E_{SW} = 120$ mV), los picos están superpuestos parcialmente, y se fusionan si $E_{SW} \leq 80$ mV. Para $\theta_E G > 0$, se observa el comportamiento opuesto, picos más estrechos y más separados (es decir, la división de la señal aparece para valores más bajos de E_{SW} , véase la Figura IV.4.F y la Tabla IV.1).

Respecto al efecto del parámetro de interacción $\theta_E S$ en la señal SWV para un valor fijo de $\theta_E G$, se observa claramente que cuando $\theta_E S \neq 0$ la señal de corriente no está centrada alrededor del potencial formal aparente, desplazándose la señal hacia potenciales más positivos cuando $\theta_E S < 0$ y hacia más negativos cuando $\theta_E S > 0$ (véase por ejemplo la Figura IV.4.G, la Figura IV.4.I y la Tabla IV.1). Es más, la condición $\Phi_{SW}^{pico,-} < \Phi_{SW}^{pico,+}$ (es decir, $RQ < 1$) se cumple para valores negativos de $\theta_E S$ mientras que $RQ > 1$ cuando $\theta_E S > 0$. Por tanto, a partir de un simple vistazo de las curvas $\Phi_{SW} - E_{indice}$ es posible estimar cualitativamente el valor y el signo de $\theta_E S$.

En cuanto a los valores de la altura de pico, se observa que disminuyen para $\theta_E S < 0$ (por ejemplo, los valores de Φ_{SW}^{pico} para $\theta_E S = -1$ son alrededor de la mitad de los obtenidos para $\theta_E S = 0$), mientras que se observa la relación opuesta cuando $\theta_E S > 0$ (siendo los valores de Φ_{SW}^{pico} para $\theta_E S = 1$ alrededor del doble que los obtenidos para $\theta_E S = 0$). Además, la aparición de dos picos en la señal de corriente para valores pequeños de E_{SW} , sucede a valores mayores de la amplitud de onda para $\theta_E S < 0$ (siendo alrededor de 15mV mayor para $\theta_E S = -1$ comparado con $\theta_E S = 0$), observándose un comportamiento contrario para $\theta_E S > 0$ (siendo alrededor de 30 mV menor para $\theta_E S = 1$ comparado con $\theta_E S = 0$).

Tabla IV.1: Valores teóricos de las corrientes de pico adimensionales ($\Phi_{SW}^{pico,-}$ y $\Phi_{SW}^{pico,+}$), la diferencia entre los potenciales de pico ($\Delta E_{SW}^{pico} = E_{SW}^{pico,+} - E_{SW}^{pico,-}$), la ratio entre alturas de pico ($RQ = \Phi_{SW}^{pico,-} / \Phi_{SW}^{pico,+}$), y los potenciales de pico ($E_{SW}^{pico,-}$ y $E_{SW}^{pico,+}$) correspondientes al caso de señales SWV con picos, obtenidos de las curvas $\Phi_{SW} - E_{indice}$ mostradas en la Figura IV.4.

$\theta_E G$	$\theta_E S$	120	100	80	60	40	20	10	E_{SW} / mV
-1	-1	0.072	0.072	0.072					$\Phi_{SW}^{pico,-}$
	0	0.164	0.163						
	1	0.309							
0	-1	0.064	0.064	0.063	0.063				
	0	0.173	0.173	0.172	0.175				
	1	0.369	0.369	0.397					

$\theta_E G$	$\theta_E S$	120	100	80	60	40	20	10	E_{SW} / mV	
1	-1	0.086	0.086	0.086	0.086	0.085			$\Phi_{SW}^{\text{pico,+}}$	
	0	0.231	0.231	0.231	0.229	0.223				
	1	0.501	0.501	0.499	0.506					
-1	-1	0.115	0.115	0.114						
	0	0.164	0.163							
	1	0.182								
0	-1	0.104	0.104	0.104	0.101					
	0	0.173	0.173	0.172	0.175					
	1	0.205	0.205	0.204						
1	-1	0.153	0.153	0.153	0.151	0.145				
	0	0.231	0.231	0.231	0.229	0.223				
	1	0.256	0.256	0.256	0.254					
-1	-1	190	150	105					$\Delta E_{SW}^{\text{pico}} / \text{mV}$	
	0	170	130							
	1	135								
0	-1	205	165	125	85					
	0	190	150	110	60					
	1	160	120	75						
1	-1	220	180	140	105	65				
	0	210	170	130	90	50				
	1	180	140	100	60					
-1	-1	0.63	0.63	0.63						RQ
	0	1	1							
	1	1.7								
0	-1	0.61	0.61	0.61	0.62					
	0	1	1	1	1					
	1	1.8	1.8	1.94						
1	-1	0.56	0.56	0.56	0.57	0.58				
	0	1	1	1	1	1				
	1	1.96	1.96	1.95	1.99					
-1	-1	-75	-55	-30					$E_{SW}^{\text{pico,-}} / \text{mV}$	
	0	-85	-65							
	1	-65								
0	-1	-90	-70	-50	-30					
	0	-95	-75	-55	-30					
	1	-80	-60	-35						
1	-1	-110	-90	-70	-50	-30				
	0	-105	-85	-65	-45	-25				
	1	-85	-65	-45	-25					
-1	-1	115	95	75						$E_{SW}^{\text{pico,+}} / \text{mV}$
	0	85	65							
	1	70								
0	-1	115	95	75	55					
	0	95	75	55	30					
	1	80	60	40						
1	-1	110	90	70	55	35				
	0	105	85	65	45	25				
	1	95	75	55	35					

Tabla IV.2: Valores teóricos de la corriente adimensional de pico ($\Phi_{SW}^{pico,-}$) y el potencial de pico (E_{SW}^{pico}) correspondientes al caso de un único pico, obtenidos de las figuras $\Phi_{SW} - E_{indice}$ representadas en la Figura IV.4.

$\theta_E G$	$\theta_E S$	120	100	80	60	40	20	10	E_{SW} / mV
-1	-1				0.127	0.128	0.084	0.047	Φ_{SW}^{pico}
	0			0.209	0.245	0.219	0.133	0.073	
	1		0.355	0.381	0.352	0.27	0.15	0.081	
0	-1					0.104	0.09	0.054	
	0					0.236	0.176	0.101	
	1			0.432	0.377	0.223	0.122		
1	-1						0.134	0.118	
	0						0.293	0.211	
	1					0.55	0.409	0.233	
-1	-1				40	30	25	25	E_{SW}^{pico} / mV
	0			0	0	0	0	0	
	1		-35	-20	-10	-5	5	5	
0	-1					30	15	15	
	0					0	0	0	
	1				-15	-5	0	0	
1	-1						15	5	
	0						0	0	
	1					-10	0	0	

La Figura IV.4 muestra claramente que la corriente SWV se ve fuertemente afectada por los parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$, especialmente en la región en la que se obtienen dos picos. Este complejo panorama no puede ser obtenido si se consideran interacciones uniformes, tal y como se hace en la referencia [79]. Como se verá más adelante, esta característica de la respuesta corriente-potencial es idónea para llevar a cabo la determinación de la constante de transferencia de carga. Por tanto, es muy útil tener un rango amplio de valores de $\bar{k}_{ap}^{0'}$ para los que se pueda obtener la señal SWV con dos picos. Para ello, es muy útil utilizar altos valores de la amplitud de onda cuadrada E_{SW} , tal y como se muestra en la Figura IV.5, correspondiente a los parámetros de interacción: $\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$. Las curvas SWV de esta figura muestran que para $E_{SW} = 120$ mV es posible obtener una respuesta SWV con dos picos para valores de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) \geq -1.145$, con una ratio entre los picos obtenidos en el intervalo $0.6065 \geq RQ \geq 0.4752$. Cuando se utiliza una amplitud de onda menor, como por ejemplo $E_{SW} = 40$ mV, la región con la señal SWV con dos picos es más estrecha, por lo que se requieren valores de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'}) \geq -0.320$. Es importante resaltar que el grado de asimetría de la respuesta SWV depende del parámetro $\theta_E S$ (y por tanto de las condiciones experimentales que inducen cambios en este parámetro, como por ejemplo, el grado de recubrimiento de sonda

redox superficial o el medio electrolítico), y su aparición no se pueden justificar adecuadamente a no ser que se considere un modelo de interacciones no uniforme (véase por ejemplo [79,97]).

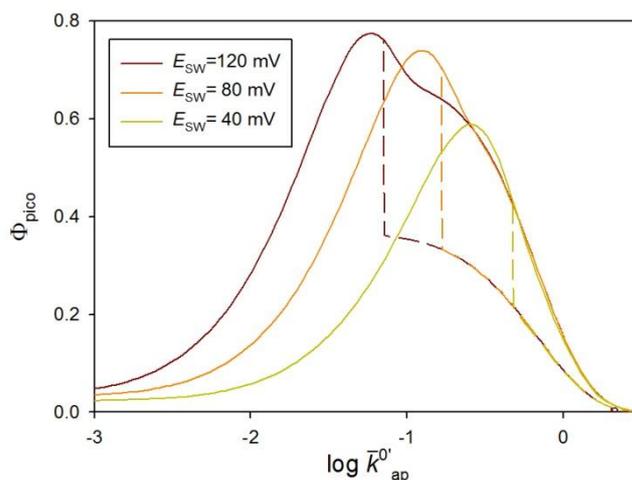


Figura IV.5: Curvas teóricas $\Phi_{SW}^{pico} - \log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ calculadas a partir de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para $\theta_E G = 1$, $\theta_E S = -1$ y tres valores de E_{SW} (mostrados en las curvas). $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K. Las líneas a trazos y líneas continuas se corresponden con los valores de $\Phi_{SW}^{pico,-}$ y $\Phi_{SW}^{pico,+}$ respectivamente.

2.2.1 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE CARGA: MÁXIMO CUASI-REVERSIBLE (QRM)

Dado que la aplicación más importante de las respuestas SWV de especies electroactivas confinadas es la determinación de la constante de velocidad de la transferencia de carga utilizando la localización del QRM [79,94,97,98], es importante analizar el impacto de los parámetros de interacción sobre el mismo. En la Figura IV.6 y la Figura IV.7 se representan las curvas $\Phi_{SW}^{pico} - \log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ obtenidas para $\Delta E_s = 5$ mV, un valor fijo de $\theta_E G$ y tres valores de $\theta_E S$ (Figura IV.6), y para un valor fijo de $\theta_E S$ y tres valores de $\theta_E G$ (Figura IV.7). En todos los casos, el valor de la amplitud de onda cuadrada es $E_{SW} = 40$ mV y se ha considerado el formalismo BV.

En ambas figuras se puede observar cómo un valor positivo de $\theta_E G$ da lugar a un incremento del valor de corriente del QRM (siendo para $\theta_E G = 1$ alrededor de un 57% mayor que el correspondiente a $\theta_E G = 0$), mientras que valores negativos de $\theta_E G$ provocan una disminución del QRM (siendo para $\theta_E G = -1$ alrededor de un 29% menor que el obtenido para $\theta_E G = 0$). La aparición de señales con dos picos asimétricos es más evidente para valores positivos de $\theta_E G$, y se corresponde con valores de la constante de transferencia de carga aparente en el intervalo $(-0.4 \leq \log(\bar{k}_{ap}^{0'}) \leq 0.8)$ (véase la Figura IV.6.C).

Con respecto al valor de la constante de transferencia de carga que se puede obtener de la medida del QRM, se puede observar que, para valores positivos de $\theta_E G$ y un valor fijo de $\theta_E S$ (Figura IV.6.C), el QRM aparece en valores más positivos de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$. Este hecho puede llevar a una infraestimación de la constante de velocidad si no se considera el efecto de las interacciones (con valores de la constante de velocidad en torno a un 20% menores si se compara con el valor correspondiente a $\theta_E G = 0$), mientras que se observa el efecto opuesto para valores negativos de $\theta_E G$ (obteniéndose valores de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ un 20% mayores que los correspondientes a $\theta_E G = 0$). Basándose en estas desviaciones, puede concluirse que el parámetro $\theta_E G$ resulta clave para una correcta determinación de la constante de velocidad y, por lo tanto, es necesario conocer el valor del mismo a la hora de realizar medidas cinéticas fiables haciendo uso de la SWV.

Por otro lado, se observa que el efecto principal del parámetro de interacción $\theta_E S$ es el cambio en la localización del QRM y, por tanto, esto también afectará a la estimación de la constante de velocidad (Figura IV.7). Se puede observar que, para valores positivos de $\theta_E S$ el QRM aparece a valores más positivos de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$. Este resultado lleva a la sobreestimación de la constante de velocidad (alrededor de un 70% mayor comparada con el valor correspondiente a $\theta_E S = 0$), mientras que para valores negativos de $\theta_E S$ se observa el efecto opuesto (siendo los valores obtenidos de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ un 25% menores que los correspondientes a $\theta_E S = 0$).

En el peor escenario posible, donde la monocapa electroactiva presente valores de $\theta_E G < 0$ y $\theta_E S > 0$, el error en la estimación de la constante de velocidad analizando la señal sin tener en cuenta los efectos de las interacciones puede llevar a la estimación de constantes de velocidad que doblan su valor frente a los valores correctos.

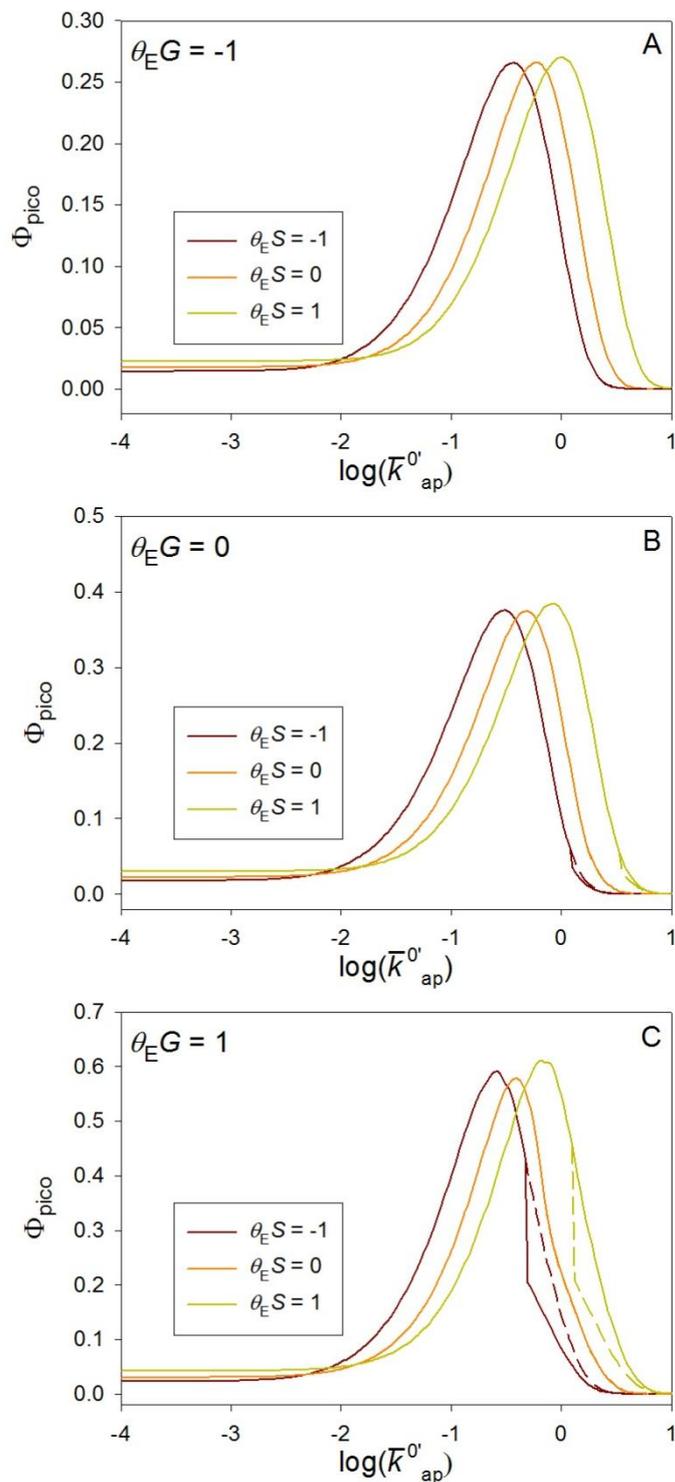


Figura IV.6: Curvas teóricas $\Phi_{SW}^{pico} - \log(\bar{k}'_{ap})$ calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para un valor fijo de $\theta_E G$ y tres valores de $\theta_E S$ (mostrados en las curvas). $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K (formalismo BV). Las líneas a trazos y líneas continuas se corresponden con los valores de $\Phi_{SW}^{pico,-}$ y $\Phi_{SW}^{pico,+}$ respectivamente.

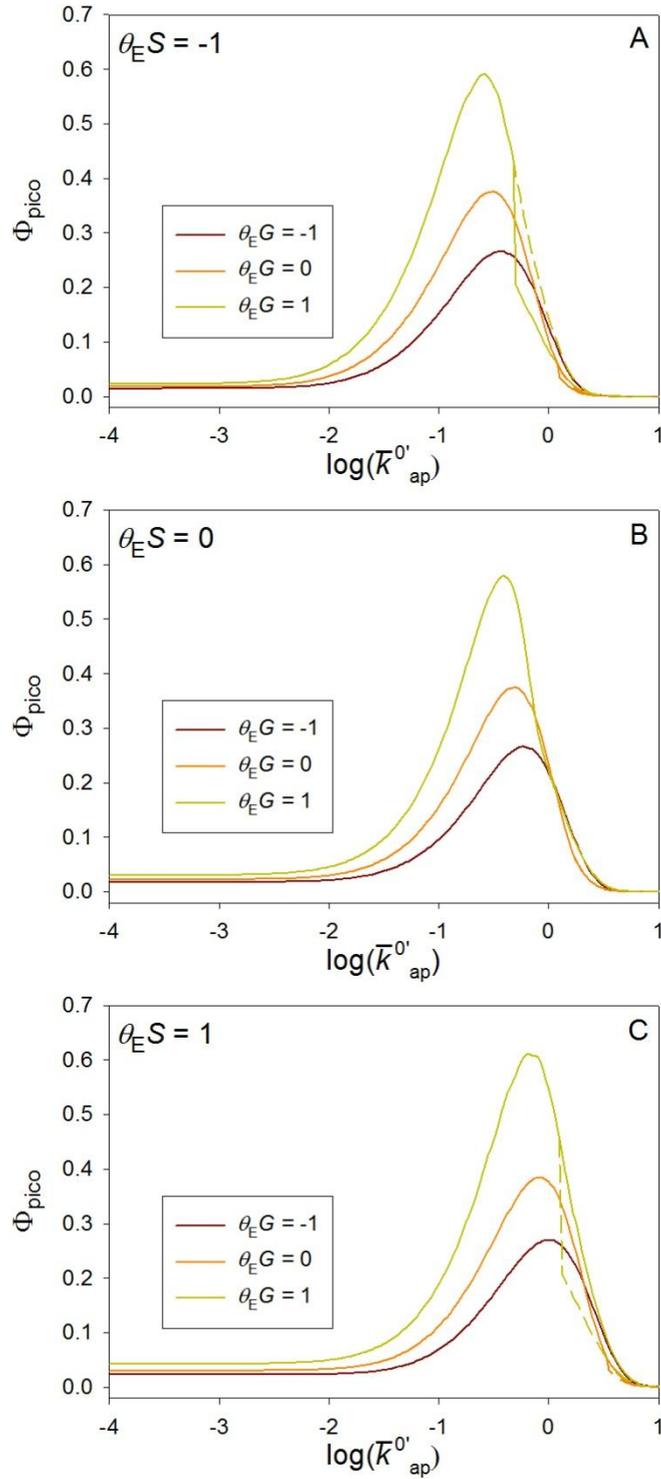


Figura IV.7: Curvas teóricas $\Phi_{SW}^{pico} - \log(\bar{k}'_{ap})$ calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para un valor fijo de $\theta_E S$ y tres valores de $\theta_E G$ (mostrados en las curvas). $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K (formalismo BV). Las líneas a trazos y líneas continuas se corresponden con los valores de $\Phi_{SW}^{pico,-}$ y $\Phi_{SW}^{pico,+}$ respectivamente.

De hecho, los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ son muy importantes a la hora de definir intervalos de reversibilidad para el comportamiento electroquímico de la sonda redox superficial, es decir, el rango de valores de la constante de transferencia de carga aparente adimensional para el cual es posible identificar la respuesta del proceso de transferencia de carga como reversible, cuasi-reversible o totalmente irreversible. Así, de la misma forma que el QRM cambia con los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (véase la Figura IV.4 y la Figura IV.5), los límites de las diferentes regiones de reversibilidad (reversible, cuasi-reversible o irreversible) también cambian. Con el objetivo de ser capaz de identificar dichas regiones correctamente, se ha representado en la Figura IV.8 dos ejemplos que muestran los intervalos de existencia de dichas regiones para diferentes valores de los parámetros de interacción ($\theta_E G$ y $\theta_E S$) y un valor fijo de $E_{SW} = 40$ mV.

En esta figura se ha considerado que la señal será reversible cuando la altura de pico de la corriente está por debajo del 5% del QRM, mientras que la señal está en la región irreversible cuando la corriente es menor que el 105% de la altura de pico de la corriente en la zona totalmente irreversible. Como se puede ver en esta figura los límites de estas regiones se desplazan al cambiar $\theta_E G$ y $\theta_E S$. Por tanto, siempre se debe conocer el valor de los parámetros de interacción para poder asignar de forma apropiada la respuesta experimental a una región de reversibilidad. Es de especial interés el intervalo de $\bar{k}_{ap}^{0'}$ para el que se obtienen dos picos de corriente (ver por ejemplo la región $(-0.4 \leq \log(\bar{k}_{ap}^{0'}) \leq 0.8)$ en la Figura IV.6.C y la Figura IV.8 correspondientes a $\theta_E G = 1$ y $\theta_E S \neq 0$), ya que bajo estas condiciones la determinación de los parámetros cinéticos y de interacción es más sencilla (véase más adelante).

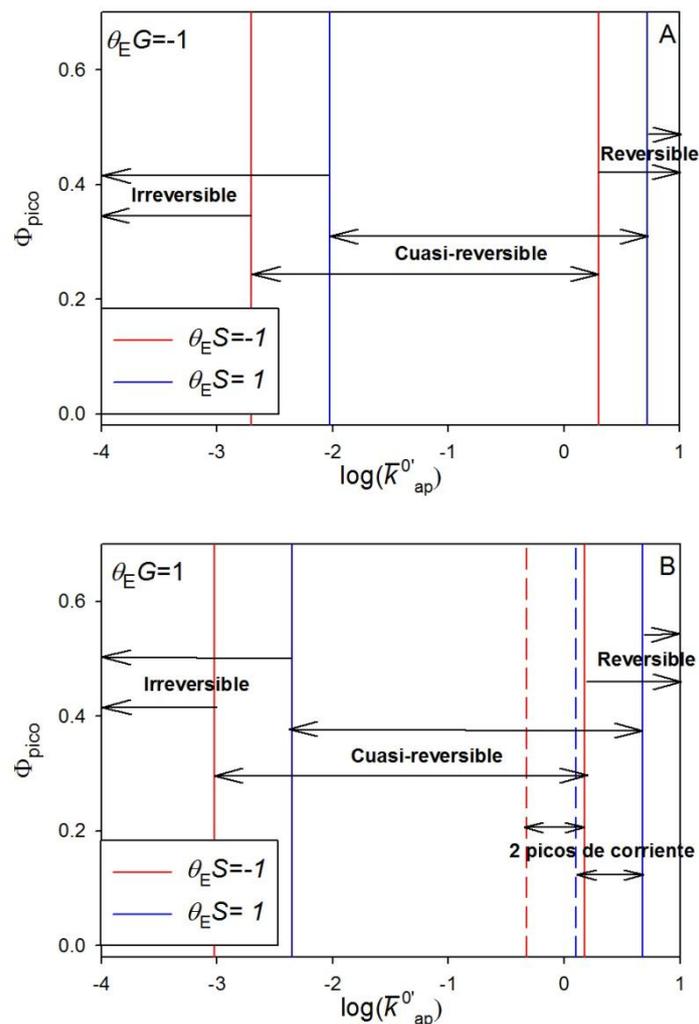


Figura IV.8: Regiones de reversibilidad para un proceso de transferencia de carga simple obtenido de las medidas de las corrientes de pico de las curvas SWV calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para un valor fijo de $\theta_E G$ y dos valores de $\theta_E S$ (mostrados en las curvas). $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K (formalismo BV).

2.2.II DIFERENCIAS ENTRE LOS FORMALISMOS CINÉTICOS BUTLER-VOLMER (BV) Y MARCUS-HUSH (MH)

Como se ha indicado en las secciones anteriores, el marco teórico utilizado para el análisis de la respuesta SWV no requiere de una definición a priori del formalismo cinético como sí sucede en el caso de la técnica Voltametría Cíclica. Hasta ahora, se ha empleado el formalismo BV por ser el más habitual, pero éste se puede reemplazar por el formalismo MH de forma inmediata simplemente cambiando la función $g(\eta_{ap,m})$ en la ecuación (IV.21) (véase también las ecuaciones (II.16), (II.17) y (II.18) del capítulo II). Con el objetivo de analizar las diferencias entre los formalismos BV y MH, se ha representado en la Figura IV.9 un conjunto de curvas SWV calculadas para diferentes valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (los valores se muestran en la figura), y un valor de la constante de velocidad $\bar{k}_{ap}^{0'} = 1$ tanto para el formalismo BV (líneas

continuas) y como para el formalismo MH simétrico (líneas de trazos), calculadas para una amplitud de onda cuadrada $E_{\text{SW}} = 40$ mV. Se ha considerado un valor de $\alpha = 0.5$ para las curvas BV y una energía de reorganización molar adimensional de $\Lambda = 30$ para las curvas MH (valor típico para alcanotioles funcionalizados en oro, véase [9,26]), y un factor de simetría $\gamma = 0$ [72].

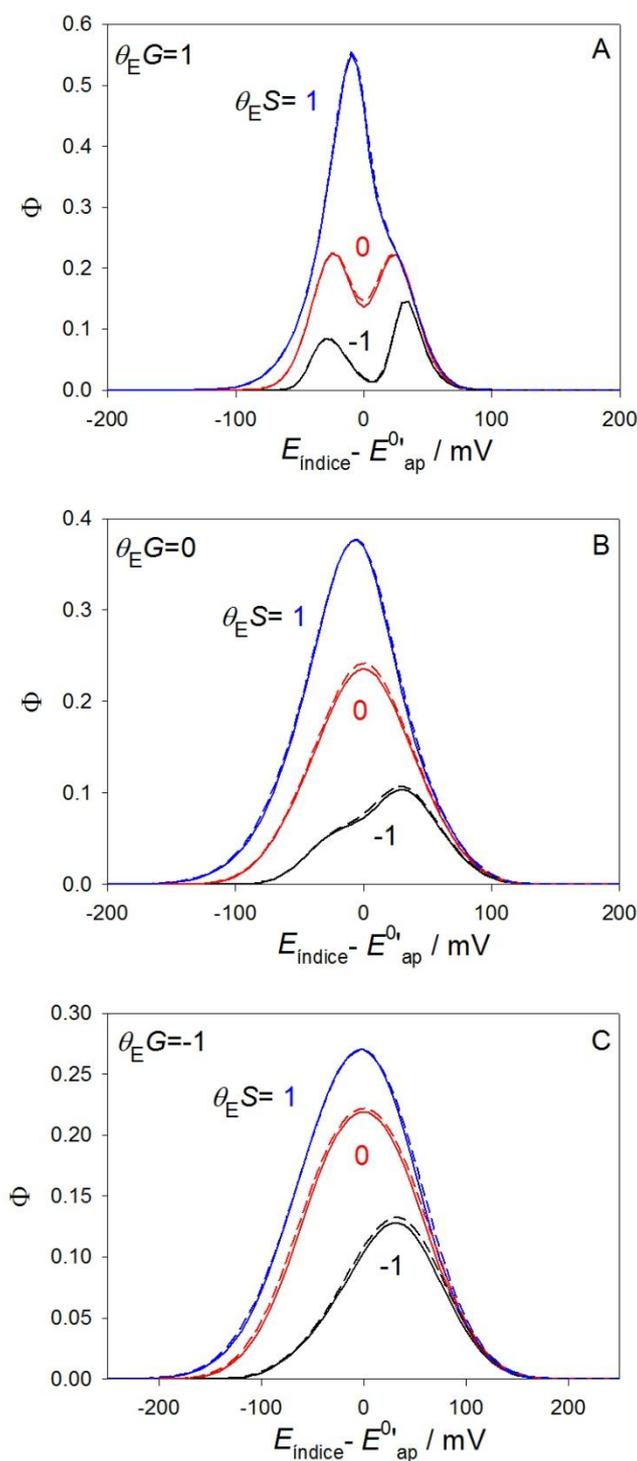


Figura IV.9: Respuesta SWV teórica calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para diferentes valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (mostrados en las curvas) y dos formalismos cinéticos: Butler-Volmer (líneas continuas, $\alpha = 0.5$) y Marcus-Hush simétrico (líneas de trazos, $\Lambda = 30$), $E_{\text{SW}} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\bar{k}_{\text{ap}}^{0r} = 1$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K.

Las corrientes directa e inversa para el caso $\theta_E G = -1$ se muestran en la Figura IV.10, y en ellas se puede ver que las diferencias entre ambos formalismos son muy pequeñas, con

errores en las corrientes de pico SW por debajo del 4% para todos los casos. Las mayores diferencias se observan para valores negativos de $\theta_E G$ y valores positivos de $\theta_E S$ (véase las líneas continuas de la Figura IV.9.C). Por lo tanto, bajo estas condiciones (valores de $\Lambda \geq 30$), el análisis cinético del proceso de transferencia de carga confinado superficialmente con SWV se puede llevar a cabo utilizando el modelo BV. Las diferencias entre los formalismos cinéticos BV y MH serán más evidentes para sistemas con pequeñas constantes de velocidad y bajas energías de reorganización, para los cuales se requieren grandes sobrepotenciales para observar respuestas significativas [9,72]. Por otro lado, para valores de $\bar{k}_{ap}^{0'} \geq 0.1$ las diferencias entre los formalismos son pequeñas, tal y como se puede observar en la Figura IV.11, correspondiente a un proceso de transferencia de carga con $\bar{k}_{ap}^{0'} = 0.1$, $\theta_E G = 1$, $\theta_E S = -1$, $E_{SW} = 40$ mV y $\Delta E_s = 5$ mV. Por tanto, la disminución de Λ en el rango $40 \leq \Lambda \leq 20$ (es decir, $1 \leq \lambda \leq 0.5$ eV), da lugar a respuestas SWV ligeramente más anchas, con una diferencia máxima entre las corrientes obtenidas para BV y MH menor al 5%.

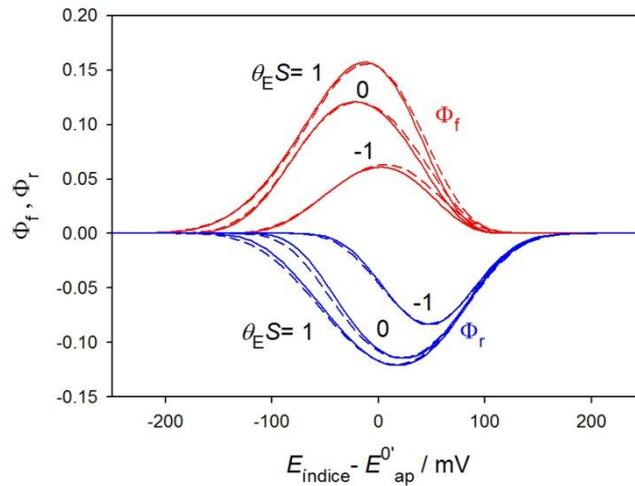


Figura IV.10: Corrientes SWV teóricas *forward* (líneas rojas) y *reverse* (líneas azules) calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para $\theta_E G = -1$ y tres valores de $\theta_E S$ (mostrados en las curvas) y dos formalismos cinéticos: Butler-Volmer (líneas sólidas, $\alpha = 0.5$) y Marcus-Hush simétrico (líneas a trazos, $\Lambda = 30$), $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\bar{k}_{ap}^{0'} = 1$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K.

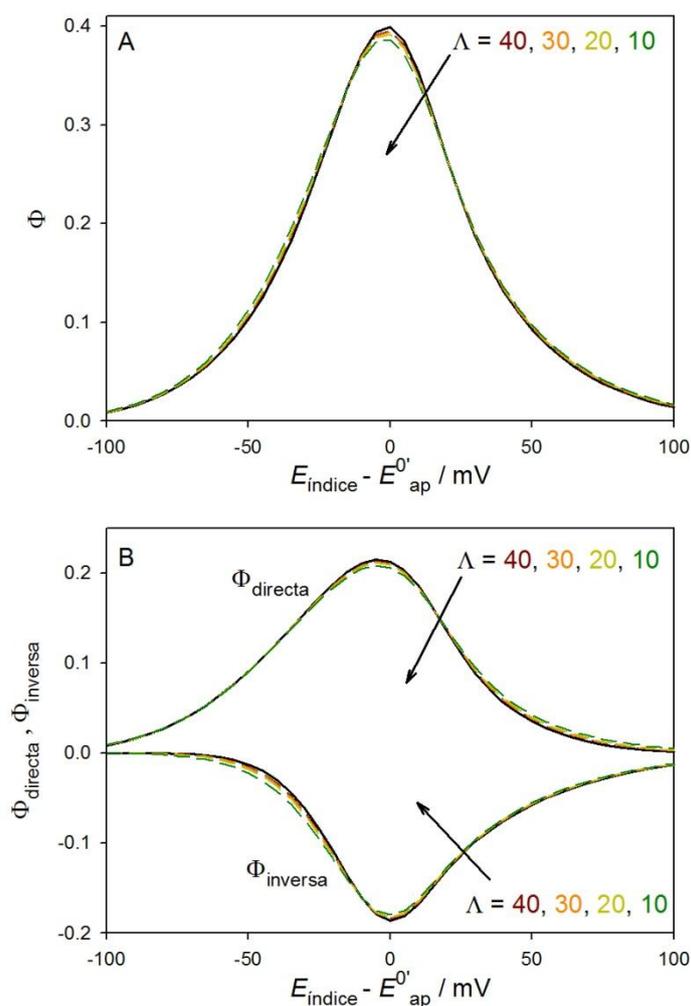
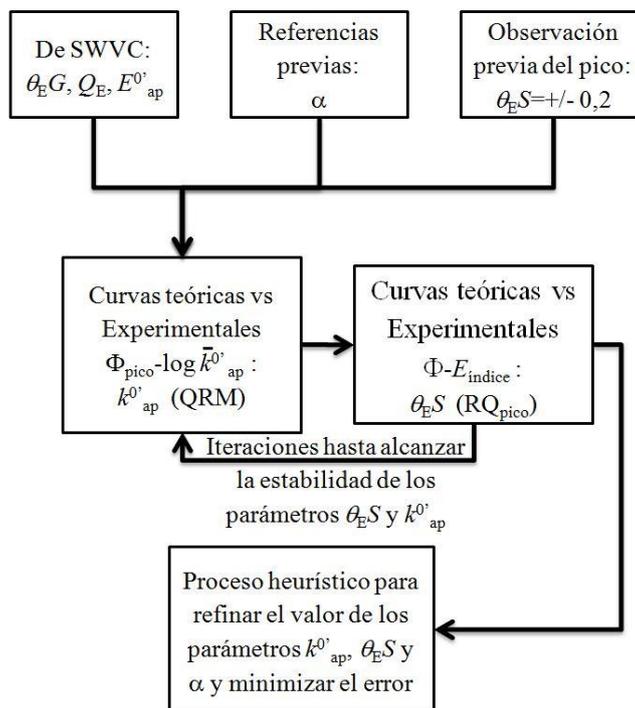


Figura IV.11: Corrientes SWV teóricas neta (A) y *forward* y *reverse* (B) calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para $\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$ y dos formalismos cinéticos: Butler-Volmer (líneas sólidas, $\alpha = 0.5$) y Marcus-Hush simétrico. Las curvas MH se han calculado para diferentes valores de la energía de reorganización molar adimensional Λ (mostrados en las curvas). $E_{\text{SW}} = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\bar{k}_{\text{ap}}^0 = 0.1$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15 \text{ K}$.

2.3. PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE INTERACCIÓN MEDIANTE EL USO DE SWVC Y SWV

Con el objetivo de llevar a cabo medidas cinéticas para una determinada sonda redox superficial haciendo uso de la técnica SWV, hay que tener en cuenta el comportamiento complejo que surge cuando se consideran condiciones cuasi-reversibles, ya que las influencias mutuas entre los parámetros cinéticos y de interacción son máximas (véase la sección 2.2.I). En base a la discusión llevada a cabo en las secciones anteriores, se puede concluir que la forma óptima de caracterizar la cinética redox de una especie redox confinada superficialmente requiere un conocimiento previo del parámetro $\theta_E G$. Éste se puede obtener haciendo uso de las curvas carga-potencial utilizando SWVC tal y como se discute en la sección 2.1 (véase también la referencia [99]). A partir de las curvas carga-potencial también se puede obtener fácilmente el valor del potencial formal aparente y el exceso máximo superficial. Una vez que el valor de $\theta_E G$ es conocido, se propone el siguiente proceso iterativo (ver el Esquema IV.5): en primer lugar, la constante de transferencia de carga aparente $k_{ap}^{0'}$ se puede estimar superponiendo las corrientes de pico experimentales de las curvas SWV con la curva teórica $\Phi_{SW}^{pico} - \log(\tau)$, suponiendo un valor de $\theta_E S \approx 0$ (y siendo conscientes del error en la estimación, que como se ha dicho anteriormente, está entre el 85%-170% del valor real). A continuación, se puede determinar el valor de $\theta_E S$ usando la diferencia entre los potenciales de pico (ΔE_{SW}^{pico}) de la respuesta SWV en condiciones experimentales en las que se obtenga una señal de corriente claramente dividida (véase la Figura IV.4 y la Tabla IV.1). La separación entre las corriente de pico es un parámetro experimental muy sensible a $\theta_E S$ y a la amplitud de onda E_{SW} , tal y como se muestra en la Figura IV.12, obtenida para $\bar{k}_{ap}^{0'} = 1$, $\theta_E G = 1$ y tres valores de E_{SW} . Este nuevo valor de $\theta_E S$ se utiliza para corregir la estimación anterior de la constante de transferencia de carga aparente. Finalmente, hay que considerar posibles cambios del valor de α con el objetivo de llevar a cabo el ajuste final de las curvas SWV, si el ratio entre las corrientes de pico (RQ) no se ajusta a la respuesta. Es importante mencionar que, hasta ahora, se ha considerado un valor típico de $\alpha = 0.5$ en todos los casos. La influencia del coeficiente de transferencia de carga en las curvas SWV en condiciones cinéticas cuasi-reversibles es pequeña para $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$ (véase la Figura IV.13, obtenida para diferentes valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$, y [94,95]), y se requiere unas condiciones completamente irreversibles para detectar una fuerte influencia del coeficiente de transferencia de carga en la respuesta. Es importante mencionar también que en la Figura IV.12 la región con una señal SWV que presenta dos picos

diferenciados obtenida para el caso ideal ($\theta_E G = \theta_E S = 0$) es mucho más estrecha que la obtenida cuando hay interacciones.



Esquema IV.5: Esquema para la determinación de los parámetros cinéticos y de interacción para un proceso de transferencia de carga confinado superficialmente utilizando SWV.

En el caso del formalismo MH, el protocolo arriba descrito es idéntico pero el último paso se corresponde con el cambio de la energía de reorganización molecular adimensional Λ si fuera necesario. Una comprobación final superponiendo las curvas teóricas y experimentales debería certificar la fiabilidad de los parámetros de ajuste obtenidos.

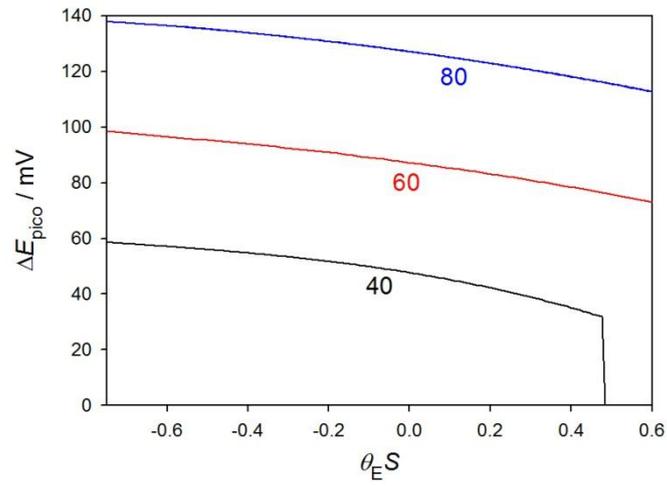


Figura IV.12: Dependencia teórica de $\Delta E_{\text{SW}}^{\text{pico}} = E_{\text{SW}}^{\text{pico},+} - E_{\text{SW}}^{\text{pico},-}$ de las curvas SWV corriente-potencial respecto al parámetro de interacción $\theta_E S$, calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) con $\theta_E G = 1$, $\bar{k}_{\text{ap}}^{0'} = 1$, $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$, $T = 298.15$ K y tres valores de amplitud de onda E_{SW} mostrados en la figura (en mV).

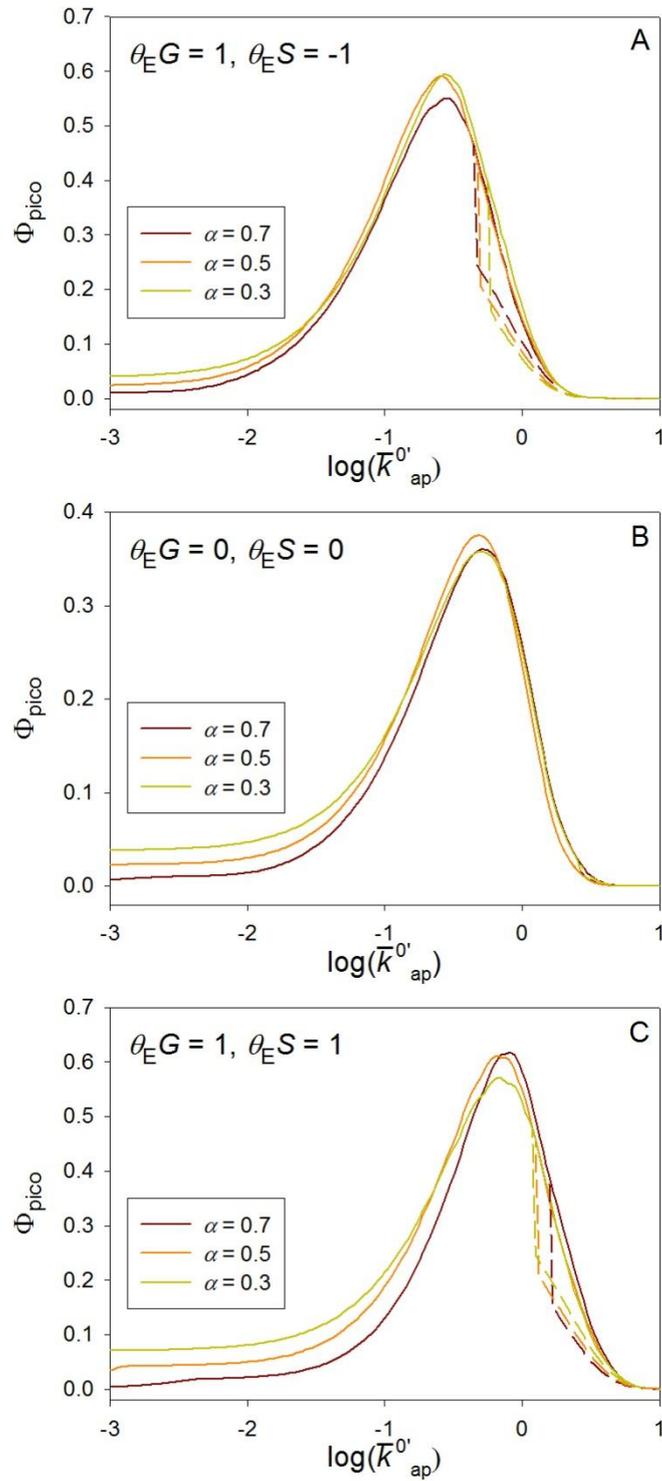


Figura IV.13: Curvas teóricas $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico}} - \log(\bar{k}'_{\text{ap}})$ calculadas a partir de de las ecuaciones (IV.1) y (IV.18) para tres valores de α y diferentes valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (mostrados en las curvas). $E_{\text{SW}} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\alpha = 0.5$ y $T = 298.15$ K. Las líneas a trazos y sólidas se corresponden con $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico},-}$ y $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico},+}$ respectivamente.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se aplicarán los resultados teóricos discutidos anteriormente al análisis de la respuesta de la onda cuadrada de carga-potencial de una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) formada sobre electrodos policristalinos de oro y platino. Estas monocapas han sido preparadas utilizando una mezcla etanólica de una disolución 1 mM de la sonda redox 11-(ferrocenil)undecanotiol y la especie electroquímicamente inactiva 1-decanotiol en el ratio (V:V) 1:15 (véase el capítulo VII).

3.1. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y DE INTERACCIÓN EN CONDICIONES NERNSTIANAS PARA DIFERENTES MEDIOS ELECTROLÍTICOS HACIENDO USO DE LA TÉCNICA SWV

En esta sección se considerará que, debido al bajo recubrimiento de la sonda ferroceno, existe un único tipo de grupo funcional en la monocapa, esto es, no se considerará la presencia de diferentes “dominios” estructuralmente diferentes. Por tanto, las diferencias observadas en el comportamiento redox se deben únicamente a los cambios en el microentorno de la sonda redox relacionados con el hecho de que se van a utilizar diferentes medios electrolíticos. Se considerarán dos disolventes diferentes, etanol (EtOH) y carbonato de propileno (PC), para el análisis de las monocapas binarias electroactivas. Los medios electrolíticos elegidos han sido EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M y PC / ClO_4NBu_4 0.1 M. Es importante destacar que la permitividad dieléctrica de ambos disolventes es notablemente diferente ($\epsilon_{\text{EtOH}} = 28$ y $\epsilon_{\text{PC}} = 68$), un hecho que afectará a la capacidad de apantallamiento electrostático del medio y, por lo tanto, a las interacciones electrostáticas entre las sondas cargadas y el anión perclorato del electrolito soporte (véase más adelante).

La Figura IV.14 muestra las curvas experimentales carga-potencial (respuestas $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$) obtenidas en SWVC para el barrido directo (anódico) en electrodos de oro (Figura IV.14.A para EtOH y Figura IV.14.B para PC) y platino (Figura IV.14.C para EtOH y Figura IV.14.D para PC). Estas curvas se han obtenido usando diferentes valores de E_{SW} , desde 20 a 60 mV, para $\Delta E_s = 5$ mV y un valor fijo de longitud de tiempo de pulso de $\tau = 100$ ms ($f = 5$ Hz).

Como se puede observar en esta figura, la respuesta $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$ tiene forma de pico en todos los casos, y en ella se observa un aumento de la altura de pico de carga y la semianchura con la amplitud de onda cuadrada E_{SW} . Además, también se observa un valor prácticamente constante del potencial de pico, es decir, de potencial formal aparente $E_{\text{ap}}^{0'}$. Todas

estas características apuntan a un comportamiento Nernstiano de la sonda redox en la monocapa, en línea con los resultados teóricos desarrollados en la Figura IV.1.

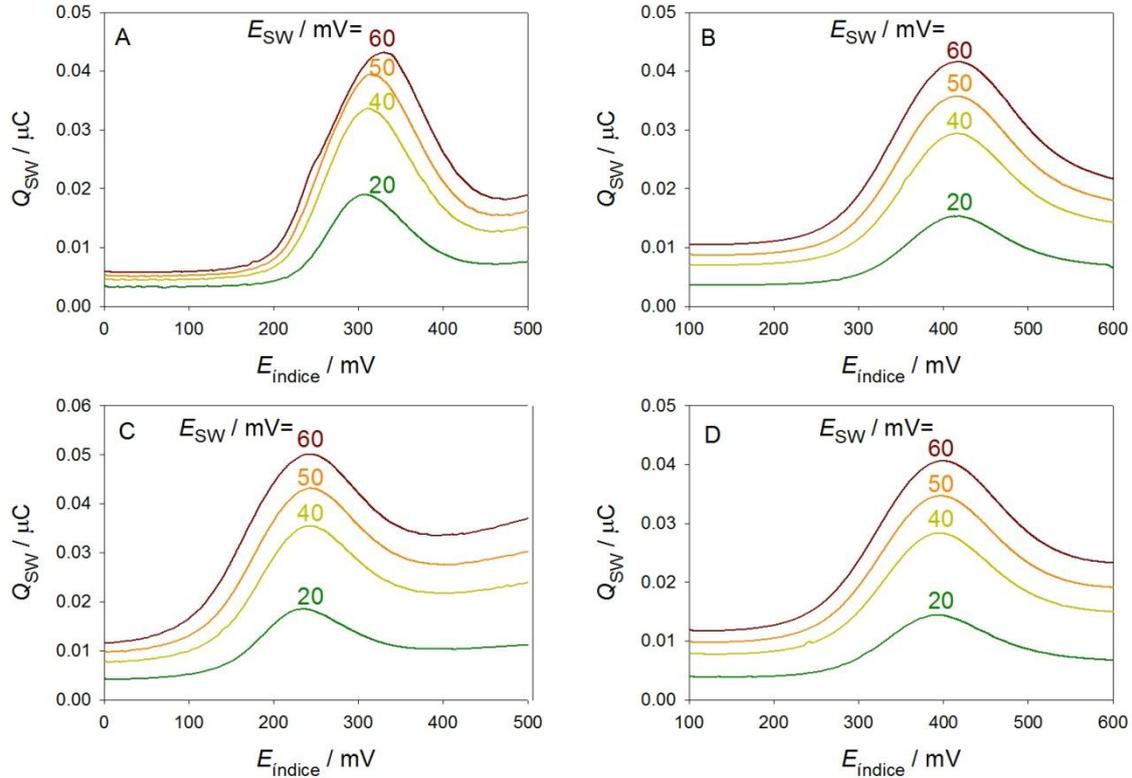


Figura IV.14: Curvas experimentales SWVC para el barrido directo (anódico) correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodos policristalinos de oro (A, B) y platino (C, D) de radio=1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M (A, C) y PC / ClO_4NBu_4 (B, D) 0.1 M. $E_{inicial} = 0$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\tau = 100$ ms, ($f = 5$ Hz) y $T = 298$ K.

3.1.1 CARGA NO FARADAICA Y CORRECCIÓN DE LA LÍNEA BASE

Es importante destacar que las curvas experimentales $Q_{SW} - E_{indice}$ de la Figura IV.14 muestran una importante contribución no faradaica que es prácticamente constante para valores de potencial alejados del potencial de pico. Esta línea base no faradaica es asimétrica, siendo el límite anódico mayor que el catódico en todos los casos (hecho que indica que el entorno electrostático de la monocapa a potenciales mucho más bajos y mucho mayores que el potencial formal aparente es muy diferente). Con el objetivo de cuantificar esta contribución no faradaica, un modelo útil es el de condensadores paralelos introducido por Damaskin, en el cual la capacitancia no faradaica de la interfaz obtenida para las aplicación de un potencial constante E_n se puede escribir como [91]:

$$C_{nf,n} = C_{mR} f_{R,n} + C_{mO} (1 - f_{R,n}) \quad (IV.22)$$

siendo C_{mR} y C_{mO} los valores de la capacidad no faradaica correspondientes a un estado completamente reducido ($f_{R,n} = 1$) y oxidado ($f_{R,n} = 0$) de la misma, respectivamente. Teniendo

en cuenta la relación entre el recubrimiento y la carga faradaica (véase la ecuación (IV.9)), se puede reescribir la ecuación (IV.22) como:

$$C_{nf,n} = C_{mR} - \delta(Q_n / Q_E) \quad (IV.23)$$

siendo Q_n la expresión de la carga faradaica correspondiente al n-ésimo potencial aplicado y,

$$\delta = C_{mR} - C_{mO} \quad (IV.24)$$

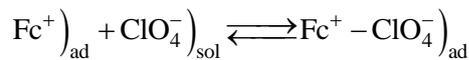
Si se asume un comportamiento Nernstiano para la transferencia de carga y que la duración del pulso de potencial τ es mucho mayor que las constantes de tiempo para los estados reducido y oxidado de la monocapa, la expresión de $Q_{SW,nf}$ es (véase la ecuación (IV.4) de este capítulo y la ecuación (25) en [91]),

$$Q_{SW,nf} = Q_{nf,f} - Q_{nf,r} = 2|E_{SW}|(C_{mO} + \delta f_{R,2c}) \quad c = 1, 2, \dots, N/2 \quad (IV.25)$$

siendo $f_{R,2c}$ el valor de f_R para pulsos de potencial impares (pulsos “reverse”), el cual viene dado por la ecuación (II.12) para un comportamiento ideal, y por las ecuaciones (II.28) ó (IV.12) para un comportamiento no ideal.

La ecuación (IV.25) indica que $Q_{SW,nf}$ toma los valores $2|E_{SW}|C_{mR}$ y $2|E_{SW}|C_{mO}$ para $E_n \ll E_{ap}^{0'}$ y $E_n \gg E_{ap}^{0'}$, respectivamente.

Los valores experimentales de C_{mR} y C_{mO} para los dos electrodos y medios electrolíticos en estudio se pueden obtener directamente de las curvas experimentales de la Figura IV.14 usando los valores de carga medidos en los límites de potencial indicados anteriormente (estos valores vienen dados en la Tabla IV.3). Al comparar los valores de la capacitancia no-faradaica en ambos disolventes, se puede observar que los valores correspondientes a PC son sistemáticamente mayores a los correspondientes a EtOH, con la única excepción del valor de C_{mO} sobre electrodo de platino, que es alrededor de un 30% inferior al valor de EtOH. Con el objetivo de justificar estas diferencias, modelos simplistas como el de Helmholtz para la capacitancia de doble capa son insuficientes, y se necesita realizar consideraciones adicionales, tales como considerar la formación de un par iónico entre el la sonda de ferrocinio oxidada y el anión perclorato. Por tanto, podemos asumir que el ferrocinio oxidado forma un par iónico estable con el perclorato, tal y como muestra el siguiente esquema



Esquema IV.6: formación del par iónico del ferrocinio oxidado.

En la bibliografía aparecen evidencias experimentales de este equilibrio en diferentes medios y con diferentes tipos de monocapas [100–102]. Diversos estudios con simulaciones de dinámica molecular sugieren que el anión perclorato se localiza próximo al ferrocenino, al contrario de lo que ocurre con los ferrocenos neutros, para los que el anión perclorato no presenta una localización próxima a la monocapa [78,103,104]. Esta presencia iónica diferente en la capa de la disolución próxima a la monocapa es la responsable de los valores observados en C_{mR} y C_{mO} . Dado que las diferencias entre estos valores son menores en el caso del PC que en el del EtOH (con un ratio $(C_{mO} / C_{mR}) \cong 2$ para PC y $(C_{mO} / C_{mR}) \cong 3-4.5$ para EtOH, ver Tabla IV.3), la formación del par iónico neutro se ve favorecida en este último disolvente (lo que es consistente con los valores de permitividad relativa para EtOH y PC).

Tabla IV.3: Valores de C_{mR} y C_{mO} (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) obtenidos de las curvas de la Figura IV.14 correspondientes al barrido directo (anódico) SWVC correspondiente a una monocapa binaria ferrocenilundecanotiol/decanotiol (Fc11SH/C10SH) sobre electrodos policristalinos de oro y platino de radio 1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M y PC / ClO_4NBu_4 0.1 M.

Disolvente	Electrodo de oro			Electrodo de platino		
	$C_{mR} / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_{mO} / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	C_{mO} / C_{mR}	$C_{mR} / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_{mO} / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	C_{mO} / C_{mR}
EtOH	0.99	4.44	4.48	3.03	9.09	3.00
PC	2.73	5.43	1.98	3.12	6.55	2.10

Utilizando los valores de C_{mR} y C_{mO} de la Tabla IV.3 y las ecuaciones (II.12), (IV.12) y (IV.22), se ha calculado la contribución no faradaica al total de la carga convertida, la cual se ha restado de las respuestas experimentales mostradas en la Figura IV.14 con el objetivo de obtener las curvas SWVC corregidas en las que únicamente hay carga faradaica. Para llevar a cabo dicho cálculo se ha seguido el siguiente procedimiento: en primer lugar, se considera un valor de $\theta_E G = 0$ y con los valores de C_{mR} , C_{mO} y el potencial de pico, que se supone aproximadamente igual a $E_{ap}^{0'}$, se calcula la carga no faradaica con las ecuaciones (II.12) y (IV.25). Una vez que se ha calculado esta carga no faradaica, se resta su contribución a la respuesta global y se obtiene una nueva curva $Q_{SW} - E_{\text{índice}}$ con la línea base corregida, de las que se extraen sus parámetros de pico y se determina un valor estimativo de $\theta_E G$. Este valor se utiliza para calcular de nuevo la carga no faradaica usando ahora la ecuación (IV.25) (véase como ejemplo la Figura IV.15). En la práctica, sólo son necesarias una o dos iteraciones para obtener un valor autoconsistente del parámetro de interacción.

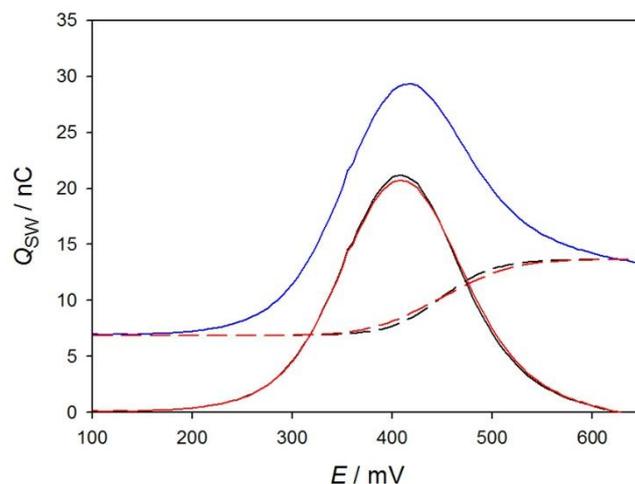


Figura IV.15: Respuesta experimental SWVC para el barrido directo (anódico) correspondiente a una monocapa binaria ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH / ClO₄NBu₄ 0.1 M. $E_{\text{inicial}} = 0$ mV, $E_{\text{SW}} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\tau = 100$ ms, ($f = 5$ Hz) y $T = 298$ K. Las líneas azules se corresponden con la respuesta original, mientras que las líneas negras y las líneas rojas muestran las curvas tras la corrección de la línea base. Las líneas a trazos muestran las líneas base calculadas utilizando la ecuación (IV.25) con $\theta_E G = 0$ (negras) y $\theta_E G = 0.75$ (rojas).

En la Figura IV.16 se representan las curvas $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$ corregidas (símbolos) obtenidas a partir de la Figura IV.14, correspondientes al barrido SW directo (anódico). Los potenciales de pico de estas curvas coinciden en todos los casos con $E_{\text{ap}}^{0'}$. En la Figura IV.17 se representa la respuesta SWVC completa, con ambos barridos directo e inverso. Los valores del potencial formal aparente, $\theta_E G$ y Q_E deducidos a partir de estas respuestas, tanto para el barrido directo (anódico) como el inverso (catódico), se han recogido en la Tabla IV.4. El alto grado de simetría observado entre los barridos directo e inverso mostrados en la Figura IV.17 refuerza la consideración de que el proceso de carga tiene lugar en condiciones Nernstianas.

Tabla IV.4: Potencial formal aparente, carga faradaica, exceso superficial máximo y parámetros de interacción obtenidos de las curvas SWVC y CV de la Figura IV.14 y la Figura IV.19, correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodos de oro y platino de radio 1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO₄NBu₄ 0.1 M y PC / ClO₄NBu₄ 0.1 M.

Técnica			SWCV				CV			
Medio	Electrodo	Proceso	$E_{\text{ap}}^{0'}$ (mV)	Q_E (nC)	$\Gamma_E (\times 10^{11})$ / mol cm ⁻²	$\theta_E G$	$E_{\text{ap}}^{0'}$ (mV)	Q_E (nC)	$\Gamma_E (\times 10^{11})$ / mol cm ⁻²	$\theta_E G$
EtOH	Au	O	310	43.0	1.42	0	309	46.8	1.54	-0.27
		R	302	43.0	1.42	0	303	42.8	1.41	-0.17
	Pt	O	233	42.0	1.39	-0.25	264	42.0	1.39	-0.43
		R	232	42.5	1.40	-0.25	253	29.3	0.97	-0.13
PC	Au	O	409	41.5	1.37	-0.75	433	42.2	1.39	-0.86
		R	409	41.8	1.38	-0.75	426	38.1	1.26	-0.76
	Pt	O	387	36.9	1.21	-0.75	390	37.8	1.25	-0.90
		R	384	37.2	1.23	-0.75	380	30.5	1.01	-0.59

A partir de los datos de la Tabla IV.4, es interesante resaltar el bajo recubrimiento de ferroceno en todos los casos (alrededor de 2-3% de la concentración de saturación superficial si consideramos el valor $\Gamma_M = 4.8 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² de acuerdo con [31]). La presencia de desviaciones significativas desde el comportamiento ideal, es decir, valores muy negativos de $\theta_E G$, en recubrimientos superficiales tan bajos (más relevantes en el caso del medio PC), indican claramente que las no-idealidades no sólo aparecen a valores altos del exceso superficial de la sonda redox, y que la naturaleza del medio electrolítico tiene también un papel importante.

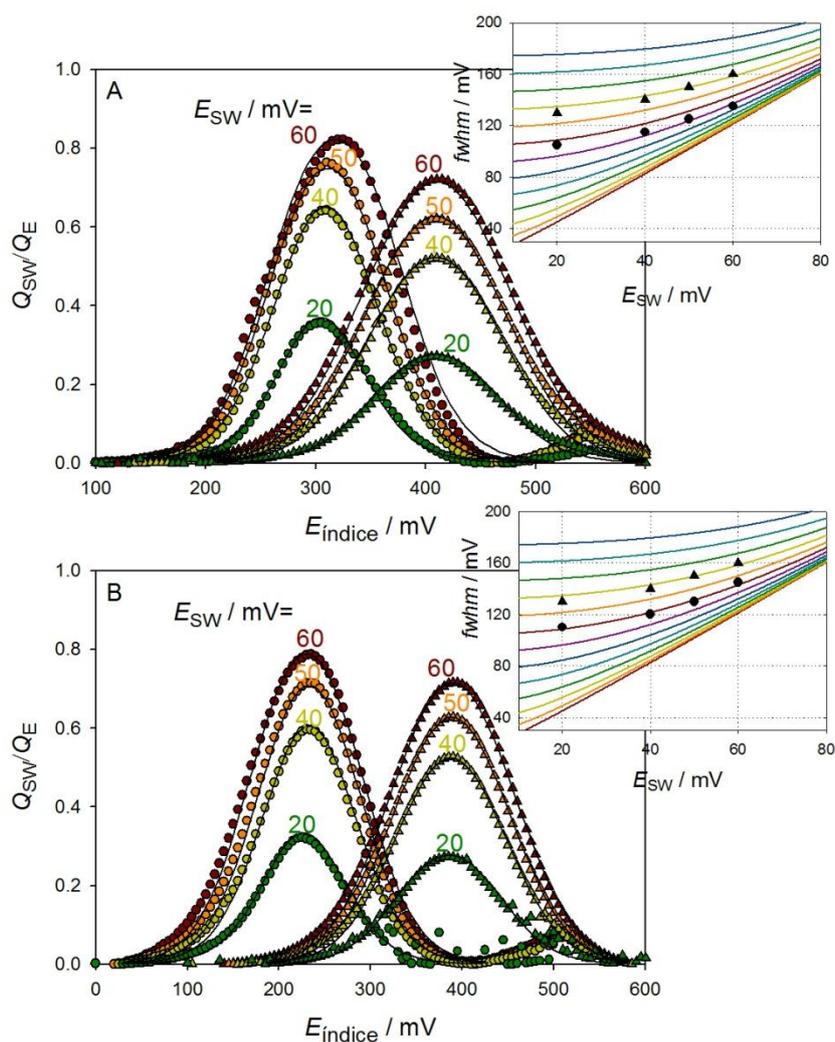


Figura IV.16: Símbolos: curvas experimentales SWVC con línea base corregida para el barrido directo (anódico) correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (Fc11SH/C10SH) sobre electrodos policristalinos de oro (A) y platino (B) de radio 1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M (círculos) y PC / ClO_4NBu_4 (triángulos) 0.1 M. $E_{inicial} = 0$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\tau = 100$ ms, ($f = 5$ Hz), $T = 298$ K. Líneas: curvas SWVC teóricas para el barrido directo (anódico) calculadas usando la ecuación (IV.11) a partir de los datos de la Tabla IV.4. Figuras internas: valores de la semianchura ($fwhm$) experimental (símbolos) y teórica (líneas) obtenidas de las curvas SWVC. Los valores de $\theta_E G$ para las curvas teóricas son los mismos que en la Figura IV.2.

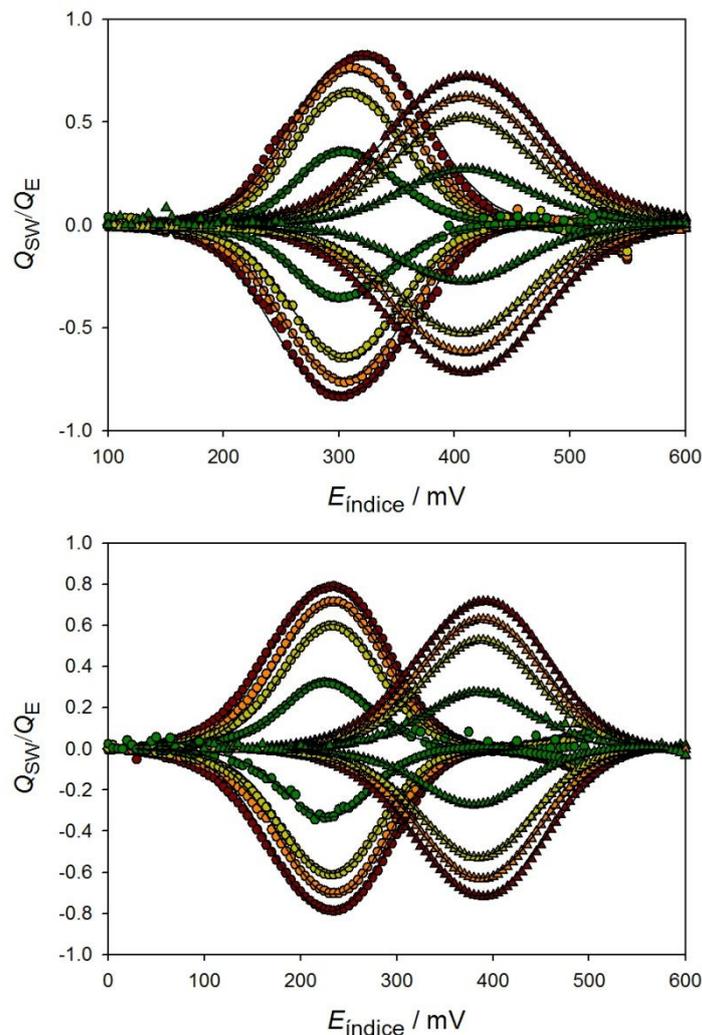


Figura IV.17: Símbolos: curvas experimentales SWVC con línea base corregida para el barrido directo (anódico) e inverso (catódico) correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodos policristalinos de oro (A) y platino (B) de radio 1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M (círculos) y PC / ClO_4NBu_4 (triángulos) 0.1 M. $E_{\text{inicial}} = 0$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\tau = 100$ ms, ($f=5$ Hz), $T=298$ K. Líneas: curvas SWVC teóricas para el barrido directo (anódico) calculadas usando la ecuación (IV.11), a partir de los datos de la Tabla IV.4. Figuras internas: valores de la semianchura (*whm*) experimental y teórica obtenidas de las curvas SWVC. Los valores de $\theta_E G$ para las curvas teóricas son los mismos que en la Figura IV.2.

3.1.II DIFERENCIAS ENTRE MEDIOS ELECTROLÍTICOS (ETOH Y PC)

Si se comparan las curvas del barrido directo (anódico) $Q_{\text{SW}} - E_{\text{índice}}$ de las curvas de la Figura IV.16 y los parámetros dados en la Tabla IV.4 para los medios de EtOH y PC, se puede observar que, tanto para los electrodos de oro como para los de platino, las curvas de carga en medio PC (triángulos) tienen menores alturas de pico (aproximadamente un 20% menores para Au y un 15% menores para Pt), mayor semianchura (alrededor de un 20% superior para el oro y de un 15% para Pt), y valores más positivos del potencial formal aparentes $E_{\text{ap}}^{0'}$ (entorno a los 100 mV para Au y los 155 mV para Pt).

También se observan diferencias entre los electrodos de Au y Pt para cada uno de los disolventes considerados. Por ejemplo, en el caso de los electrodos de Au, el potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$ es más positivo que en los de Pt (alrededor de 75 mV en medio EtOH y 20 mV en PC). Así mismo, la semianchura tiene un valor similar en Au y Pt en medio PC, mientras que en medio EtOH las curvas en los electrodos de Pt tienen una *fwhm* ligeramente superior (5%). Finalmente, la altura de pico apenas cambia entre los electrodos de Au y Pt en ambos medios.

Estos datos apuntan a valores de $\theta_E G$ para PC más negativos que los obtenidos en EtOH, lo que significa que las interacciones repulsivas son más fuertes en PC (como se puede observar en la Figura IV.16 en la que las respuestas en medio PC tienen una semianchura mayor). Tal y como establece la ecuación (IV.7), las diferencias observadas en $E_{ap}^{0'}$ entre los medios EtOH y PC podrían explicarse en términos de un cambio en el parámetro de interacción $\theta_E S$, lo que implicaría un valor mayor del mismo en PC que en EtOH.

Los valores de $\theta_E G$ se han obtenido al representar los valores de semianchura de las curvas experimentales de la Figura IV.16 (círculos para medio EtOH y triángulos para medio PC) frente a las amplitudes de onda cuadrada E_{SW} usadas (60, 50, 40 y 20 mV), comparando éstos a su vez con los valores teóricos obtenidos de la Figura IV.2.A (líneas). Se puede observar que los valores experimentales de la *fwhm* siguen claramente una tendencia perteneciente a una línea con un valor fijo de $\theta_E G$, evidenciando de esta forma la robustez del resultado (ver curvas interiores en la Figura IV.16). Una vez que se ha obtenido $\theta_E G$, se calcula el valor de Q_E utilizando las curvas de altura del pico de carga $(Q_{SW} / Q_E)_{pico}$ frente a la amplitud de onda cuadrada E_{SW} de la Figura IV.2.B (véase Figura IV.18).

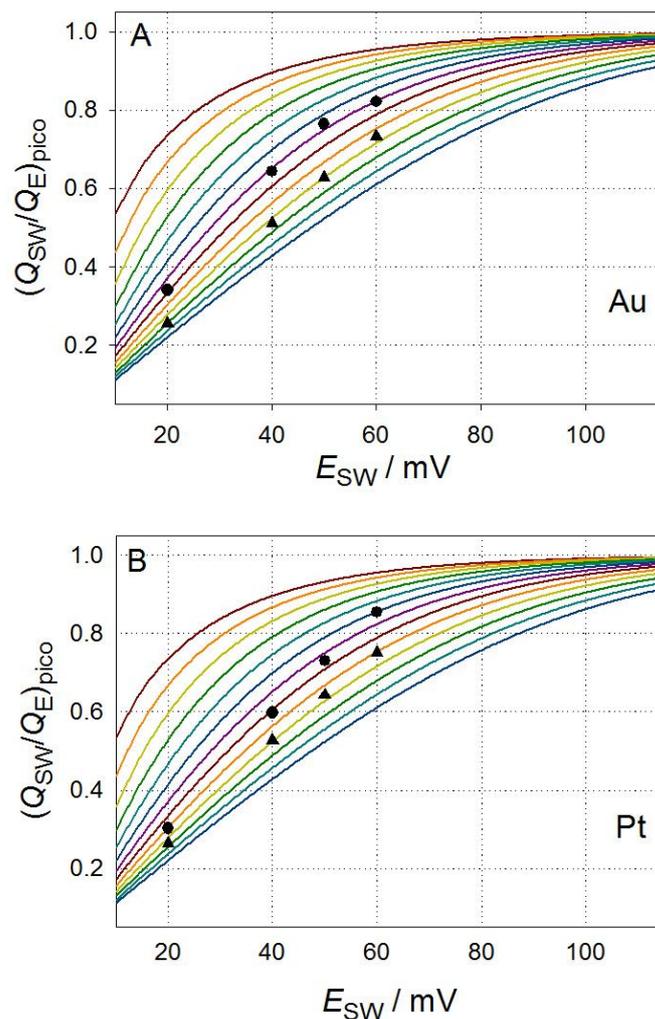


Figura IV.18: Altura de pico normalizada $((Q_{SW}/Q_E)_{pico})$ experimental (símbolos) y teórica (líneas) obtenidas de las curvas SWVC para electrodos de oro (A) y platino (B). Los valores de $\theta_E G$ para las curvas teóricas son los mismos que en la Figura IV.2. Las condiciones experimentales son las mismas que en la Figura IV.16.

Utilizando estos parámetros, se han calculado las curvas teóricas $Q_{SW} - E_{índice}$, las cuales se han superpuesto a las curvas experimentales con línea base corregida mostradas en la Figura IV.16 y la Figura IV.17, alcanzándose una gran concordancia en todos los casos.

Si se combinan las tendencias observadas en los parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en ambos disolventes se puede afirmar, de acuerdo con la ecuación (II.30), que el coeficiente de interacción a_{OO} es negativo en todos los casos, indicando el carácter repulsivo de las interacciones moleculares debido a la carga positiva del ferrocinio. Es más, también se puede concluir que $|a_{OO}|_{EtOH} < |a_{OO}|_{PC}$. Se analizarán las causas de este comportamiento con más detalle en la sección 3.1.IV.

3.1.III COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS SWVC Y VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Se ha analizado también la respuesta de la monocapa binaria FcC11SH/C10SH haciendo uso de la técnica Voltametría Cíclica (CV). En la Figura IV.19 se muestra la respuesta de los electrodos de oro y platino sobre los dos medios analizados (líneas rojas para EtOH y azules para PC).

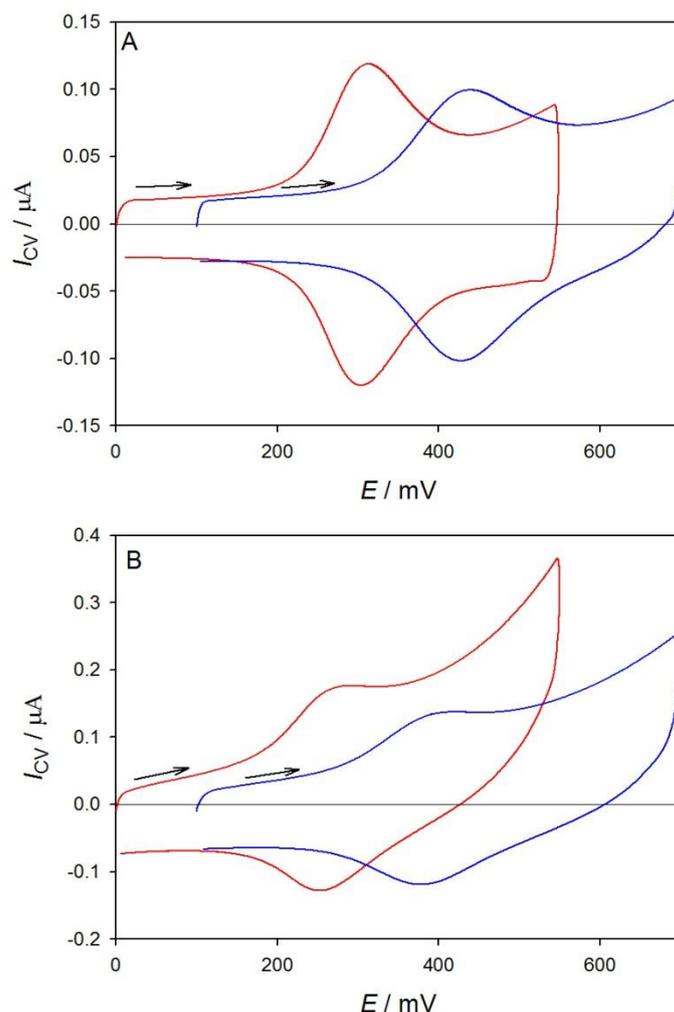


Figura IV.19: Curvas CV experimentales correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodos de oro (A) y platino (B) de radio 1 mm. Los medios electrolíticos elegidos son EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M (líneas rojas) y PC / ClO_4NBu_4 (líneas azules) 0.1 M. $v=200$ $mV s^{-1}$, $T=298$ K.

En las curvas experimentales CV se observa claramente que, al igual que en el caso de SWVC, también hay una importante contribución no faradaica en la respuesta. Al igual que se observa en la Figura IV.14, la corriente no faradaica catódica es mucho menor que la anódica en todos los casos, aunque esta contribución no faradaica no es constante. Con el objetivo de cuantificar la contribución no faradaica y restarla de la respuesta global de CV para obtener la curva faradaica neta de CV, se ha aplicado un procedimiento numérico. Para ello, se ha

empleado un ajuste numérico de la corriente en las zonas de potencial más alejadas de la región faradaica, utilizando una expresión polinómica de tercer grado, y a continuación, se ha restado la misma de la respuesta global (se muestra un ejemplo de este procedimiento en la Figura IV.20). Como puede verse, es evidente observando las curvas de la Figura IV.19 que no es posible obtener unos buenos valores de C_{mR} and C_{mO} como sí sucede en SWVC.

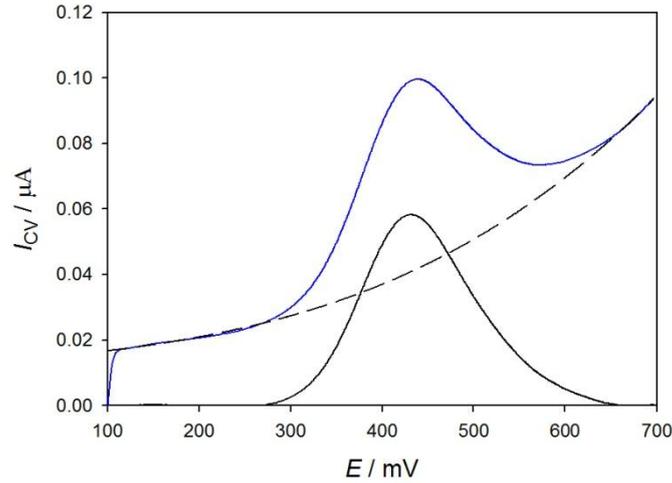


Figura IV.20: Curva CV experimental correspondientes a una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M. $\nu=200 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$. La línea azul muestra la respuesta original y la negra la respuesta con la línea base corregida. La línea negra a trazos muestra la línea base calculada.

Una vez que se ha obtenido la corriente faradaica neta, se ha calculado el valor de $\theta_E G$ utilizando la expresión teórica para la semianchura de pico en CV propuesta por Laviron (véase la ecuación (18) en [43]):

$$fwhm, CV = \frac{2RT}{F} \left| \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{2 - \theta_E G}{4 - \theta_E G}}}{1 - \sqrt{\frac{2 - \theta_E G}{4 - \theta_E G}}} \right) - \theta_E G \sqrt{\frac{2 - \theta_E G}{4 - \theta_E G}} \right| \quad (\text{IV.26})$$

Usando la ecuación (IV.26) es sencillo obtener una gráfica $fwhm - \theta_E G$ a partir de la cual, utilizando el valor experimental de $fwhm$ es inmediato determinar el valor del parámetro de interacción (ver la Figura IV.21). Una vez que $\theta_E G$ es conocido, es posible obtener el valor de Q_E a partir de la corriente de pico [43],

$$I_{\text{pico}}^{CV} = \frac{FQ_E \nu}{RT} \frac{1}{4 - 2\theta_E G} \quad (\text{IV.27})$$

Finalmente, al igual que en caso de SWVC, el potencial de pico de las curvas de CV coincide con el potencial formal aparente dado por la ecuación (IV.7). Los valores de E_{ap}^0 ,

$\theta_E G$ y Q_E obtenidos al aplicar las ecuaciones (IV.26)-(IV.27) a las curvas CV con línea base corregidas de la Figura IV.19 se recogen en la Tabla IV.4, tanto para el barrido directo (anódico) como el inverso (catódico).

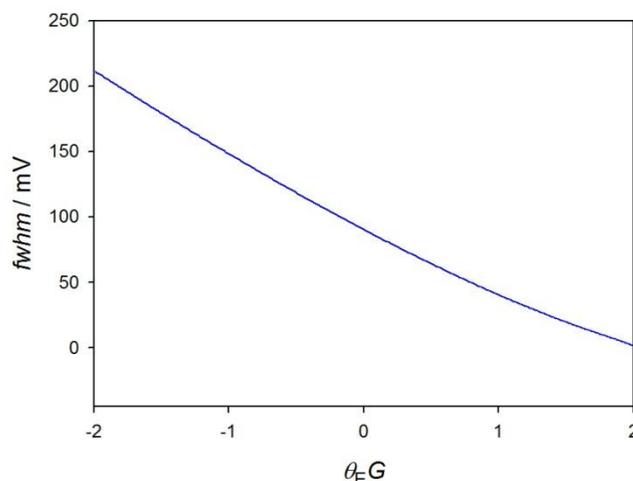


Figura IV.21: Valores teóricos de *fwhm* para una curva CV calculados usando la ecuación (IV.26) como función de $\theta_E G$.

Son evidentes las diferencias significativas que se observan al comparar los datos SWVC y CV dados en la Tabla IV.4. En primer lugar, los valores de $\theta_E G$ obtenidos de las curvas CV son siempre más negativos que los obtenidos de las curvas SWVC, y muestran unas discrepancias notables cuando se comparan los barridos directo e inverso, especialmente en EtOH (siendo $\theta_E G$ del barrido catódico la mitad o una tercera parte del valor del barrido anódico). La causa de estas diferencias no es evidente pues están implicados diversos factores. Uno de estos factores es que las curvas CV pueden corresponder a un comportamiento no Nernstiano para el cual la *fwhm* es siempre mayor que la correspondiente a un comportamiento Nernstiano [42,69] (véase también el capítulo 5). Esta influencia de la cinética redox puede llevar a un valor más negativo de $\theta_E G$ que el valor real si se usa la ecuación (IV.26), la cual sólo es válida para condiciones Nernstianas. Se ha comprobado que este no es el caso dado que en los datos experimentales analizados no hay influencia de la velocidad de barrido en la ratio ($I_{\text{pico}}^{\text{CV}} / \nu$) en ningún caso, una característica habitual de las curvas CV Nernstianas (véase [69] y la Figura IV.22). Si se descarta la influencia de una cinética redox finita, otro factor a considerar es la forma de medición de la respuesta (corriente o carga). Como se señala en [26] (y en el capítulo 3 de esta memoria), la influencia del parámetro de interacción $\theta_E G$ en la corriente cambia con el tiempo. Dado que la corriente CV se mide de forma continua mientras se aplica la perturbación de potencial, ésta se ve afectada de forma compleja por la presencia de interacciones ($\theta_E G \neq 0$). Además, la contribución del proceso de carga de la doble capa a la

corriente también es compleja [35,36,105]. La combinación de las influencias dinámicas del parámetro de interacción $\theta_E G$ y la corriente de doble capa puede estar detrás de las diferencias observadas para el barrido CV directo e inverso. Por el contrario, la carga SWVC se mide a tiempos de pulso largos (o pequeñas frecuencias), para los que la componente de doble capa de la carga sigue de cerca la dependencia teórica dada en la ecuación (IV.25). Además, a estos tiempos largos, la influencia de $\theta_E G$ en la respuesta está más definida [26].

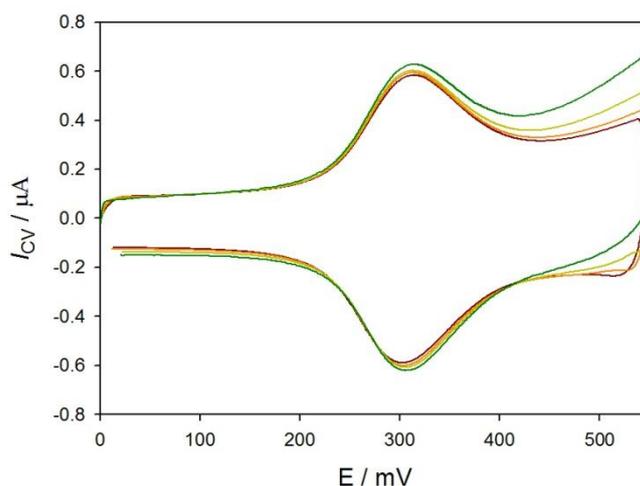


Figura IV.22: Curvas $(I^{CV} / \nu) - E$ CV experimentales correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre un electrodo de oro de radio 1 mm. EtOH / ClO_4NBu_4 0.1 M. Los valores de la velocidad de barrido (en mV s^{-1}) están en la figura. $T=298$ K.

En base a este resultado, se puede concluir que la técnica SWVC ofrece valores más fiables que la técnica CV del parámetro de interacción $\theta_E G$, el potencial formal aparente y la carga faradaica total. Esta mayor fiabilidad del resultado SWVC se basa fundamentalmente en dos ventajas. En primer lugar, un mejor proceso de corrección de línea base para SWVC con una robusta base física comparada con la habitual corrección numérica empleada en CV (que puede llevar a correcciones de la contribución de doble capa que no sean del todo correctas) [35]. En segundo lugar, una menor distorsión cinética de la respuesta debida a la doble capa y a los efectos de interacción en SWVC, lo que da lugar a una respuesta altamente simétrica para los barridos directo e inverso comparada con la obtenida en CV.

3.1.IV EFECTO DEL ENTORNO ELECTROSTÁTICO Y LA FORMACIÓN DE PARES IÓNICOS EN LA PRESENCIA DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Tal y como se discutió en el capítulo 2 de esta memoria, los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ tienen un carácter fenomenológico, estando el signo del primero relacionado con la naturaleza atractiva o repulsiva de las interacciones intermoleculares. En esta sección se va a

relacionar los parámetros de interacción con magnitudes “estructurales” de la interfase monocapa / disolución haciendo uso de un modelo electrostático.

Una suposición razonable para recubrimientos muy bajos es que las interacciones electrostáticas entre las especies redox confinadas superficialmente sean dominantes frente a otras interacciones atractivas de corto alcance (interacciones de Van der Waals). En estas condiciones se ha de tener en cuenta la existencia de procesos de formación de pares iónicos entre la forma oxidada del centro redox, es decir la sonda ferrocinio, y el anión ClO_4^- presente en la disolución, lo que da lugar a la formación de parejas iónicas estables [100–102,105]. Ha habido intentos previos en la literatura dedicados al análisis de la influencia de la formación de estos emparejamientos iónicos en la respuesta de moléculas electroactivas superficialmente confinadas. Entre ellos, cabe destacar la contribución de Smith y White [35], los cuales desarrollaron un modelo puramente electrostático para cuantificar la distribución de potencial en la interfase electrodo/monocapa/disolución electrostática. Más adelante, Ohtani et al modificaron el modelo de Smith y White introduciendo la influencia de la presencia de pares y tripletes iónicos entre las sondas redox oxidadas y el anión del electrolito [105]. Si se restringen estos procesos a la formación de un par iónico de la forma



Esquema IV.7: formación del par iónico.

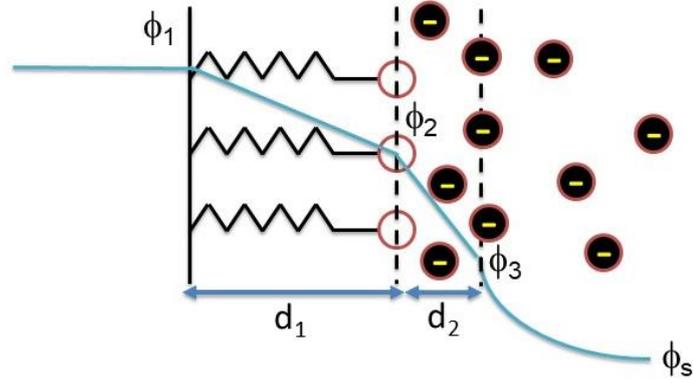
siendo la constante de equilibrio

$$K_{i-p} = \frac{\Gamma_{(\text{OX})^0}}{\Gamma_{\text{O}^+} c_{\text{X}^-}}$$

en estas condiciones, la carga formal neta de la sonda redox confinada en su estado oxidado z_{O} es

$$z_{\text{O}} = \frac{\Gamma_{\text{O}^+}}{\Gamma_{\text{O}^+} + \Gamma_{(\text{OX})^0}} = \frac{1}{1 + c_{\text{X}^-} K_{i-p}} \quad (\text{IV.28})$$

Se considerará el modelo de interfase dado por el Esquema IV.8, en el que sólo está presente en la monocapa la pareja redox O/R, estando la sonda redox situada a una distancia d_1 de la superficie del electrodo. La distancia entre los planos interno y externo de Helmholtz es d_2 . Las constantes dieléctricas de la monocapa, la región de la disolución entre d_1 y d_2 , y el resto de la disolución son ε_1 , ε_2 y ε_3 respectivamente.



Esquema IV.8: Modelo estructural interfacial para un electrodo modificado con alcanotioles funcionalizados con una sonda redox (pareja redox O/R, círculos blancos) en contacto con la disolución. Los círculos negros representan al anión del electrolito y la línea azul se corresponde con la distribución de potencial interfacial de acuerdo con [105]. La sonda redox se encuentra a una distancia d_1 de la superficie del electrodo. La distancia entre los planos interno y externo de Helmholtz es d_2 . Las constantes dieléctricas de la monocapa, la región de la disolución entre d_1 y d_2 , y el resto de la disolución son ε_1 , ε_2 y ε_3 respectivamente.

Este modelo permite obtener las siguientes expresiones de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ cuando la carga de la forma reducida del adsorbato electroactivo es nula ($z_R = 0$), en términos de la carga del adsorbato, magnitudes electrostáticas y la constante de equilibrio para la formación del par iónico (ver las ecuaciones (29)-(30) y (34)-(35) en [105]).

$$\theta_E G = -2 \left(\frac{\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_2 d_1} + \frac{\varepsilon_1}{\kappa \varepsilon_3 d_1} \right) - \frac{F^2 \Gamma_E}{RT} \frac{1}{2(1 + c_{X^-} K_{i-p})} \left(\frac{d_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} + \frac{1}{\kappa \varepsilon_3 \varepsilon_0} \right) \quad (\text{IV.29})$$

$$\begin{aligned} \theta_E S = & - \left(\Delta \eta_{pzc} + \ln(1 + c_{X^-} K_{i-p}) \right) \left(\frac{\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_2 d_1} + \frac{\varepsilon_1}{\kappa \varepsilon_3 d_1} \right) - \theta_E \ln(1 + c_{X^-} K_{i-p}) + \\ & + \frac{F^2 \Gamma_E}{RT} \frac{1}{2(1 + c_{X^-} K_{i-p})} \left(\frac{d_2}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} + \frac{1}{\kappa \varepsilon_3 \varepsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

donde

$$\Delta \eta_{pzc} = \frac{F}{RT} (E_{pzc} - E_{ap}^{0'}) \quad (\text{IV.31})$$

$$\kappa = |z| F \sqrt{\frac{2c_{X^-}}{\varepsilon_3 \varepsilon_0 RT}} \quad (\text{IV.32})$$

κ es la longitud recíproca de Debye-Hückel para un electrolito simétrico $z:z$ y E_{pzc} es el potencial de carga nula [35,105].

De acuerdo con la ecuación (IV.29), en estas condiciones sólo se pueden obtener valores negativos o nulos de $\theta_E G$. Este resultado indica que la componente repulsiva de las interacciones electrostáticas entre ferrocenios cargados es dominante. Las interacciones

atractivas sólo pueden aparecer, de acuerdo con Ohtani et al, cuando hay una sobrecompensación del anión del electrolito, y la formación de tripletes iónicos cargados lleva a un valor “negativo” de la carga formal de las especies oxidadas [105]. Este comportamiento no se justifica claramente, dado que la existencia de un gran número de aniones en la capa de la disolución entre los planos de Helmholtz interior y exterior y la existencia de una carga formal negativa en la monocapa probablemente no llevaría a una interacción atractiva neta. Este tipo de interacción se corresponderá probablemente con interacciones atractivas no electrostáticas, como las que tienen lugar entre las cadenas de alcanotioles. Estas interacciones de tipo de Van der Waals serán relevantes cuando haya altos recubrimientos, como se indica en [26].

En base a las ecuaciones (IV.29) y (IV.30), los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ vienen dados en términos puramente electrostáticos tales como las permitividades dieléctricas ϵ_2 y ϵ_3 , de parámetros estructurales (d_1 y d_2), y de la constante de equilibrio para la formación del par iónico. Como se concluye de los datos en la Tabla IV.4 para la técnica SWVC, $\theta_E G)_{\text{EtOH}} \geq \theta_E G)_{\text{PC}}$ y $\theta_E S)_{\text{EtOH}} < \theta_E S)_{\text{PC}}$. Teniendo en cuenta el valor de ϵ_3 para ambos disolventes, se puede concluir que el factor crítico que está detrás de las diferencias observadas es K_{i-p} , con $K_{i-p})_{\text{EtOH}} > K_{i-p})_{\text{PC}}$, es decir el proceso de formación del par iónico es más efectivo en EtOH que en PC, tanto en los electrodos de oro como en los de platino. Este hecho apunta a una gran estabilidad del anión ClO_4^- en PC lo que conlleva una mayor dificultad de la pérdida parcial de la esfera de solvatación para formar el par iónico con la sonda ferrocinio. Hay evidencias adicionales para este resultado relacionadas con las energía de Gibbs estándar para la transferencia de ClO_4^- desde agua a EtOH y PC, cuyos valores son (en KJ mol^{-1}) $\Delta G_t^0(\text{ClO}_4^-, \text{Agua} \rightarrow \text{EtOH}) = 10$ y $\Delta G_t^0(\text{ClO}_4^-, \text{Agua} \rightarrow \text{PC}) = -3$, respectivamente [106]. También se debe tener en cuenta la asimetría observada para las capacitancias no faradaicas C_{mR} y C_{mO} , discutidas en la sección 3.1.I “Carga no faradaica y corrección de la línea base”. Por tanto, aunque el PC tiene una mayor constante dieléctrica y en consecuencia una mayor capacidad de apantallamiento electrostático que el EtOH, lo que disminuiría las repulsiones coulombicas de largo alcance entre las sondas ferrocinio, el PC inhibe la formación de pares iónicos neutros en mayor medida que el EtOH, lo que da lugar a un valor de $\theta_E G$ más negativo y un desplazamiento a potenciales de pico más positivos a través de un valor de $\theta_E S$ mayor.

Como conclusión, la posibilidad de obtener valores fiables de los parámetros de interacción permite profundizar en las influencias electrostáticas de la respuesta electroquímica de monocapas electroactivas. Las ecuaciones (IV.29) y (IV.30) evidencian la complejidad detrás

de los valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$, pero también ayudan a comprender el rol de los diferentes parámetros y a predecir su influencia.

4. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE INTERACCIÓN EN CONDICIONES NO NERNSTIANAS

Tal y como se ha discutido en la sección 2.3, la técnica SWV resulta de gran utilidad en análisis de la cinética de proceso de transferencia de carga entre especies inmovilizadas. Se ha aplicado la metodología descrita en dicha sección al análisis de la respuesta SWV de una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo de oro en el medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M. La monocapa se ha preparado tal y como se describe en la sección 3 del Capítulo VII - Experimental, considerando un ratio FcC11SH/C10SH (V/V) 1:5. Se considerará, como en los casos experimentales anteriores que, debido al bajo recubrimiento de ferroceno, existe un único tipo de grupo funcional ferroceno en la monocapa. Por tanto, las diferencias observadas en el comportamiento redox se relacionarán con la presencia de interacciones debidas al microentorno de la sonda redox [26].

La Figura IV.23 muestra las curvas experimentales corriente-potencial ($\Phi - E_{\text{índice}}$), siendo $\Phi = (I_{\text{SW}}\tau) / Q_{\text{E}}$, correspondiente al barrido directo (anódico) obtenido para $E_{\text{SW}} = 40$ mV, $\Delta E_{\text{s}} = 5$ mV y tres valores de tiempo de pulso: 20, 30 y 40 ms (es decir, frecuencias en el rango de 10-25 Hz). Se ha utilizado el valor $Q_{\text{E}} = 0.365 \mu\text{C}$ determinado por SWVC tal y como se ha discutido en la sección 2.3. Como se puede ver en esta figura, las curvas SWV se corresponden con un comportamiento cuasi-reversible en lo que se refiere a la transferencia de carga, ya que la corriente crece conforme disminuye el tiempo de pulso (o aumenta la frecuencia) debido a la disminución de la constante de transferencia de carga adimensional $\bar{k}_{\text{ap}}^{0'} = k_{\text{ap}}^{0'}\tau = k_{\text{ap}}^{0'} / (2f)$, en línea con las curvas teóricas de la Figura IV.3. Las curvas SWV experimentales muestran en todos los casos dos picos asimétricos, siendo $I_{\text{SW}}^{\text{pico,-}} < I_{\text{SW}}^{\text{pico,+}}$ (el valor de RQ es prácticamente constante, $RQ \cong 0.74$), hecho éste que sugiere que $\theta_{\text{E}}G > 0$ y $\theta_{\text{E}}S < 0$ (véase Figura IV.4).

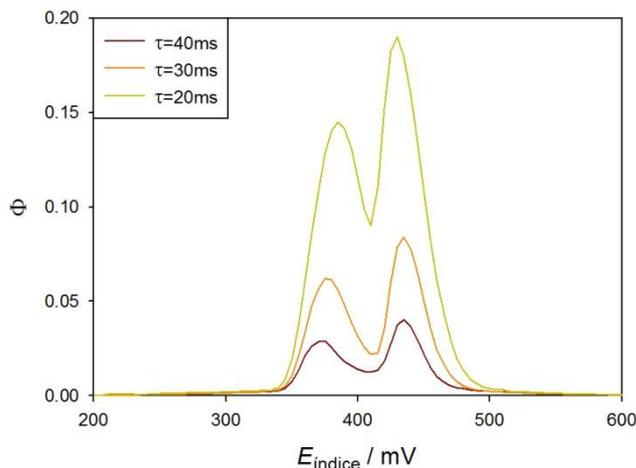


Figura IV.23: Curvas experimentales SWVC con línea base corregida para el barrido directo (anódico) correspondientes a monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodos policristalinos de oro de radio=1 mm. $\Phi = (I_{SW}\tau) / Q_E$, EtOH/LiClO₄ 0.1 M. $E_{inicial} = 200$ mV, $E_{SW} = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $Q_E = 0.365$ μ C. Valores de tiempo de pulso en ms dados en las curvas. $T=298$ K.

La Figura IV.26 muestra un conjunto de curvas SWV experimentales obtenidas para las tres duraciones de pulso mencionadas anteriormente (20, 30 y 40 ms) y diferentes valores de la amplitud de onda entre 40 y 100 mV (líneas continuas). Como se puede observar en esta figura, las respuestas $\Phi_{SW} - E_{indice}$ con dos picos de corriente muestran una diferencia entre los potenciales de pico (ΔE_{SW}^{pico}) que aumenta con la amplitud de onda cuadrada E_{SW} . Además, también muestran un valor prácticamente constante de la altura de pico en ambos picos, y por tanto un valor constante del ratio RQ , para los diferentes valores de E_{SW} . La aparición de dos picos de corriente en la respuesta y la alta asimetría observada en todos los casos bajo estas condiciones sugieren centrarse en esta zona cuasi-reversible para llevar a cabo el análisis cuantitativo de la cinética de la transferencia de carga.

Con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos y de interacción de este sistema, se aplica en primer lugar una perturbación SWVC a estas monocapas utilizando tiempos de pulso largos (50 y 100 ms, es decir, frecuencias de 5 y 10 Hz), obteniendo las curvas carga-potencial mostradas en la Figura IV.24. De los valores de *fwhm* y el pico normalizado de carga ($(Q_{SW} / Q_E)_{pico}$) de estas curvas, se realiza el proceso de ajuste descrito en la sección 2.1 de este capítulo, determinando los siguientes valores experimentales: $\theta_E G = 0.89$, $E_{ap}^0 = 0.400$ V y $Q_E = 0.365$ μ C.

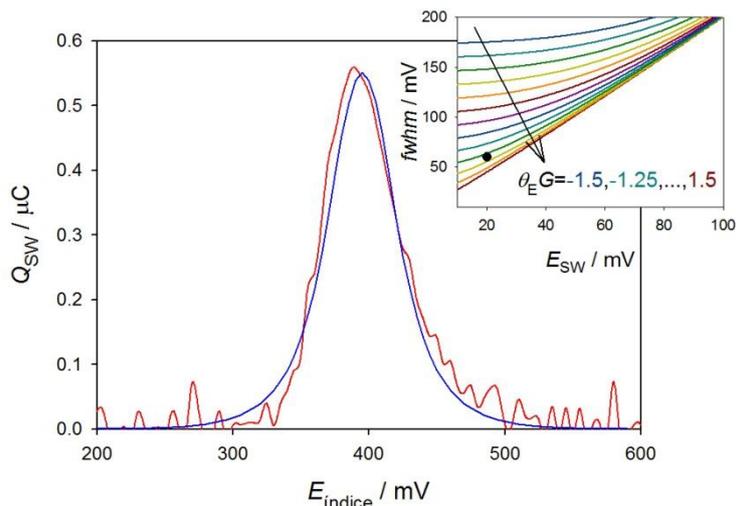


Figura IV.24: Curva experimental (línea roja) SWVC con línea base corregida y teórica (línea azul) para el barrido directo (anódico) correspondiente a una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH/LiClO₄ 0.1 M. $E_{\text{inicial}} = 200$ mV, $E_{\text{SW}} = 10$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\tau = 100$ ms y $T = 298$ K. Curva teórica calculada usando la ecuación (IV.5) con los parámetros $\theta_E G = 0.89$, $E_{\text{ap}}^0 = 0.400$ V y $Q_E = 0.365$ μC . Figura interior: Valores de la semianchura (*fwhm*) experimental (símbolo) y teórica (líneas) obtenidas de las curvas SWVC. Valores teóricos calculados como en la Figura IV.2.

Una vez conocido el valor de $\theta_E G$, se aplica a las curvas experimentales el protocolo descrito en el Esquema IV.5 para el formalismo cinético Butler-Volmer. Se realizan tres iteraciones para obtener valores adecuados de la constante de transferencia de carga aparente y el parámetro $\theta_E S$ (ver la Figura IV.25). En primer lugar, se considera un valor semilla de $\theta_E S = -0.2$ y $\theta_E G = 0.89$, obteniendo las curvas teóricas $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico}} - \log(\bar{k}_{\text{ap}}^0)$ para los diferentes valores de amplitud de onda cuadrada considerados, y se obtiene un primer valor de k_{ap}^0 extraído del mejor ajuste posible para las alturas de pico experimentales ($k_{\text{ap},1}^0$). De los valores $\Delta E_{\text{SW}}^{\text{pico}}$ teóricos de las curvas calculadas para $k_{\text{ap},1}^0$ se calcula un segundo valor estimado de $\theta_E S = -0.7$ y se generan de nuevo las curvas $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico}} - \log(\bar{k}_{\text{ap}}^0)$ para compararlas con los valores experimentales. Tras tres iteraciones de este proceso se alcanzan unos valores de k_{ap}^0 y $\theta_E S$ autoconsistentes y correspondientes a $\theta_E S = -0.61$ y $k_{\text{ap}}^0 = 44$ s⁻¹, considerando $\alpha = 0.5$. La Figura IV.27 muestra la comparación entre los valores teóricos y experimentales de las alturas de pico para dos valores de amplitud de onda cuadrada (40 y 60 mV). El valor de k_{ap}^0 está en línea con los reportados anteriormente para monocapas binarias en disolventes no acuosos (véase [26]).

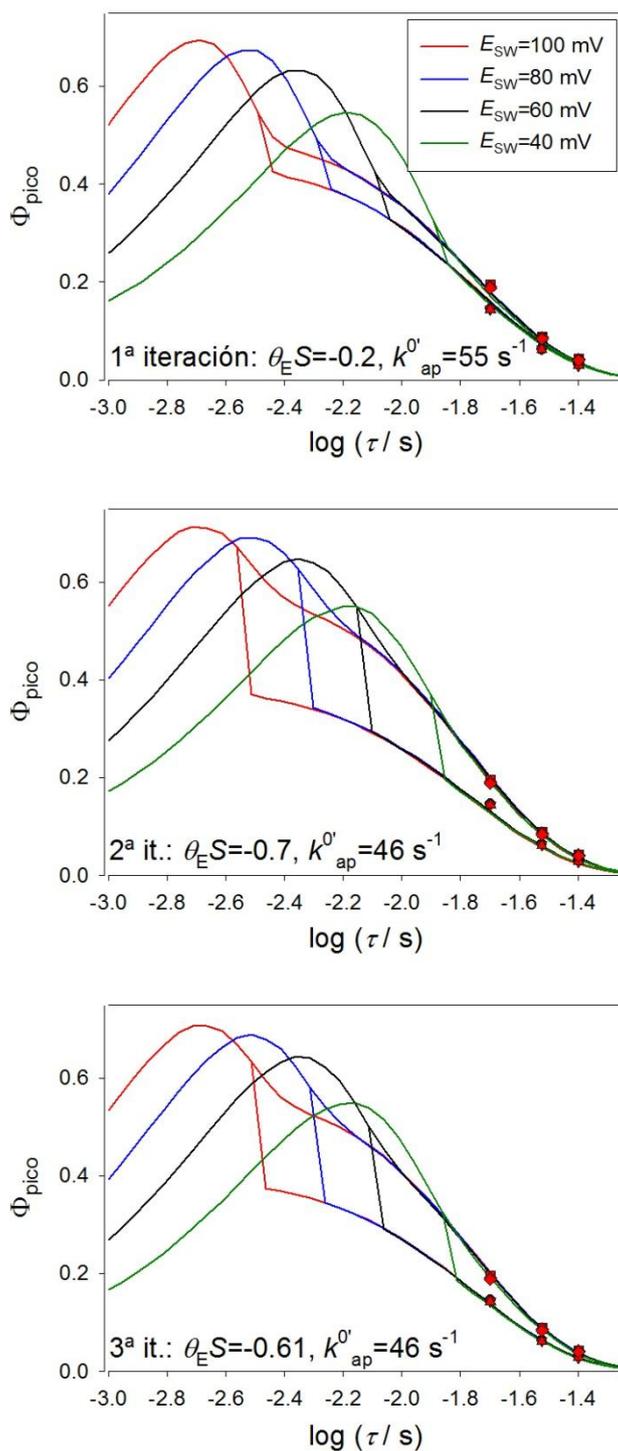


Figura IV.25: Símbolos: valores de corrientes de pico del barrido directo (anódico) SWV con línea base corregida correspondientes a tres iteraciones consecutivas del proceso de ajuste discutido en el Esquema IV.5 para una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH/LiClO₄ 0.1 M. Se consideran tres longitudes de tiempo de pulso $\tau = 20, 30$ y 40 ms. $E_{\text{inicial}} = 0$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV y $T = 298$ K. Líneas: curvas teóricas $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico}} - \log(\tau)$ calculadas con la ecuación (IV.33) con $\Delta E_s = 5$ mV, $\theta_E G = 0.89$ y los valores de $\theta_E S$, k'_{ap} y E_{SW} (en mV) indicados en las figuras.

Las curvas teóricas SWV calculadas utilizando los parámetros de interacción estimados (líneas) se ajustan de forma satisfactoria en todas las curvas experimentales para los diferentes valores de amplitud de onda cuadrada y tiempos de pulso mostrados en la Figura IV.26. Cabe mencionar la discrepancia observada en los valores para la corriente de valle entre ambos picos, que se puede atribuir a la influencia de la doble capa en la respuesta, la cual no habría sido eliminada correctamente con el procedimiento de corrección de línea base.

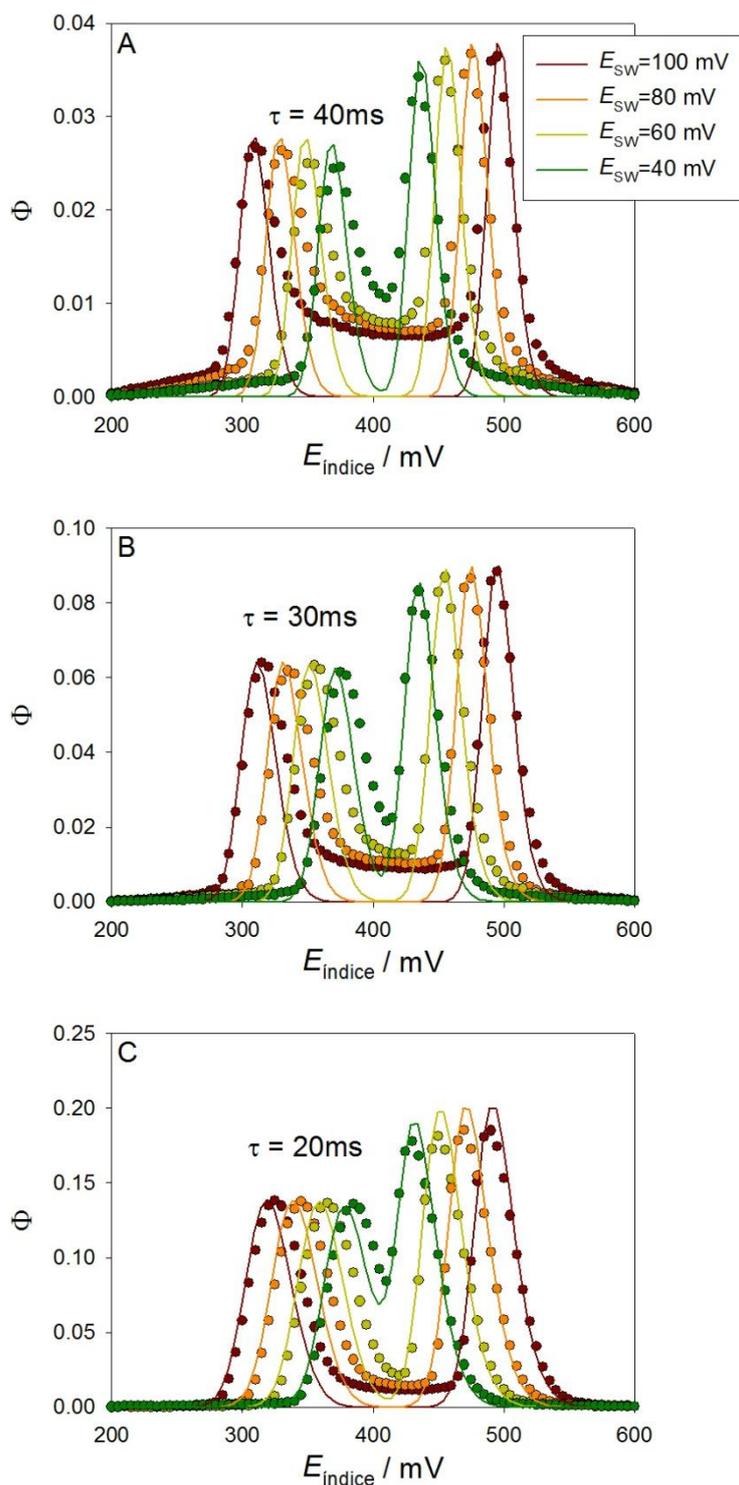


Figura IV.26: Símbolos: curvas experimental SWV con línea base corregida para el barrido directo (anódico) correspondiente a una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH/LiClO₄ 0.1 M. $E_{\text{inicial}} = 0 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ y $T=298 \text{ K}$. Líneas: curvas teóricas SWV para el barrido directo (anódico) calculadas con las ecuación (IV.34) con $T=298 \text{ K}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{ap}}^0 = 0.400 \text{ V}$, $Q_E = 0.365 \text{ } \mu\text{C}$, $\theta_E G = 0.89$, $\theta_E S = -0.61$, $k_{\text{ap}}^0 = 44$ y $\alpha = 0.5$. Los valores de la longitud de tiempo de pulso (en ms) y de la amplitud de onda cuadrada E_{SW} (en mV) se dan en las curvas.

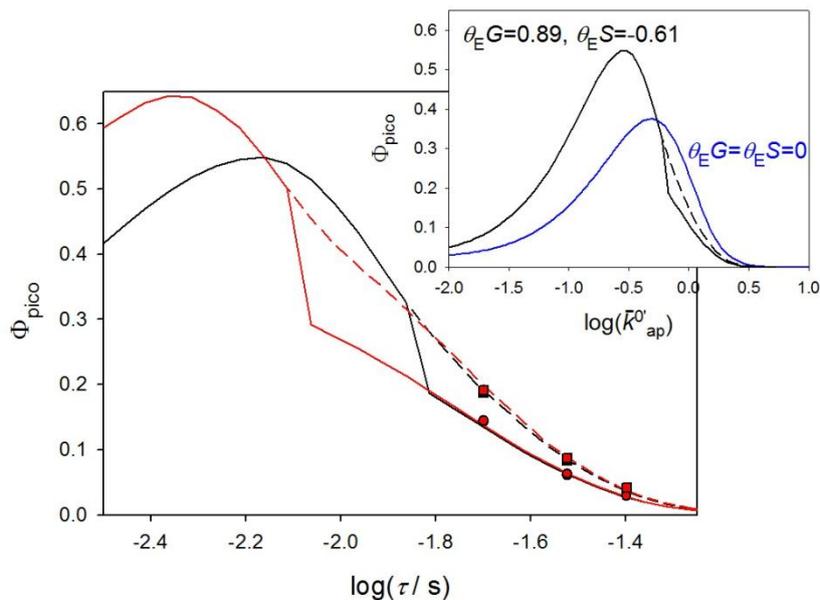


Figura IV.27: Símbolos: valores de corrientes de pico del barrido directo (anódico) SWV con línea base corregida correspondientes a una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol (FcC11SH/C10SH) sobre electrodo policristalino de oro de radio 1 mm. EtOH/LiClO₄ 0.1 M. Se consideran tres longitudes de tiempo de pulso $\tau = 20, 30$ y 40 ms. $E_{\text{inicial}} = 0$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV y $T = 298$ K. Líneas: curvas teóricas $\Phi_{\text{SW}}^{\text{pico}} - \log(\tau)$ calculadas con la ecuación (IV.35) con $\Delta E_s = 5$ mV, $\theta_E G = 0.89$ y $\theta_E S = -0.61$ y dos valores de E_{SW} (en mV), 40 (líneas negras y símbolos) y 60 (líneas rojas y símbolos).

El QRM de la corriente SWV para los parámetros de interacción de las monocapas FcC11SH/C10SH en este medio se corresponde con $\log(\bar{k}'_{\text{ap}}) = -0.510$ (véase la curva $\Phi_{\text{pico}} - \log(\bar{k}'_{\text{ap}})$ de la Figura IV.27. Si no se considerara el efecto de las interacciones, es decir, en condiciones $\theta_E G = \theta_E S = 0$, el QRM se correspondería con un valor $\log(\bar{k}'_{\text{ap}}) = -0.325$, lo que llevaría a un valor estimado de la constante de transferencia de carga aparente de $k'_{\text{ap}} = 70$ s⁻¹, es decir, un 53% mayor.

El protocolo de ajuste presentado en la sección 2.3 ha permitido obtener un conjunto de parámetros cinéticos y de interacción para este sistema bajo condiciones de una fuerte influencia de interacciones intermoleculares.

5. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha discutido la influencia debida a la presencia de interacciones intermoleculares en la respuesta de una especie electroactiva confinada en la superficie del electrodo haciendo uso de técnicas de multipulso de potencial que utilizan como perturbación una onda cuadrada y registran la carga (Voltacoulometría de Onda Cuadrada, SWVC) o la corriente (Voltametría de Onda Cuadrada, SWV). La primera resulta de especial interés en el estudio de procesos de transferencia de carga rápidos y permite determinar de forma precisa el parámetro de interacción $\theta_E G$, así como la carga adsorbida y el potencial formal aparente de la especie electroactiva. La segunda puede ser usada en estudios cinéticos, para los que se presenta un protocolo de determinación que conduce a valores de los mismos de gran precisión.

La estructura bidimensional resultante del confinamiento de especies electroactivas es habitualmente muy compleja. A no ser que se sigan procedimientos de síntesis muy exigentes, la funcionalidad electroquímica de las mismas está fuertemente condicionada por el entorno energético de las especies electroactivas. El análisis de la cinética redox de especies confinadas haciendo uso de técnicas electroquímicas, tales como la Voltametría Cíclica y la Voltametría de Onda Cuadrada, se suele llevar a cabo utilizando modelos ideales. Estos modelos no son capaces de explicar las complejas influencias del entorno molecular sobre los procesos de transferencia de carga, y llevan a valores de los parámetros cinéticos que son poco precisos e irreproducibles. Este hecho se puede evitar incorporando la influencia de las no idealidades en la respuesta electroquímica de estas sondas redox.

A partir del análisis de la señal SWVC se han obtenido resultados que prueban que, aunque es habitual asumir que para bajos recubrimientos superficiales de especie electroactiva el comportamiento electroquímico de la monocapa electroactiva puede ser considerado como ideal, esta suposición no siempre es correcta. La influencia de los efectos electrostáticos, a través de tanto la permitividad dieléctrica como el momento dipolar del disolvente, así como la existencia de procesos de formación de pares iónicos, pueden ser muy importantes y causar la aparición de desviaciones significativas del comportamiento ideal. Con el objetivo de llevar a cabo un diagnóstico adecuado de estos efectos, es necesario obtener valores de los parámetros de interacción fiables. En este contexto, la aplicación de técnicas de pulso como la Voltacoulometría y la Voltametría de Onda Cuadrada muestran ventajas comparadas con la Voltametría Cíclica. La Onda Cuadrada proporciona métodos simples y físicamente robustos para cuantificar y eliminar las contribuciones no faradaicas de la respuesta, así como para medir valores del parámetro $\theta_E G$. La combinación de medidas electroquímicas con otras herramientas (como por ejemplo, métodos de simulación basados en dinámica molecular), pueden llevar a un mejor entendimiento de las influencias electrostáticas en la respuesta electroquímica de

electrodos modificados, las cuales pueden dan lugar a respuestas complejas cuyo comportamiento no puede ser explicado haciendo uso de modelos ideales.

En relación a los efectos de las interacciones intermoleculares sobre la respuesta SWV, se han obtenido desviaciones significativas en las principales características de las curvas corriente-potencial comparadas con las predichas por los modelos ideales. La estimación de la constante de transferencia de carga de un proceso superficial usando las medidas de la localización del “Máximo Cuasi-Reversible” (QRM por sus siglas en ingles), están seriamente comprometidas por la influencia de los parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$, que distorsionan las curvas $\Phi_{\text{pico}} - \log(\bar{k}_{\text{ap}}^{0'})$ y puede llevar a errores importantes en la estimación de los parámetros cinéticos. Por tanto, la estimación de la constante de transferencia de carga basada en el método de la medida de un solo parámetro como la localización del QRM, que se ve afectado muy seriamente por la presencia de interacciones intermoleculares bajo condiciones redox cuasi-reversibles, puede llevar a importantes errores en $\bar{k}_{\text{ap}}^{0'}$. Cuando se consideran interacciones uniformes, la determinación del QRM sí permite obtener valores fiables de la constante de transferencia de carga, pero ésta es una situación experimental infrecuente. Se ha comprobado que uno de los indicadores más sencillos sobre la presencia de interacciones intermoleculares es la asimetría en los picos de corriente de la respuesta SWV en condiciones cuasi-reversibles, aunque este efecto es habitualmente atribuido a un valor del coeficiente de transferencia de carga alejados de 0.5, pese a que en muchos casos esta suposición no se puede justificar totalmente con las desviaciones observadas. El método propuesto aquí, aunque más complejo, permite analizar la respuesta bajo diferentes condiciones experimentales y proporciona valores auto-consistentes para los parámetros redox y de interacción. Para ello, se han de utilizar tanto la SWVC como la SWV, ya que cualquiera de ellas por separado no proporciona suficiente información para caracterizar completamente el proceso redox. Por ejemplo, SWVC permite determinar fácilmente el signo y la magnitud del parámetro $\theta_E G$ pero no proporciona ninguna información sobre el parámetro $\theta_E S$ [107]. No obstante, es importante recordar que las técnicas de pulso diferencial como las mencionadas anteriormente, son capaces de proporcionar una visión detallada del comportamiento electroquímico de estos sistemas bajo condiciones no ideales.

En este sentido, se concluye que los procedimientos presentados constituyen una metodología directa y robusta para el análisis del complejo comportamiento de los procesos de transferencia de carga de especies electroactivas confinadas superficialmente.

CAPÍTULO V - VOLTAMETRÍA CÍCLICA

1. INTRODUCCIÓN

La técnica Voltametría Cíclica (CV por las siglas de su denominación en inglés, *Cyclic Voltammetry*) es, con diferencia, la técnica electroquímica más utilizada para la caracterización de respuestas electroquímicas de moléculas confinadas en superficies conductoras. Las razones de este hecho son múltiples. Por una parte, esta técnica proporciona una respuesta extraordinariamente sensible a la naturaleza del proceso en estudio. Por otra, es una técnica de uso sencillo, con un reducido número de variables operativas (la velocidad de barrido, fundamentalmente). Además, existe un gran número de desarrollos teóricos para interpretar una gran variedad de procesos de electrodo. De hecho, los primeros estudios sobre la influencia de las interacciones intermoleculares en la respuesta de sistemas confinados, se llevaron a cabo en CV [27,42].

A diferencia de las técnicas estudiadas en los capítulos III y IV, esta es una técnica de barrido de potencial en la que se aplica la perturbación y se mide la respuesta de forma simultánea, es decir, no se muestrea la corriente como sí sucede en las técnicas de pulsos como la SWV.

$$\frac{I}{Q_E} = -\frac{1}{\theta_E} \frac{d\theta_R}{dt} = -\frac{df_R}{dt} \quad (\text{V.1})$$

$$\left. \begin{aligned} f_i &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_E} \\ \theta_i &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} \end{aligned} \right\} i=O, R \quad (\text{V.2})$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_E &= \Gamma_O + \Gamma_R \\ \theta_E &= \frac{\Gamma_E}{\Gamma_M} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.3})$$

$$Q_E = FA\Gamma_E \quad (\text{V.4})$$

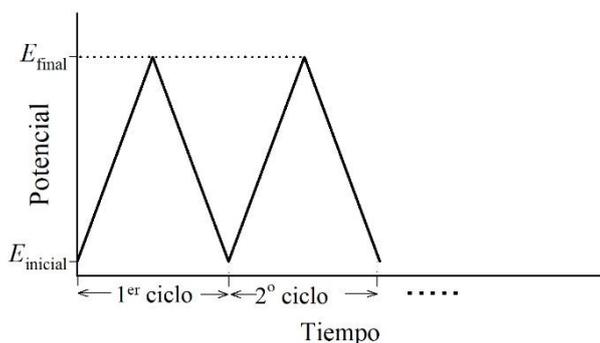
$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} = \frac{\Gamma_E}{\Gamma_E} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_M} = \frac{\Gamma_E}{\Gamma_M} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_E} = \theta_E f_i \quad (\text{V.5})$$

2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La perturbación potencial-tiempo de que utiliza en Voltametría Cíclica es una función lineal de tiempo en forma de rampa (véase [69,70,108] y el Esquema V.1)

$$E(t) = \begin{cases} E_{\text{inicial}} + vt & \text{para } E < E_{\text{final}} \\ E_{\text{final}} - vt & \text{para } E > E_{\text{inicial}} \end{cases} \quad (\text{V.6})$$

donde v es la denominada velocidad de barrido y E_{inicial} y E_{final} son los límites inferior y superior del barrido de potencial. Los dos barridos de potencial constituyen un ciclo que puede repetirse tantas veces como se desee.



Esquema V.1: Perturbación potencial-tiempo correspondiente a la técnica CV en modo cíclico

Dado que para esta técnica hay una relación directa entre el tiempo y el potencial, es más adecuado expresar la corriente para la misma como una derivada del exceso de especie activa en términos del potencial aplicado. Para el proceso $R \rightleftharpoons O + e^-$, la corriente toma la expresión:

$$\Psi = \frac{I}{aQ_E} = -\frac{df_R}{d\eta_{\text{ap}}} \quad (\text{V.7})$$

donde $Q_E = FA\Gamma_E$ (véase ecuación ...), y además:

$$\eta_{\text{ap}} = \frac{F}{RT} (E - E_{\text{ap}}^0) \quad (\text{V.8})$$

$$a = \frac{F}{RT} v \quad (\text{V.9})$$

siendo E_{ap}^0 el potencial formal aparente del proceso de transferencia de carga (véase la ecuación (II.29)).

Con el objetivo de analizar la respuesta CV corriente-potencial del proceso, es necesario obtener una relación entre ambas magnitudes. En el caso de condiciones no ideales, se ha deducido previamente una expresión en el capítulo II (véase (II.40) y las referencias [26,42,46]). Cuando se considera la perturbación de potencial de la ecuación (V.6), y se considera el modelo simplificado de Laviron-Tokuda *fully randomized* (S-LT-FR), previamente explicado en el capítulo II), la corriente se puede expresar como:

$$\Psi = \frac{I}{aQ_F} = \Omega_{ap}^{0'} g(\eta_{ap}) e^{-\theta_E S f_R} \left(f_R e^{\eta_{ap}} e^{\theta_E G(1-f_R)} - (1-f_R) e^{\theta_E G f_R} \right) \quad (V.10)$$

donde

$$\Omega_{ap}^{0'} = \frac{k_{ap}^{0'}}{a} \quad (V.11)$$

y $k_{ap}^{0'}$ y $g(\eta_{ap})$ vienen dadas por las ecuaciones (II.41) y (II.16) respectivamente.

Las ecuaciones (V.7) y (V.10) no son relaciones corriente-potencial explícitas. Debido a ello, para calcular la corriente se deben emplear métodos numéricos, como por ejemplo el método de Runge-Kutta de 4º orden [82], para cada valor aplicado de potencial.

3. RESULTADOS TEÓRICOS

3.1. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN EN LA RESPUESTA CV

La Figura V.1 muestra tres conjuntos de curvas corriente-potencial calculadas a partir de la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, Figura V.1.A), y presencia ($\theta_E G \neq 0$ y $\theta_E S \neq 0$, Figura V.1.B y Figura V.1.C), de interacciones intermoleculares. Estas curvas se han obtenido usando tanto el formalismo cinético de Butler-Volmer (líneas negras, $\alpha = 0.5$) como el de Marcus-Hush simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$). En este último caso se han considerado diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ . Se ha utilizado un valor de $\Omega_{ap}^{0'} = 10^{-2}$ en todas las curvas.

Como es bien conocido, las respuestas CV correspondientes a un formalismo MH son más bajas y anchas que las obtenidas con el formalismo BV, observándose que la altura de pico decrece y la semianchura de pico aumenta conforme el valor de Λ disminuye [29,109,110]. Este comportamiento se puede observar en la Figura V.1.A, la cual muestra que, en ausencia de interacciones, se obtienen respuestas anódica y catódica con simetría impar, es decir $\Psi(E - E_{ap}^{0'}) = -\Psi(-(E - E_{ap}^{0'}))$, centradas en el potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$ (punto negro en la Figura V.1.A), sea cual sea el valor de Λ . Además, las respuestas de ambos barridos se separan (es decir, la diferencia entre los dos potenciales de pico aumenta) conforme Λ disminuye.

Cuando se consideran las interacciones intermoleculares en el modelo (Figura V.1.B y Figura V.1.C), se observan dos efectos diferentes. En primer lugar, un valor de $\theta_E G \neq 0$ afecta a la semianchura de pico de acuerdo con las referencias [42,43], dando lugar a picos más estrechos si $\theta_E G > 0$ y a picos más anchos si $\theta_E G < 0$. Además, cuando $\theta_E S \neq 0$ la simetría de las respuestas anódica y catódica antes mencionada para la Figura V.1A desaparece, a pesar del hecho de haber considerado formalismos cinéticos simétricos ($\alpha = 0.5$ para BV y $\gamma = 0$ para MH). Así, para el caso de $\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$ (Figura V.1.B), si se comparan las respuestas anódicas y catódicas, se puede observar que las primeras tienen una menor altura de pico y mayor semianchura que las segundas en todos los casos, observándose lo contrario cuando $\theta_E G = -1$ y $\theta_E S = 1$ (Figura V.1.C). La asimetría observada entre las respuestas anódica y catódica se basa en el hecho de que la condición $\theta_E S \neq 0$ implica que $a_{RR} \neq a_{OO}$ (véase la ecuación (II.30) del capítulo 2) por lo que, en consecuencia, el entorno energético que afecta a las especies R y O es diferente, lo que afecta de forma diferente a la respuesta corriente-

potencial. Este efecto es similar al causado por una asimetría en el formalismo cinético ($\alpha \neq 0.5$ para BV y $\gamma \neq 0$ para MH), pero a diferencia de ésta influencia, esta observación de debe a un efecto extrínseco al proceso de transferencia de carga. Por lo tanto, se puede relacionar con la presencia de pares iónicos, diferencias en las energías de solvatación de los centros redox, o procesos de interacción entre los grupos electroactivos de las especies inmovilizadas y su entorno [40].

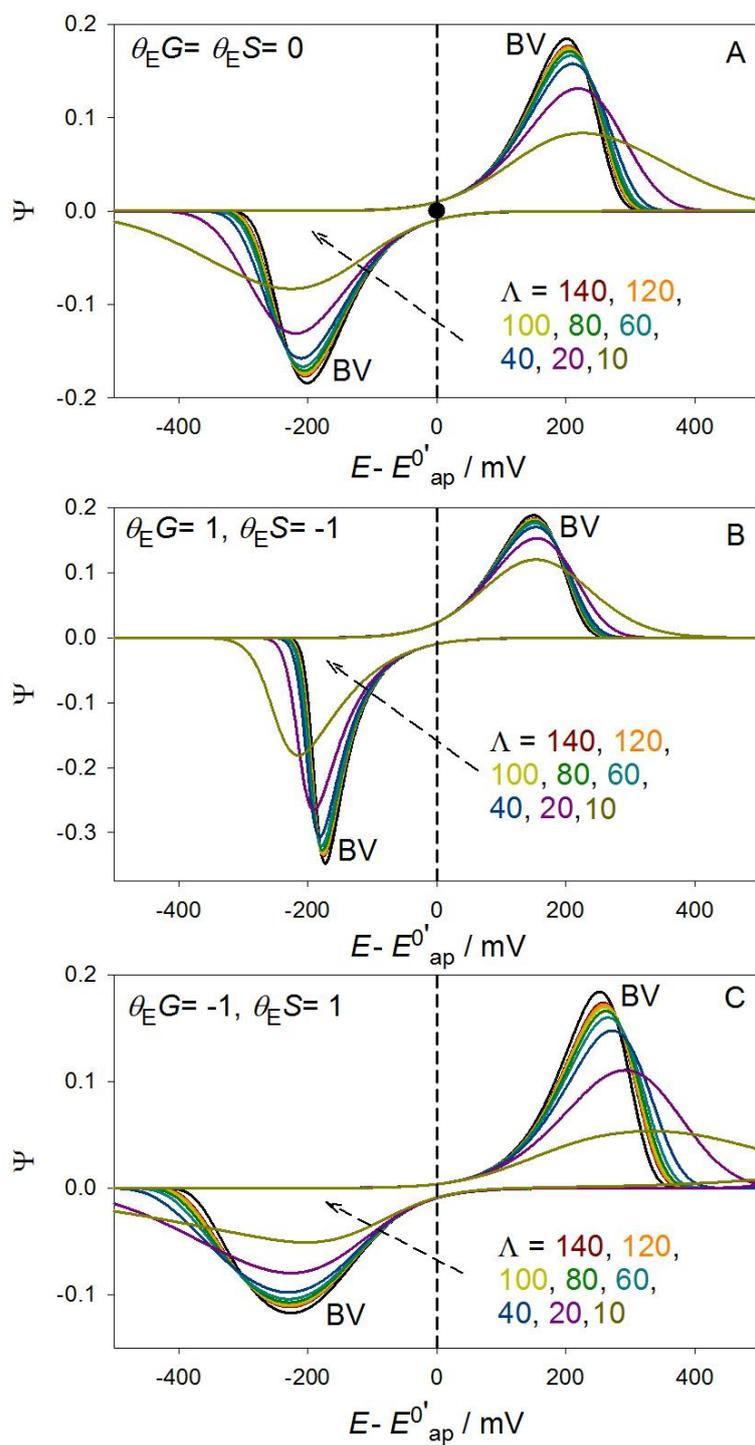


Figura V.1: Curvas teóricas $\Psi - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas usando la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, figura A) y presencia ($\theta_E G \neq 0$ y $\theta_E S \neq 0$, figuras B y C) de interacciones intermoleculares. Curvas obtenidas usando el formalismo cinético BV (líneas negras, $\alpha = 0.5$) y MH simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH (en la figura). $\Omega_{ap}^{0'} = 10^{-2}$, $T = 298$ K.

Con el objetivo de obtener una imagen global de la influencia de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en las curvas CV, se muestran en la figura 2 nueve gráficos con las respuestas CV calculadas a partir de la ecuación (V.10) para diferentes valores de la constante de transferencia de carga adimensional ($\log \Omega_{ap}^{0'} = 2, 1, 0, -1, -2$) y diferentes valores de los parámetros de interacción ($\theta_E G = 1, 0, -1$ y $\theta_E S = 1, 0, -1$). Se ha considerado el formalismo MH simétrico ($\gamma = 0$) para una energía de reorganización adimensional $\Lambda = 40$.

La Figura V.2.E, correspondiente al comportamiento ideal (es decir $\theta_E G = \theta_E S = 0$), muestran las bien conocidas tendencias asociadas con las curvas CV no reversibles, es decir, aquellas correspondientes a $\log \Omega_{ap}^{0'} \leq 0$. Así, los potenciales de pico de los barridos anódico y catódico no coinciden con el potencial formal ($E_{pico} - E_{ap}^{0'} \neq 0$); las alturas de pico son menores que las obtenidas bajo condiciones reversibles ($|\Psi_{pico}| < |\Psi_{pico}^R|$); y finalmente, la semianchura es mayor que en el caso reversible ($3.53RT / F = 90$ mV para $n=1$ y $T=298$ K). Además, se puede observar cómo las respuestas anódica y catódica presentan una simetría impar centrada en $E = E_{ap}^{0'}$, siendo $\Psi(E - E_{ap}^{0'}) = -\Psi(-(E - E_{ap}^{0'}))$ [73].

En la Figura V.2.B y la Figura V.2.H se puede observar la influencia del parámetro de interacción $\theta_E G$ cuando $\theta_E S = 0$, por lo que se puede comparar la influencia de este parámetro con el caso ideal. Para el caso $\theta_E G > 0$ (interacciones atractivas, Figura V.2.H), no se observan diferencias en la posición de pico con respecto al caso ideal ($|E_{pico} - E^{0'}| = |E_{pico}^{ideal} - E^{0'}|$). Además, la altura de pico es mayor ($|\Psi_{pico}| > |\Psi_{pico}^{ideal}|$) y la semianchura es menor ($fwhm < fwhm^{ideal}$). Si, por el contrario, $\theta_E G < 0$ (interacciones repulsivas, Figura V.2.B), se observan los efectos opuestos en la altura de pico y la semianchura. Independientemente del valor de $\theta_E G$, las respuestas anódica y catódica mantienen la simetría impar descrita para el caso ideal.

La Figura V.2.D y la Figura V.2.F se han obtenido para $\theta_E G = 0$, por lo que se puede observar la influencia del parámetro de interacción $\theta_E S$ y compararlo con el caso ideal. Cuando $\theta_E S > 0$ (Figura V.2.F), hay un mayor desplazamiento de la respuesta frente al potencial formal comparado con el caso ideal, dando lugar a una mayor “irreversibilidad” aparente tanto en la respuesta anódica como en la catódica ($|E_{pico} - E^{0'}| > |E_{pico}^{ideal} - E^{0'}|$). Además, en línea con la Figura V.1, las respuestas anódica y catódica se comportan de forma diferente. La señal anódica muestra una mayor altura de pico y menor semianchura comparada con el caso ideal

($|\Psi_{\text{pico}}^{\text{an}}| > |\Psi_{\text{pico}}^{\text{an,ideal}}|$ y $fwhm^{\text{an}} < fwhm^{\text{an,ideal}}$), mientras que la señal catódica muestra los efectos contrarios si comparamos con el caso ideal ($|\Psi_{\text{pico}}^{\text{cat}}| < |\Psi_{\text{pico}}^{\text{cat,ideal}}|$ y $fwhm^{\text{cat}} > fwhm^{\text{cat,ideal}}$). Si $\theta_E S < 0$ (Figura V.2.D), las influencias descritas para el potencial de pico, altura de pico y semianchura, se manifiestan de forma opuesta. Una vez más, se observa que, independientemente del valor de $\theta_E S \neq 0$, las respuestas anódica y catódica pierden la simetría impar mencionada para el caso ideal.

El resto de figuras de la Figura V.2 muestran el efecto combinado de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ sobre la respuesta CV, de tal forma que se observa la superposición de los efectos descritos para ambos parámetros.

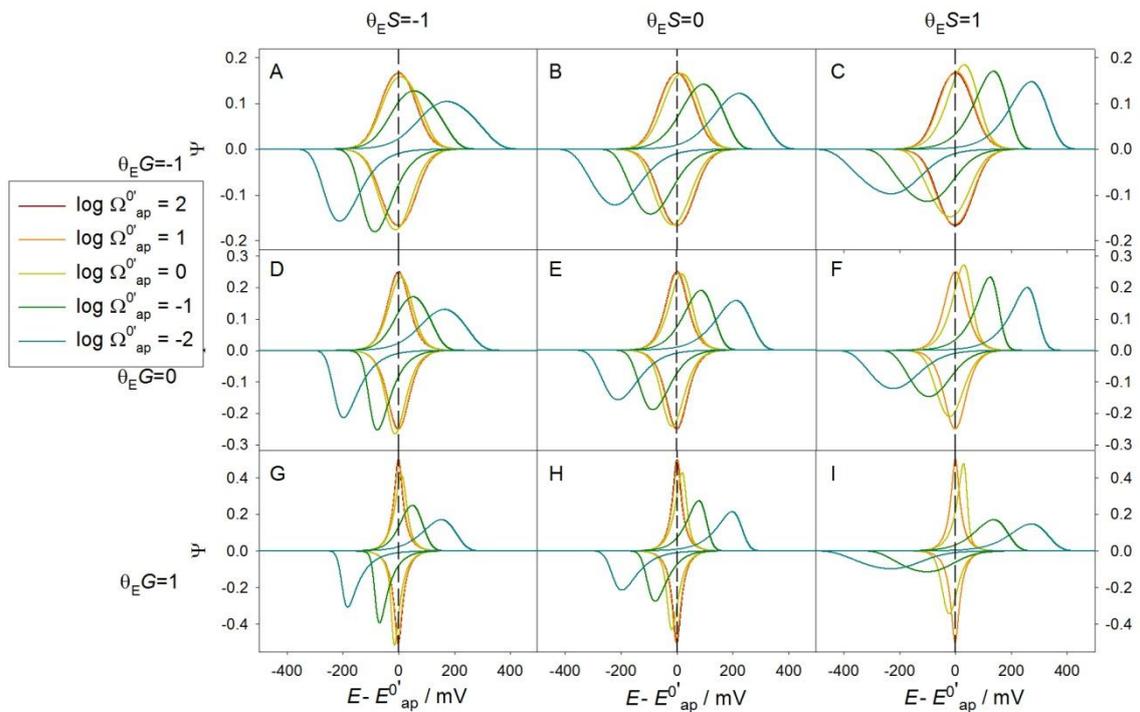


Figura V.2: Curvas teóricas $\Psi - (E - E_{\text{ap}}^{0'})$ calculadas usando la ecuación (V.10) para diferentes valores de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ (mostrados en las figuras). Curvas obtenidas usando el formalismo cinético MH simétrico ($\gamma=0$), para diferentes valores de constante de transferencia de carga adimensional (mostrados en las curvas). $\Lambda = 40$, $T=298$ K.

3.2. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN EN LOS PARÁMETROS DE PICO CV

La clave para obtener información cinética precisa del proceso de transferencia de carga es analizar los cambios en los parámetros de pico de las curvas CV como función de la constante de transferencia de carga adimensional (lo que en la práctica significa en términos de la velocidad de barrido, véase las ecuaciones (V.9) y (V.11)). Con el objetivo de racionalizar la influencia de los parámetros de interacción en la evolución de las características de los parámetros de pico para los dos formalismos cinéticos considerados (BV y MH), se han considerado dos situaciones prácticas correspondientes a la ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$) y presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$) de interacciones. En las siguientes figuras se muestra la evolución de los parámetros de pico, (Potencial de pico, Figura V.3 y V.4; Corriente de pico, Figura V.5 y V.6; y Semianchura de pico, Figura V.7 y V.8), en función del logaritmo de la constante de transferencia de carga adimensional ($\log(\Omega_{ap}^{0'})$). Estas curvas se han obtenido ambos formalismos cinéticos, el de Butler-Volmer (líneas negras, $\alpha = 0.5$), y el de Marcus-Hush simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH.

De acuerdo con las curvas de la Figura V.3, la evolución del potencial de pico con $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ obtenidas para el formalismo BV en ausencia de interacciones, sigue una relación lineal para valores de $\log(\Omega_{ap}^{0'}) \leq -1$ (líneas negras de la Figura V.3.A). Esta dependencia está descrita por las bien conocidas ecuaciones deducidas por Laviron (ver línea a trazos en la Figura V.3.A y las ecuaciones (20) y (21) en [68]),

$$\begin{aligned} E_{p,an}^{BV} &= E_{ap}^{0'} + \frac{RT \ln(10)}{(1-\alpha)F} \log\left(\frac{1-\alpha}{\Omega_{ap}^{0'}}\right) \\ E_{p,cat}^{BV} &= E_{ap}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{\alpha F} \log\left(\frac{\alpha}{\Omega_{ap}^{0'}}\right) \end{aligned} \quad (V.12)$$

A partir de estas ecuaciones se concluye que se puede obtener el valor de la constante de transferencia de carga adimensional y del coeficiente de transferencia de carga utilizando las pendientes y los puntos de corte con el eje de las regresiones lineales descritas. Para $\alpha = 0.5$, tanto la recta anódica como la catódica tienen un punto de corte común en el potencial formal aparente ($E_{ap}^{0'}$) que permite determinar su valor y el correspondiente a $k_{ap}^{0'}$.

Cuando se considera el formalismo cinético MH, todavía se observa la dependencia lineal para un intervalo de valores de $\log(\Omega_{ap}^{0'})$, siendo totalmente coincidente con los

potenciales de pico BV para el intervalo $-1 \leq \log(\Omega_{ap}^{0'}) \leq -1.5$ (zona (1) de la Figura V.3.A). En esta región, las ecuaciones de Laviron se pueden aplicar sin errores significativos. Si $\log(\Omega_{ap}^{0'}) < -1.5$, los potenciales de pico muestran una dependencia cuadrática con $\log(\Omega_{ap}^{0'})$, hecho que es más evidente conforme Λ disminuye (véase la curva amarilla oscura correspondiente a $\Lambda = 10$). Para valores muy bajos de la energía de reorganización, la tendencia de $E_{pico} - \log(\Omega_{ap}^{0'})$ cambia a valores más altos de $|\log(\Omega_{ap}^{0'})|$, y los potenciales de pico pueden incluso volverse independientes de la velocidad de barrido, de acuerdo con [109].

No obstante, la dependencia lineal es una buena aproximación para $\log(\Omega_{ap}^{0'}) < -2.5$ y $\Lambda \geq 40$ (zona (2) en la Figura V.3.A). A pesar de esta linealidad, cuando se utilizan las ecuaciones de Laviron en estas condiciones, se obtienen valores del coeficiente de transferencia de carga menores que 0.5 (con errores en torno al 4-12% para los valores de las pendientes para $\Lambda \geq 40$), mientras que en el caso de $\log(k_{ap}^{0'})$ los errores son incluso mayores (10-40% para $\Lambda \geq 40$). Esta aparente buena linealidad observada para valores intermedios de la constante de transferencia de carga adimensional ($-1 \leq \log(\Omega_{ap}^{0'}) \leq -2.5$) es la principal razón por la que el método de Laviron (es decir, el formalismo BV), es ampliamente utilizado, aunque las desviaciones observadas claramente aconsejan ser cautos con los valores obtenidos. Es más, se debe considerar que, para valores bajos de Λ (véase las curvas amarillas oscuras correspondientes a $\Lambda = 10$), la linealidad de estas representaciones es una aproximación poco precisa, ya que incluso para valores de $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ en la zona (1) se observan desviaciones notables del comportamiento lineal. Por lo tanto, para estos valores de la energía de reorganización adimensional el método de Laviron es meramente estimativo. Debido a los errores que se obtienen en estas condiciones, aunque se consideraran energías de reorganización muy altas, la estrategia recomendada para obtener información cinética es un ajuste utilizando el formalismo MH (véase más adelante).

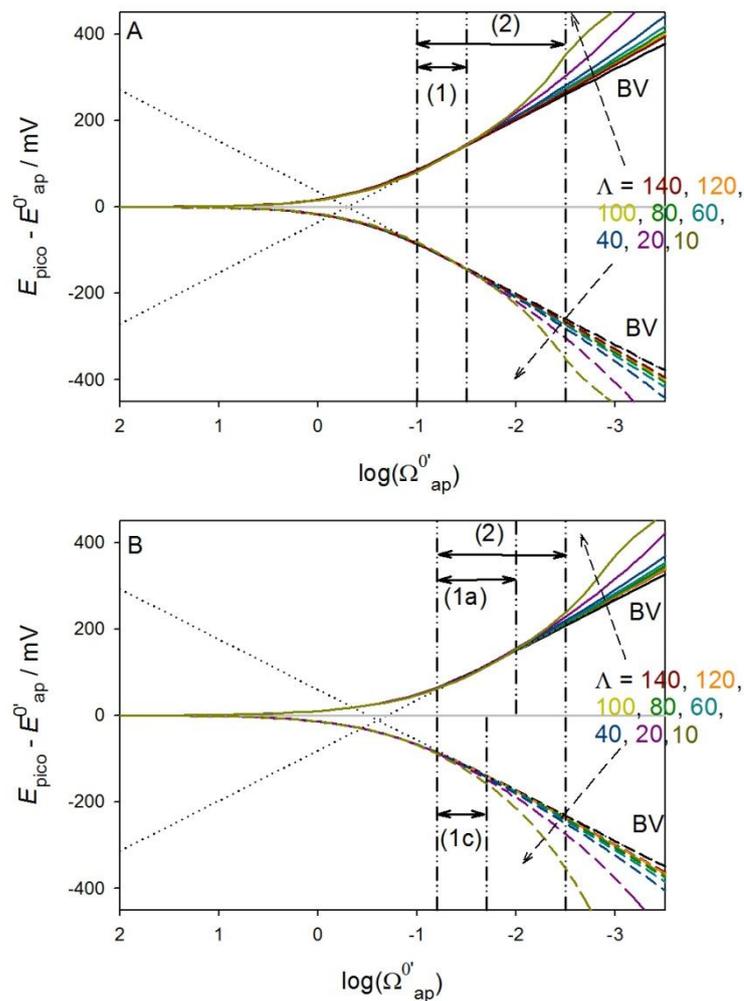


Figura V.3: Evolución de los potenciales de pico relativos ($E_p - E_{ap}^{0'}$) con $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada con la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, figura A) y presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$, figura B) de interacciones intermoleculares. Curvas obtenidas usando el formalismo cinético BV (líneas negras, $\alpha = 0.5$) y MH simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH (en las curvas). $T = 298$ K.

Cuando se considera la presencia de interacciones (Figura V.3.B), las tendencias generales descritas anteriormente siguen vigentes y las zonas (1) y (2) todavía están presentes. Sin embargo, valores no nulos de $\theta_E G$ y, especialmente, de $\theta_E S$, afectarán a la evolución de los potenciales de pico anódico y catódico. Para el formalismo BV, se pueden deducir expresiones equivalentes a las dadas en la ecuación (V.12), incluyendo ahora términos explícitamente relacionados con los parámetros de interacción (véase las líneas negras de la Figura V.3.B),

$$\begin{aligned}
 E_{p,\text{an}}^{\text{BV}} &= E_{\text{ap}}^{0'} - 0.23\theta_E G + 0.64\theta_E S + \frac{RT\ln(10)}{(1-\alpha)F} \log\left(\frac{1-\alpha}{\Omega_{\text{ap}}^{0'}}\right) \\
 E_{p,\text{cat}}^{\text{BV}} &= E_{\text{ap}}^{0'} + 0.23\theta_E G - 0.23\theta_E S - \frac{RT\ln(10)}{\alpha F} \log\left(\frac{\alpha}{\Omega_{\text{ap}}^{0'}}\right)
 \end{aligned}
 \tag{V.13}$$

Cuando se considera el formalismo MH, se vuelven a observar las dependencias lineales para valores de $\log(\Omega_{\text{ap}}^{0'}) \leq -2.5$. Como se ha indicado anteriormente, un valor no nulo de $\theta_E S$ da lugar a la aparición de un comportamiento asimétrico entre los picos anódico y catódico (estando más afectado el pico anódico de acuerdo con la Figura V.4). El pico anódico para MH y BV coincide en el intervalo $-1 \leq \log(\Omega_{\text{ap}}^{0'}) \leq -2$ (zona (1a) de la Figura V.3.B), mientras que para el pico catódico esta coincidencia tiene lugar en un intervalo más estrecho (zona (1c) de la Figura V.3.B). En las zonas (1a) y (1c), todavía se puede aplicar la ecuación (V.13) para estimar el valor del coeficiente de transferencia de carga y los parámetros de interacción. Como en el caso de las curvas de la Figura V.3.A, la linealidad de las representaciones $E_p - \log(\Omega_{\text{ap}}^{0'})$ se mantiene hasta valores de $\log(\Omega_{\text{ap}}^{0'}) \leq -2.5$ (zona (2) de la Figura V.3.B, para valores de $\Lambda \geq 40$). Para valores más negativos de $\log(\Omega_{\text{ap}}^{0'})$ o valores menores de Λ , se observa un comportamiento no lineal, más evidente conforme disminuye Λ (véase la curva de amarilla oscura correspondiente a $\Lambda = 10$).

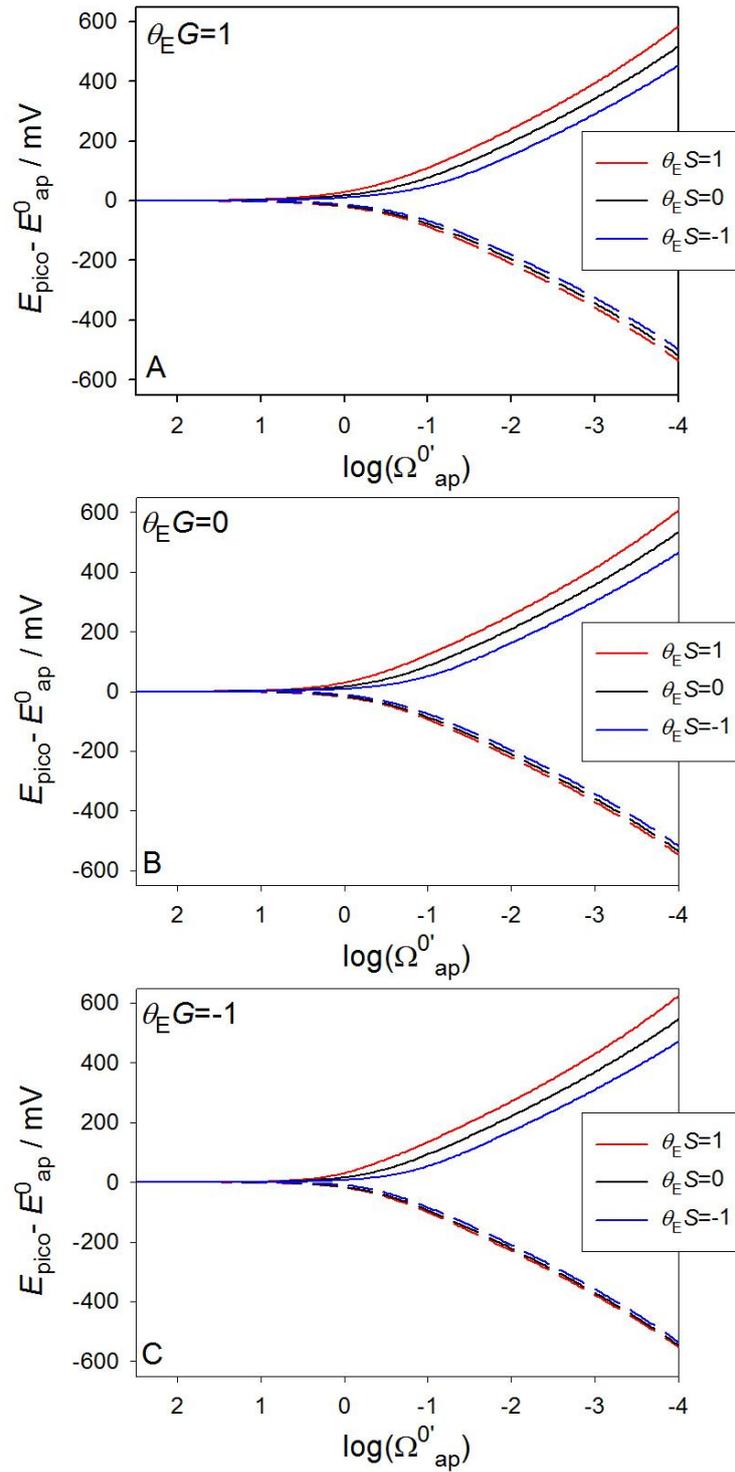


Figura V.4: Influencia de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en la evolución de los potenciales de pico relativos ($E_p - E_{\text{ap}}^0$) con $\log(\Omega_{\text{ap}}^0)$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada con la ecuación (V.10). Curvas obtenidas usando el formalismo cinético MH simétrico ($\gamma = 0$), para un valor de la energía de reorganización adimensional $\Lambda = 40$. $T = 298$ K.

En resumen, las representaciones $E_p - \log(\Omega_{ap}^{0'})$ son útiles para valores altos de Λ , ya que bajo estas condiciones, no son muy sensibles a este parámetro y se puede aplicar el formalismo BV como una buena estimación. Sin embargo, para $\Lambda < 40$, las ecuaciones de Laviron son solo una estimación aproximada y se recomienda el enfoque MH. La asimetría en las gráficas $E_p - \log(\Omega_{ap}^{0'})$ puede estar relacionada con la presencia de interacciones intermoleculares y no con asimetrías cinéticas (es decir, $\alpha \neq 0.5$ para BV y $\gamma \neq 0$ para MH). En resumen, si el propósito es identificar la influencia de interacciones intermoleculares en las curvas CV, los potenciales de pico no son informativos.

Las principales diferencias entre los formalismos BV y MH se reflejan en la evolución de las corrientes de pico (Figura V.5) y las semianchuras de pico (Figura V.7) con el grado de irreversibilidad del proceso de transferencia de carga ya que, para condiciones totalmente irreversibles, estos parámetros no toman los valores constantes predichos por el formalismo BV [68].

Así, en el caso de la corrientes de pico adimensionales mostradas en la Figura V.5.A, el formalismo BV en ausencia de interacciones (líneas negras) predice curvas sigmoidales simétricas entre los límites constantes reversible ($\Psi_p^R = \pm 1/4$) y totalmente irreversible (FI por sus siglas en inglés, *Fully Irreversible*, $\Psi_p^{FI} = \pm A/e$, siendo $A = (1 - \alpha)$ o $A = \alpha$ para los barridos anódico y catódico, respectivamente). La corriente de pico también disminuye (en valor absoluto) con el $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ para el formalismo MH, pero lo hace de forma mucho más pronunciada conforme Λ disminuye, mostrando una dependencia lineal para $\log(\Omega_{ap}^{0'}) < -1.5$ si $\Lambda \geq 40$ (zona (1)). Es posible llevar a cabo un ajuste numérico de las pendientes observadas en ese intervalo lineal,

$$\Psi_p^{FI} \cong 0.185 + \frac{0.774}{\Lambda} + \left(4.63 \times 10^{-4} + \frac{0.922}{\Lambda} \right) \log(\Omega_{ap}^{0'}), \quad \Lambda \geq 40, \quad \gamma = 0 \quad (V.14)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, es posible estimar el valor de Λ utilizando la pendiente de las curvas $\Psi_p^{FI} - \log(\Omega_{ap}^{0'})$. Nótese que la ecuación (V.14) se corresponde con un modelo de MH simétrico ($\gamma = 0$), hecho que restringe su aplicación. Bajo las condiciones de la Figura V.5.A, la corriente de los picos anódico y catódico sigue una tendencia simétrica y la ecuación (V.14) puede ser aplicada a los valores absolutos de los picos de corriente adimensionales. El hecho de no obtener la tendencia simétrica anterior puede ser indicativo de un valor no nulo de $\theta_E S$ o γ (véase más adelante).

Para valores de $\Lambda < 40$, los picos de corriente muestran una fuerte caída y pueden llegar a ser prácticamente nulos para valores suficientemente grandes de $|\log(\Omega_{ap}^{0'})|$ (véase por ejemplo la referencia [109]).

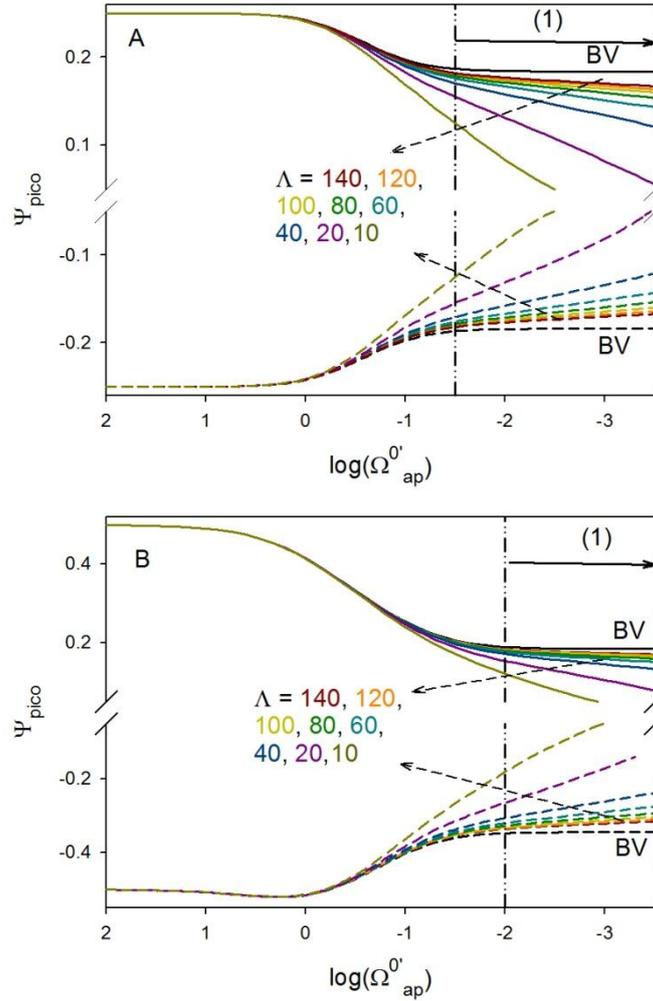


Figura V.5: Evolución de las corrientes de pico $\Psi_p (= I_p / (aQ_E))$ con $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculadas con la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, figura A) y presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$, figura B) de interacciones intermoleculares. Curvas obtenidas usando el formalismo cinético BV (líneas negras, $\alpha = 0.5$) y MH simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH (en las curvas). $T = 298$ K.

Cuando se incorpora al modelo la presencia de interacciones, la curva BV es similar a la mostrada en la Figura V.5.A aunque el valor de la corriente de pico reversible depende del parámetro de interacción $\theta_E G$ (es decir, $\Psi_p^R = \pm 1 / 2(2 - \theta_E G)$), de acuerdo con la ecuación (15) de [43]. Con respecto a las curvas MH, la corriente de pico presenta una evolución lineal de Ψ_p^{FI} con $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ para valores de $\log(\Omega_{ap}^{0'}) < -2$ (zona (1) en la Figura V.5.B), un límite más

negativo que en el caso de la Figura V.5.A. Este hecho indica que los intervalos de reversibilidad de las curvas corriente-potencial están afectados por la presencia de interacciones, tal y como se había indicado anteriormente. Además, un valor no nulo de $\theta_E S$ da lugar a una ruptura en la simetría de las curvas $\Psi_p^{\text{FI}} - \log(\Omega_{\text{ap}}^{\prime})$ (véase la Figura V.6), de tal forma que las zonas lineales anódica y catódica en la Figura V.5.B son diferentes. Las diferencias entre las corrientes de pico son más evidentes para la señal catódica, mientras que la señal anódica no se ve prácticamente afectada por Λ , coincidiendo prácticamente con la señal BV para $\Lambda > 40$.

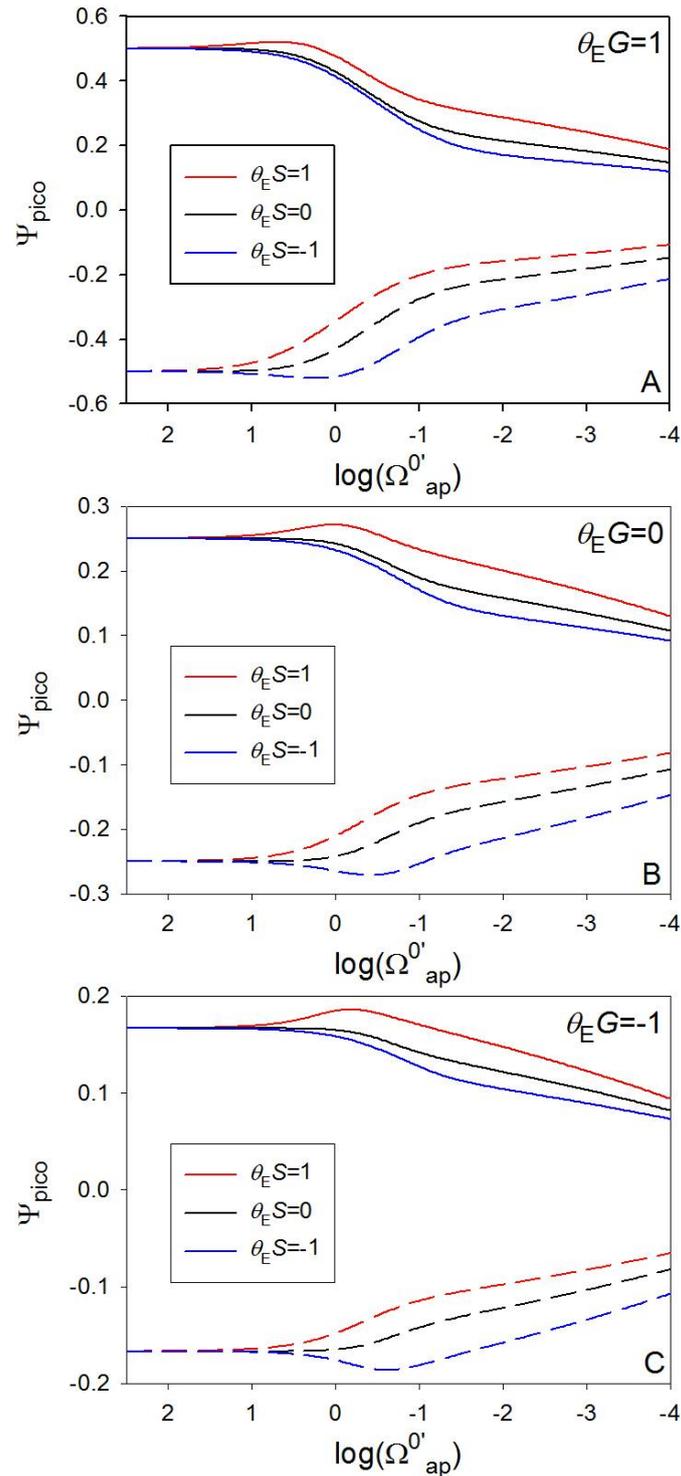


Figura V.6: Influencia de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en la evolución de la corriente de pico adimensional $\Psi_p (= I_p / (aQ_E))$ con $\log(\Omega_{ap}^0')$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada a partir de la ecuación (V.10). Curvas obtenidas usando el formalismo cinético MH simétrico ($\gamma = 0$), para un valor de la energía de reorganización adimensional $\Lambda = 40$. $T = 298$ K.

Es importante tener en cuenta que el análisis de las corrientes de pico, que son muy sensibles a la presencia de interacciones, se ve severamente comprometido si no se elimina

adecuadamente la componente no faradaica de la respuesta CV. La influencia de la corriente de doble capa a la respuesta global en las especies confinadas superficialmente es muy compleja (ver por ejemplo [35]), y su eliminación puede ser una tarea complicada. El procedimiento habitual, consistente en hacer una extrapolación de las corrientes no faradaicas medidas en zonas de potencial alejadas de la zona del pico es, en muchos casos, una aproximación (véase más adelante).

En la Figura V.7 se puede observar la influencia del formalismo MH y las interacciones en la semianchura de pico. Este parámetro es muy sensible a ambas influencias, pero tras revisar la bibliografía puede concluirse que, hasta la fecha, no se ha realizado un análisis sistemático de su comportamiento en términos cinéticos.

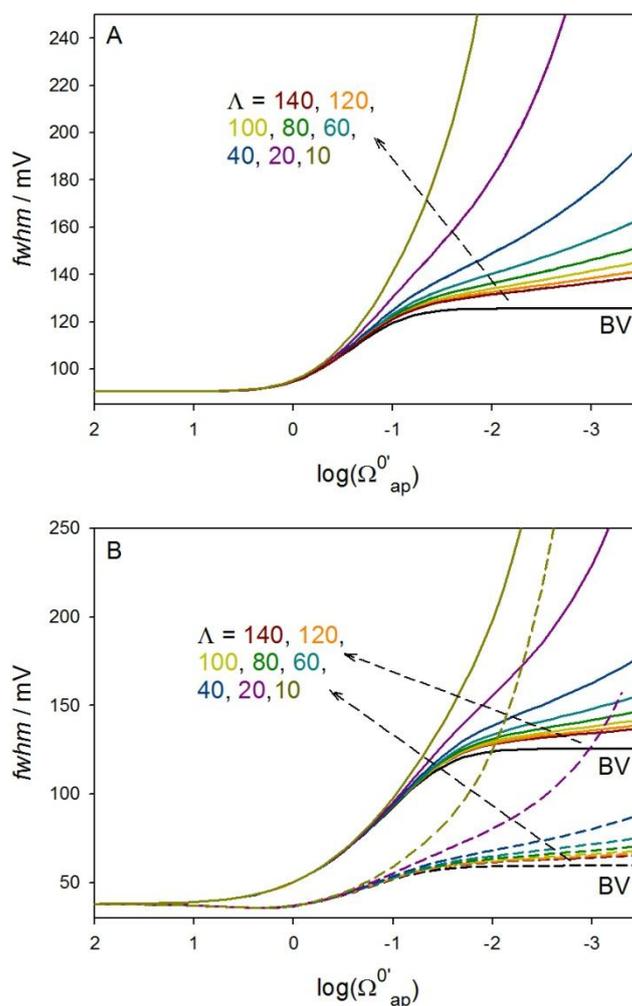


Figura V.7: Evolución de la semianchura de pico ($fwhm$) con $\log(\Omega_{ap}^0)$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada a partir de la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, figura A) y presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$, figura B) de interacciones intermoleculares. Curvas obtenidas usando el formalismo cinético BV (líneas negras, $\alpha = 0.5$) y MH simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH (en las curvas). $T=298$ K.

En el caso de ausencia de interacciones (Figura V.7.A), los picos CV calculados a partir del formalismo MH son mucho más anchos que los predichos por el formalismo BV, especialmente para valores bajos de Λ (véase por ejemplo la curva amarilla oscura, con $\Lambda=10$). Para los modelos MH y BV simétricos, la semianchura de las señales anódica y catódica coincide. Es más, para $\Lambda \geq 40$, hay un intervalo de valores de $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ que muestra una dependencia lineal (zona (1)), que puede ser ajustada en función del $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ utilizando la siguiente ecuación:

$$fwhm^{FI} \text{ (mV)} \cong 128 - \frac{953}{\Lambda} + \left(2 - \frac{953}{\Lambda}\right) \log(\Omega_{ap}^{0'}) \quad (V.15)$$

$$-1.5 \leq \log(\Omega_{ap}^{0'}) \leq -2.5, \quad \Lambda \geq 40, \quad \gamma = 0$$

Las ecuaciones (V.14) y (V.15) se pueden combinar para estimar el valor de la energía de reorganización únicamente en condiciones MH simétricas, y en ausencia de efectos significativos de las interacciones intermoleculares. La presencia de dichos efectos puede ser comprobada a partir de los valores de la semianchura en condiciones reversibles (es decir, aquellas correspondientes a valores de velocidad de barrido bajas), que deben ser coincidentes con el bien conocido valor de semianchura $fwhm^R = 3.53RT / F \cong 90 \text{ mV}$ si $T=298 \text{ K}$ (ver [68]).

Las tendencias discutidas para la Figura V.7.A se pueden extrapolar al caso más general en el que se tienen en cuenta los efectos de las interacciones intermoleculares (Figura V.7.B). El valor del límite reversible de la semianchura depende del parámetro $\theta_E G$ de acuerdo con la ecuación (V.16) deducida por Laviron en [43] para el límite Nernstiano (véase también la Figura V.8). La disminución de $\log(\Omega_{ap}^{0'})$ da lugar a valores crecientes de la semianchura que dependen de $\theta_E G$ y $\theta_E S$.

$$fwhm^{Nernstiana} = \frac{2RT}{F} \left| \ln \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right) - \theta_E G \beta \right| \quad (V.16)$$

$$\text{con } \beta = \sqrt{\frac{2 - \theta_E G}{4 - \theta_E G}}$$

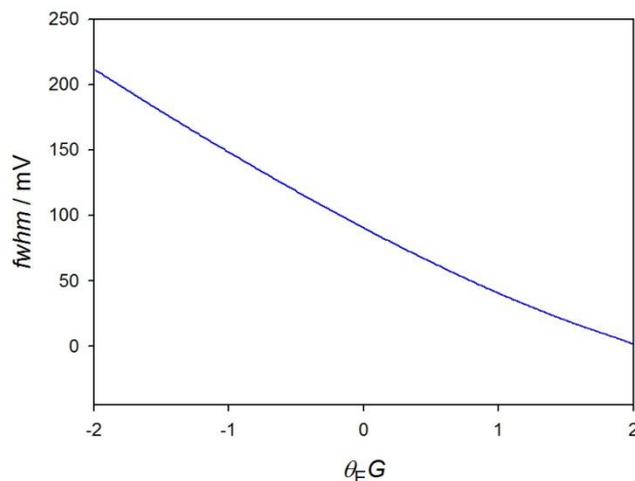


Figura V.8: Valores de semianchura de pico ($fwhm$) teórica para una curva CV calculados usando la ecuación (V.16) como función de $\theta_E G$.

Es importante señalar que, si no se considera la cinética redox y se estima el valor de $\theta_E G$ a partir de la semianchura utilizando la ecuación (V.16), la cual únicamente es válida para el límite reversible, se obtendrán valores de $\theta_E G$ muy negativos (véase como ejemplo la referencia [18]). Otra diferencia importante con respecto a las curvas de la Figura V.7.A es que el hecho de que $\theta_E S \neq 0$ da lugar a valores diferentes de la semianchura para los barridos anódico y catódico, siendo $fwhm_{an} > fwhm_{cat}$ para $\log(\Omega_{ap}^{0'}) < 1$ si $\theta_E S < 0$, mientras que se observa lo contrario si $\theta_E S > 0$ (véase la Figura V.9). Así, el signo de $\theta_E S$ se puede deducir de los valores relativos de la semianchura de las curvas CV en condiciones totalmente irreversibles.

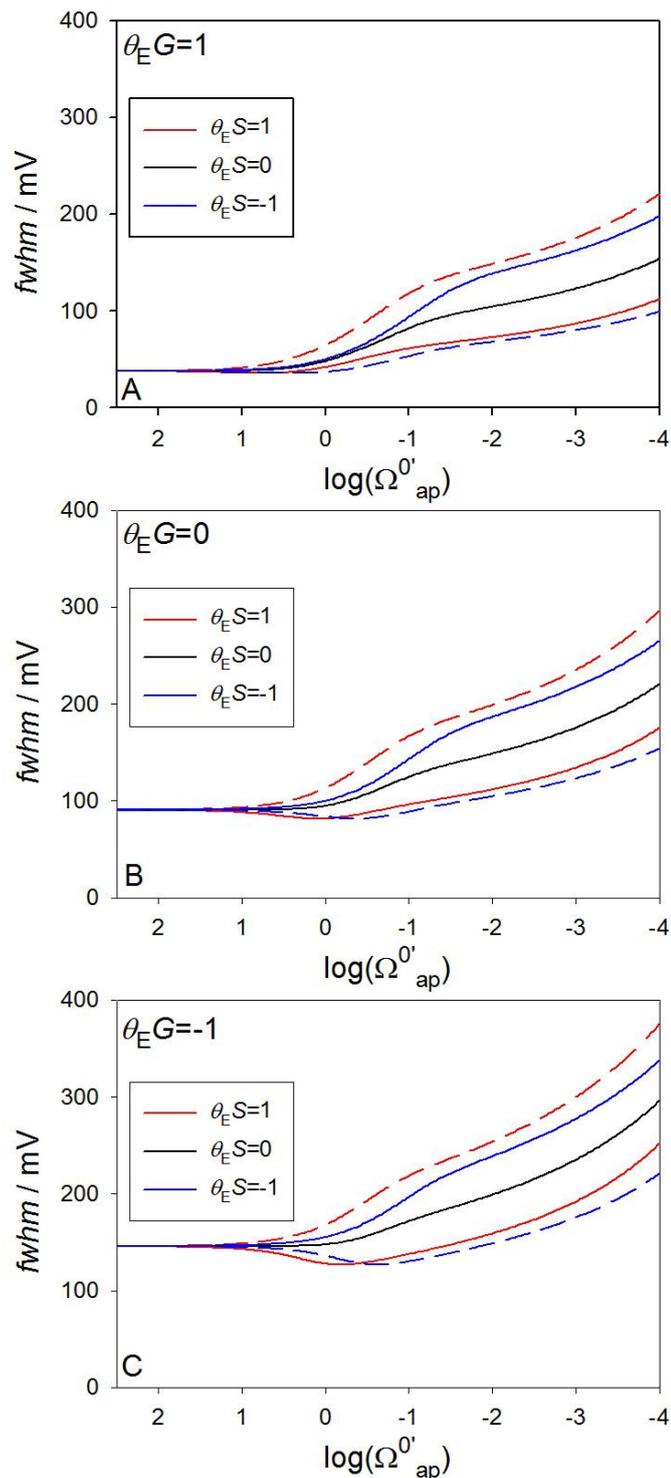


Figura V.9: Influencia de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en la evolución de la semianchura de pico ($fwhm$) con $\log(\Omega_{ap}^0')$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada con la ecuación (V.10). Curvas obtenidas usando el formalismo cinético MH simétrico ($\gamma=0$), para un valor de la energía de reorganización adimensional $\Lambda = 40$. $T=298$ K.

Una representación interesante derivada de los valores de los parámetros de pico es la relación entre la semianchura de pico y los potenciales de pico. Con los valores de dichos

parámetros correspondientes a la Figura V.3 y la Figura V.7 se ha construido la Figura V.10. La forma de V simétrica de estas curvas en ausencia de interacciones (Figura V.10.A) se asemeja a la curva correspondiente al logaritmo de la constante de transferencia de carga en función del potencial aplicado, para procesos de oxidación y reducción entre especies confinadas, obtenida de las medidas cronoamperométricas bajo condiciones MH (véase por ejemplo las referencias [9,72,80] y el capítulo II). Sin embargo, las tendencias cinéticas obtenidas aquí son contrarias a las observadas en las mencionadas curvas cronoamperométricas, ya que el caso BV muestra un valor constante de semianchura en condiciones completamente irreversibles (ver líneas negras de la Figura V.10.A) y las curvas MH muestran una clara forma de V con las ramas acercándose entre sí conforme Λ disminuye.

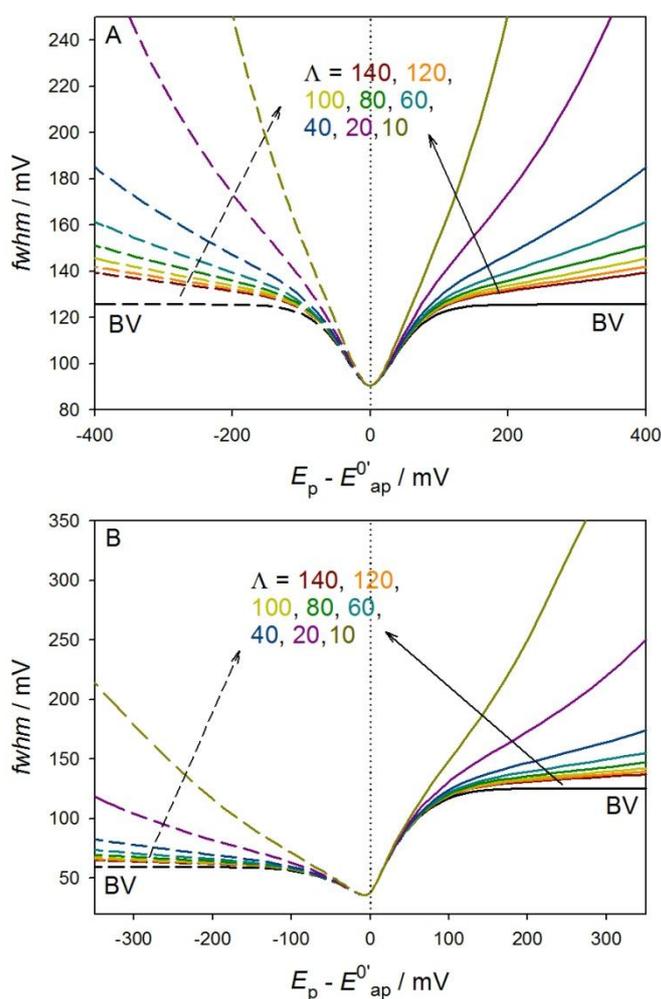


Figura V.10: Evolución de la correlación $fwhm - (E_p - E_{ap}^{0'})$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculada a partir de la ecuación (V.10) en ausencia ($\theta_E G = \theta_E S = 0$, figura A) y presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$, figura B) de interacciones intermoleculares. Curvas obtenidas usando el formalismo cinético BV (líneas negras, $\alpha = 0.5$) y MH simétrico (líneas coloreadas, $\gamma = 0$), para diferentes valores de la energía de reorganización adimensional Λ para el caso MH (en las curvas). $T = 298$ K.

En la Figura V.10.B se puede ver la alta sensibilidad de estas representaciones a la presencia de interacciones intermoleculares. Así, para $\theta_E S = -1$, las ramas anódica y catódica no son simétricas, viéndose esta última menos afectada por la disminución de Λ , mostrando menores valores de semianchura para los mismos potenciales de pico. El comportamiento contrario se observa para valores positivos de $\theta_E S$ (véase la Figura V.11). Así, el signo del parámetro $\theta_E S$ se puede deducir de la posición relativa de ambas ramas en entre estas curvas. Es más, este tipo de representación se puede usar para comprobar la precisión del ajuste cinético y de los parámetros de interacción, ya que no dependen de ciertos parámetros como el potencial formal aparente (véase más adelante).

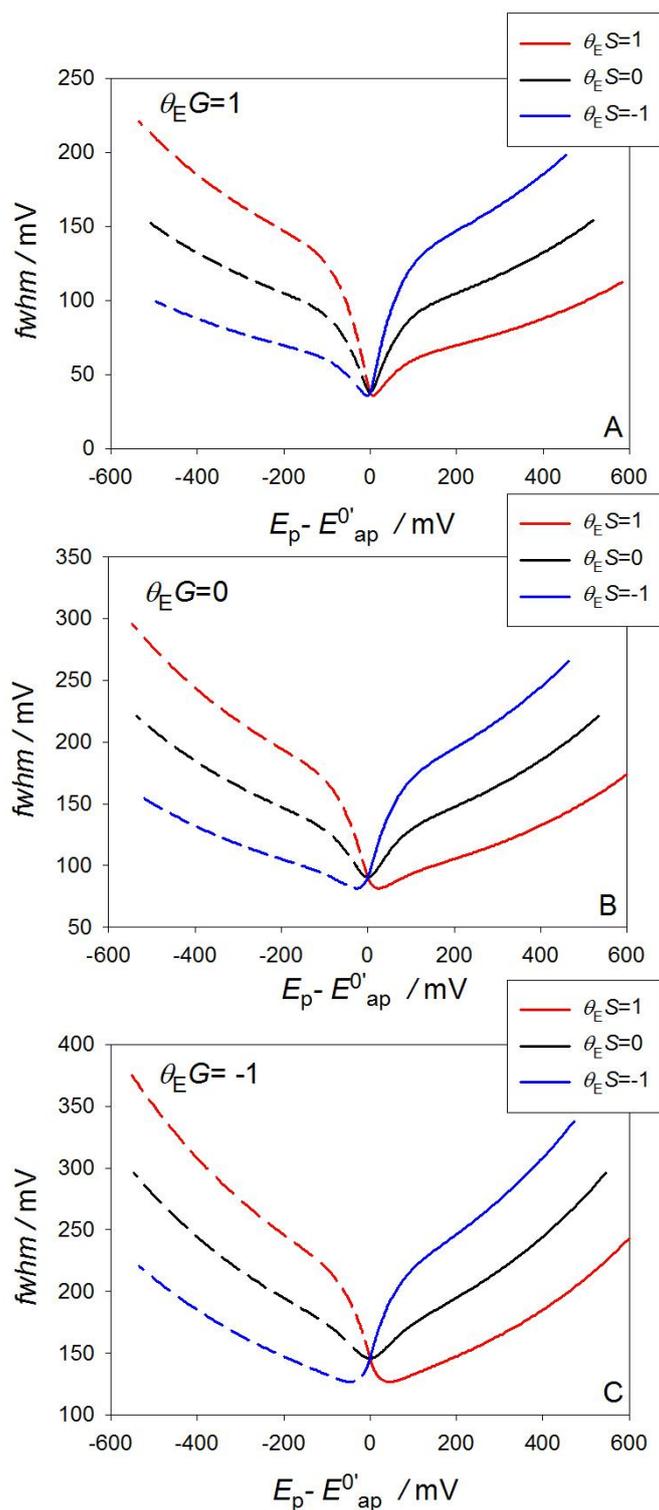


Figura V.11: Influencia de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ en la evolución de la correlación $fwhm - (E_p - E_{ap}^0)$ para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculadas con la ecuación (V.10) Curvas obtenidas usando el formalismo cinético MH simétrico ($\gamma=0$), para un valor de la energía de reorganización adimensional $\Lambda = 40$. $T=298$ K.

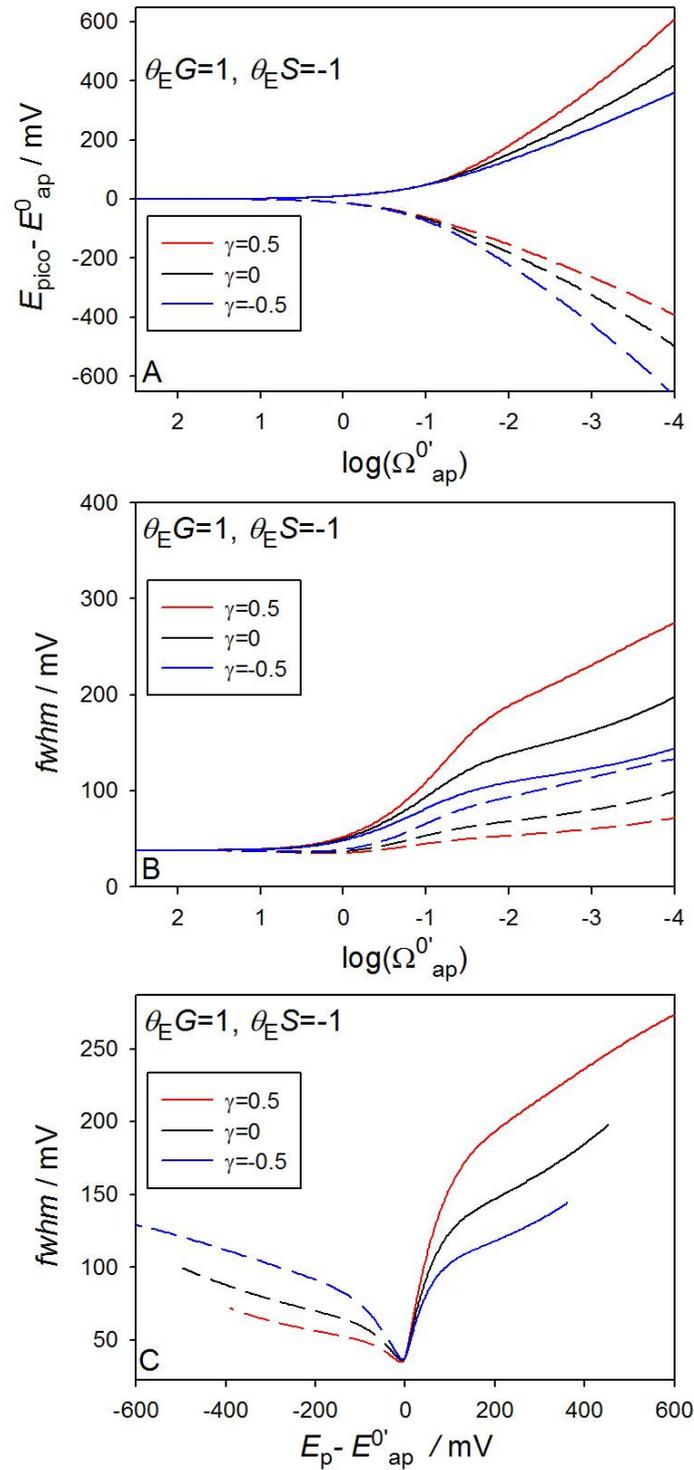


Figura V.12: Influencia del coeficiente de simetría γ MH en los potenciales de pico relativos $((E_p - E_{ap}^0) - \log(\Omega_{ap}^0))$, figura A), la semianchura de pico $(fwhm - \log(\Omega_{ap}^0))$, figura B) y la correlación $fwhm - (E_p - E_{ap}^0)$ (figura C) para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculadas con la ecuación (V.10) en presencia ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$) de interacciones intermoleculares. Valores de γ en las curvas. $\Lambda = 40$, $T = 298$ K.

Hasta ahora, únicamente se han considerado los formalismos BV y MH en su modalidad simétrica. En el segundo de ellos, el grado de simetría está relacionado con el parámetro γ [72]. En la Figura V.12, se representa el efecto de valores de γ no nulos en los potenciales de pico, la semianchura de pico y la correlación entre ambos, obtenidas a partir de curvas CV calculadas usando la ecuación (V.10) para el formalismo MH con $\Lambda = 40$, en presencia de interacciones intermoleculares ($\theta_E G = 1$ y $\theta_E S = -1$). Es interesante destacar la diferente influencia de γ y $\theta_E S$ en los potenciales de pico (compárese la Figura V.12, la Figura V.4, la Figura V.9 y la Figura V.11). En el caso de los potenciales de pico, el incremento de γ cambia la pendiente de la curva $E_{\text{pico}} - \log(\Omega_{\text{ap}}^{0'})$ de forma no simétrica (Figura V.12.A), mientras que el incremento de $\theta_E S$ no afecta a la pendiente pero sí a los puntos de intersección de estas rectas, especialmente a la rama anódica (Figura V.4). Por otro lado, los valores de la semianchura de pico de los barridos anódico y catódico se acercan conforme γ disminuye (Figura V.12.B), mientras que muestran valores muy similares cuando $\theta_E S \neq 0$ (Figura V.9). Finalmente, las curvas de correlación de ambos parámetros muestran una mayor asimetría para valores positivos de γ , pero la posición relativa de las ramas anódica y catódica no se ve afectada (Figura V.12.C), siendo esta posición relativa muy sensible al valor de $\theta_E S$ (Figura V.11).

3.3. PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LOS PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE INTERACCIÓN

Es evidente que la influencia de γ complica el análisis completo de la respuesta CV. Por esta razón, y con el objetivo de obtener estimaciones de los parámetros cinéticos y de interacción del proceso de transferencia de carga, se propone el siguiente procedimiento general:

En primer lugar, se deben obtener la respuesta CV bajo condiciones reversibles (es decir, para valores bajos de la velocidad de barrido), para los que es posible obtener los valores del potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$ de los potenciales de pico, la carga faradaica total Q_E a partir de la integración de las curvas $(I/v) - E$, y el valor de $\theta_E G$ a partir de la semianchura de pico mediante la expresión de Laviron (véase la ecuación (V.16) y la Figura V.8). Es fundamental eliminar de forma eficaz la corriente de doble capa para obtener valores de corriente de pico y cargas faradaicas precisas.

Una vez que $\theta_E G$ y $E_{ap}^{0'}$ son conocidos, se debe combinar la evolución de los potenciales de pico y la semianchura de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido adimensional para obtener $\theta_E S$, $k_{ap}^{0'}$ y α/γ . Para valores altos de Λ y velocidades de barrido no muy altas, se puede utilizar el formalismo BV como una buena aproximación, y por tanto las ecuaciones (V.13) permitirán determinar el coeficiente de transferencia de carga y la constante de transferencia de carga. En el caso de fuertes desviaciones de las predicciones BV, se deberá utilizar el formalismo MH. En condiciones de bajo impacto de las interacciones intermoleculares en las curvas CV (valores de $\theta_E G$ y $\theta_E S$ cercanos a cero), se pueden utilizar las ecuaciones (V.14)-(V.15) para estimar el valor de Λ . Si este no es el caso, los gráficos que correlacionan la semianchura de pico y el potencial de pico son la mejor opción, dado que son curvas de trabajo simples y sensibles que dependen sólo de tres parámetros ($\theta_E S$, Λ y γ). El grado de simetría de los gráficos de correlación es muy informativo acerca de los posibles valores de $\theta_E S$ y γ , y por tanto, la búsqueda de valores óptimos de estos parámetros resulta más sencilla. Como se ha discutido previamente, la influencia de los diferentes parámetros permite determinar unas buenas estimaciones de los mismos. Además de los aquí propuestas, es posible utilizar enfoques sistemáticos de ajuste multiparamétrico, tal y como se discute, por ejemplo, en la referencia [81].

De lo expuesto anteriormente, es evidente que la linealidad del gráfico $E_{pico} - \log(v)$, siendo v la velocidad de barrido, no es garantía de la validez de las condiciones BV. De hecho, a no ser que la especie electroactiva tenga valores muy altos de Λ , el enfoque BV es únicamente

una aproximación simplista de la situación real, y por tanto conducirá a valores poco precisos de los parámetros cinéticos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A diferencia de los capítulos III y IV, en este caso se ha analizado el comportamiento del radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo) inmovilizado sobre superficies de oro y platino. Esta especie se ha utilizado como un mediador redox en aplicaciones relacionadas con la oxidación de diferentes especies como alcoholes y aminas [111]. Este radical da lugar a una oxidación monoeléctrica en disolventes acuosos y no acuosos para formar la especie catiónica oxoamonio (TEMPO⁺). En diferentes referencias se ha discutido la inmovilización y caracterización electroquímica de diferentes derivados de TEMPO en electrodos conductores y semiconductores [10,111–114], así como los efectos de las interacciones intermoleculares en la respuesta CV, típicamente en condiciones de reversibilidad [92]. Sin embargo, la cinética redox y las interacciones apenas han sido consideradas, limitándose en el primer caso al formalismo BV [112,115]. No obstante, se han publicado algunos trabajos en los que se ha estimado la energía de reorganización de derivados de TEMPO haciendo uso de la CV (véase por ejemplo [110]).

4.1. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE INTERACCIÓN DE LAS CURVAS CV

Para el análisis cuantitativo de los parámetros de interacción y los parámetros cinéticos correspondientes a las respuestas voltamétricas de la especie TEMPO inmovilizada en electrodos de oro y platino, se ha registrado dicha respuesta para diferentes velocidades de barrido y se ha corregido las respuestas experimentales eliminando el componente no faradaico mediante la extrapolación y posterior resta de la corriente no faradaica. Como ejemplo, en la Figura V.13 se muestran las curvas experimentales y las corregidas correspondientes a los dos medios en los que se ha trabajado, para el caso correspondiente a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

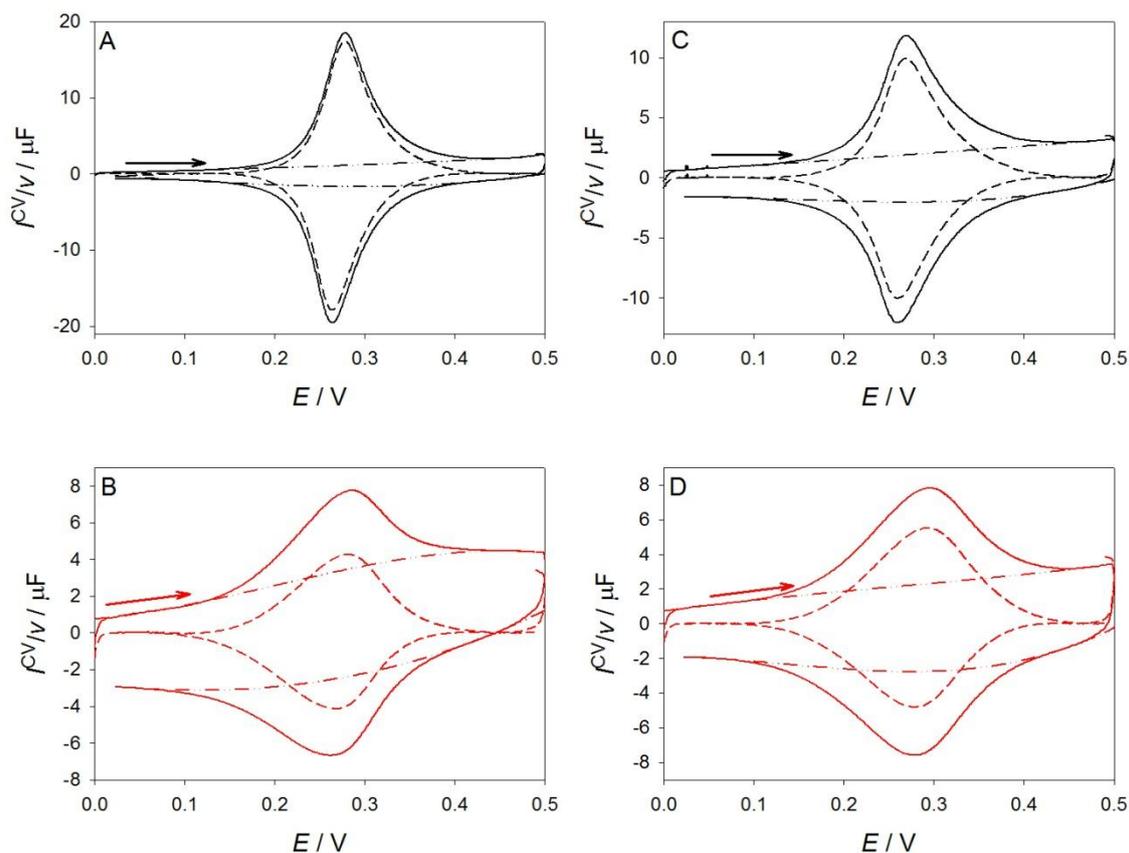


Figura V.13: Respuesta CV de una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro (A, B) y platino (C, D) de radio 2 mm. Medios de EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A, C) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B, D). $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. $T=298 \text{ K}$. Las líneas sólidas muestran las respuestas originales, las líneas a trazos se corresponden con las figuras con línea base corregida. Las líneas con puntos y trazos muestran las líneas base calculadas.

La Figura V.14 y la Figura V.15 muestran las curvas $(I^{CV}/v) - E$ corregidas correspondientes a las monocapas de TEMPO sobre electrodos de oro en diferentes medios: EtOH/LiClO₄ 0.1 M (Figura V.15.A) y PC/LiClO₄ 0.1 M (Figura V.15.B). Estos voltagramas se han obtenido con diferentes velocidades de barrido, desde 0.025 a 100 V s^{-1} (en la Figura V.14 se han representado todas las curvas CV obtenidas mientras que en la Figura V.15 únicamente se han representado ocho velocidades de barrido. Los valores de los parámetros de pico para EtOH y PC se muestran en la Figura V.16 (potenciales de pico, Figura V.16.A; semianchura de pico, Figura V.16.B y correlaciones entre semianchura y potenciales de pico, Figura V.16.C; los símbolos blancos corresponden a EtOH y los rojos a PC). Las curvas CV para electrodos de platino se han representado en la Figura V.17 y en la Figura V.18 y sus correspondientes parámetros de pico en la Figura V.19. Las corrientes de pico adimensionales se representan en la Figura V.20 para electrodos de oro, y en la Figura V.21 para electrodos de platino.

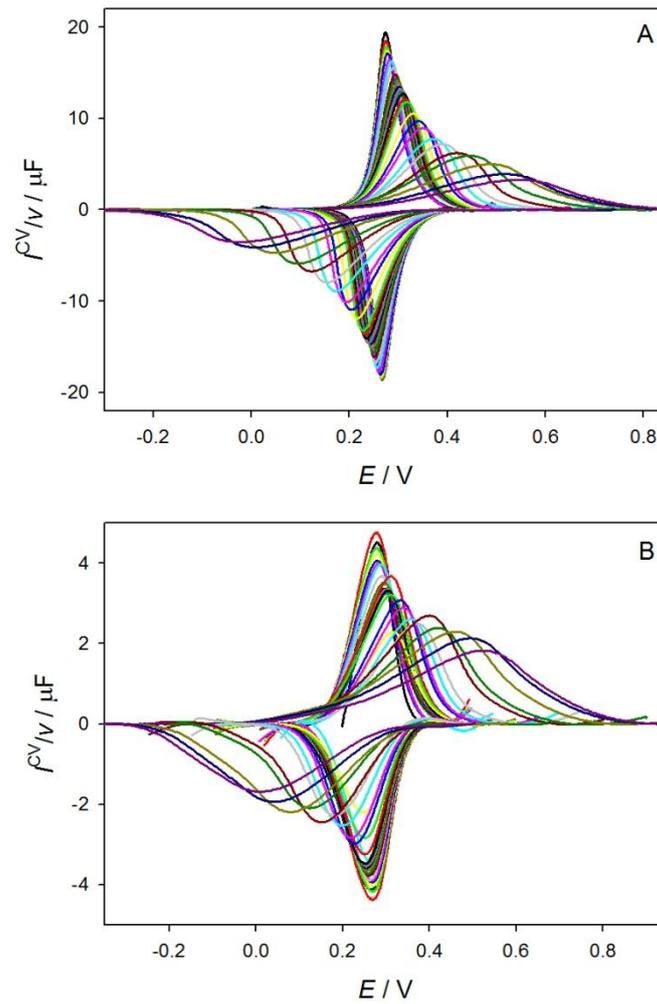


Figura V.14: Curvas CV experimentales $(I^{CV}/v) - E$ corregidas, obtenidas para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B). Los valores de la velocidad de barrido (en V s⁻¹) de menor a mayor son: 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50. $T=298.15$ K.

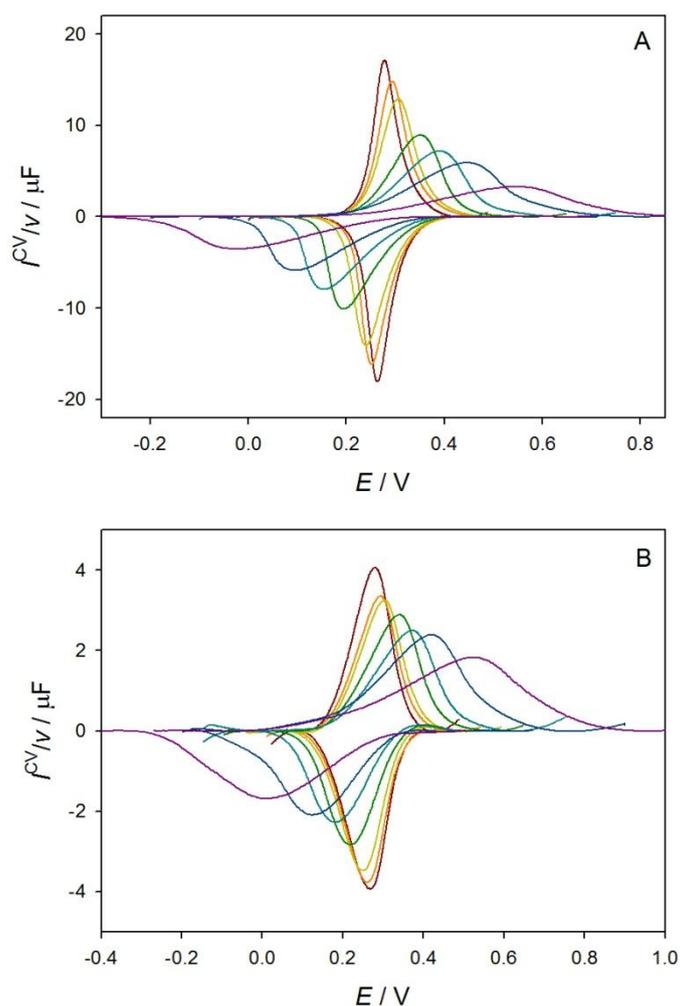


Figura V.15: Curvas CV experimentales $(I^{CV}/v) - E$ corregidas, obtenidas para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B). Los valores de la velocidad de barrido (en V s⁻¹) son: 0.1 (granate), 0.5 (naranja), 1 (amarillo), 5 (verde), 10 (turquesa), 20 (azul) y 50 (lila). $T=298.15$ K.

Como se puede observar en la Figura V.14, en la Figura V.15 y en la Figura V.16, correspondientes a electrodos de oro, para valores de la velocidad de barrido $v \leq 0.1$ V s⁻¹, los potenciales de pico y la semianchura de pico obtenidos para ambos barridos son aproximadamente coincidentes (especialmente en EtOH), e independientes de la velocidad de barrido. Por lo tanto, en esta región, el comportamiento electroquímico es reversible (véase la Figura V.16). Así, los potenciales de pico coinciden con el potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$ (que es muy similar para ambos disolventes, véase la Tabla V.1). Sin embargo, la semianchura de las curvas CV obtenidas en ambos disolventes son muy diferentes $fwhm_{EtOH} = 110$ mV y $fwhm_{PC} = 110$ mV), estando ambos valores alejados del ideal para estas condiciones experimentales (90 mV, ver la Figura V.16.B). Estos valores de semianchura indican una fuerte

influencia de las interacciones intermoleculares sobre la respuesta CV. Aplicando la ecuación (V.16) para la semianchura de pico en condiciones reversibles, se obtienen los valores de $\theta_E G_{\text{EtOH}} = 0.69$ y $\theta_E G_{\text{PC}} = -0.40$, que muestran que bajo estas condiciones imperan las interacciones atractivas para EtOH y repulsivas para PC.

En el caso de los electrodos de platino (Figura V.17 y Figura V.18), se observa un comportamiento similar aunque los potenciales de pico bajo condiciones reversibles (es decir, cuando coinciden con el potencial formal aparente, $E_p = E_{\text{ap}}^{0'}$), son diferentes para ambos disolventes (con una diferencia de 24 mV, ver la Figura V.19.A). Con respecto a los valores de semianchura de pico, una vez más son diferentes del valor ideal $fwhm_{\text{EtOH}} = 70$ mV y $fwhm_{\text{PC}} = 123$ mV, véase la Figura V.19.B), dando lugar, tras la aplicación de la ecuación (V.16), a los valores $\theta_E G_{\text{EtOH}} = 0.37$ y $\theta_E G_{\text{PC}} = -0.59$.

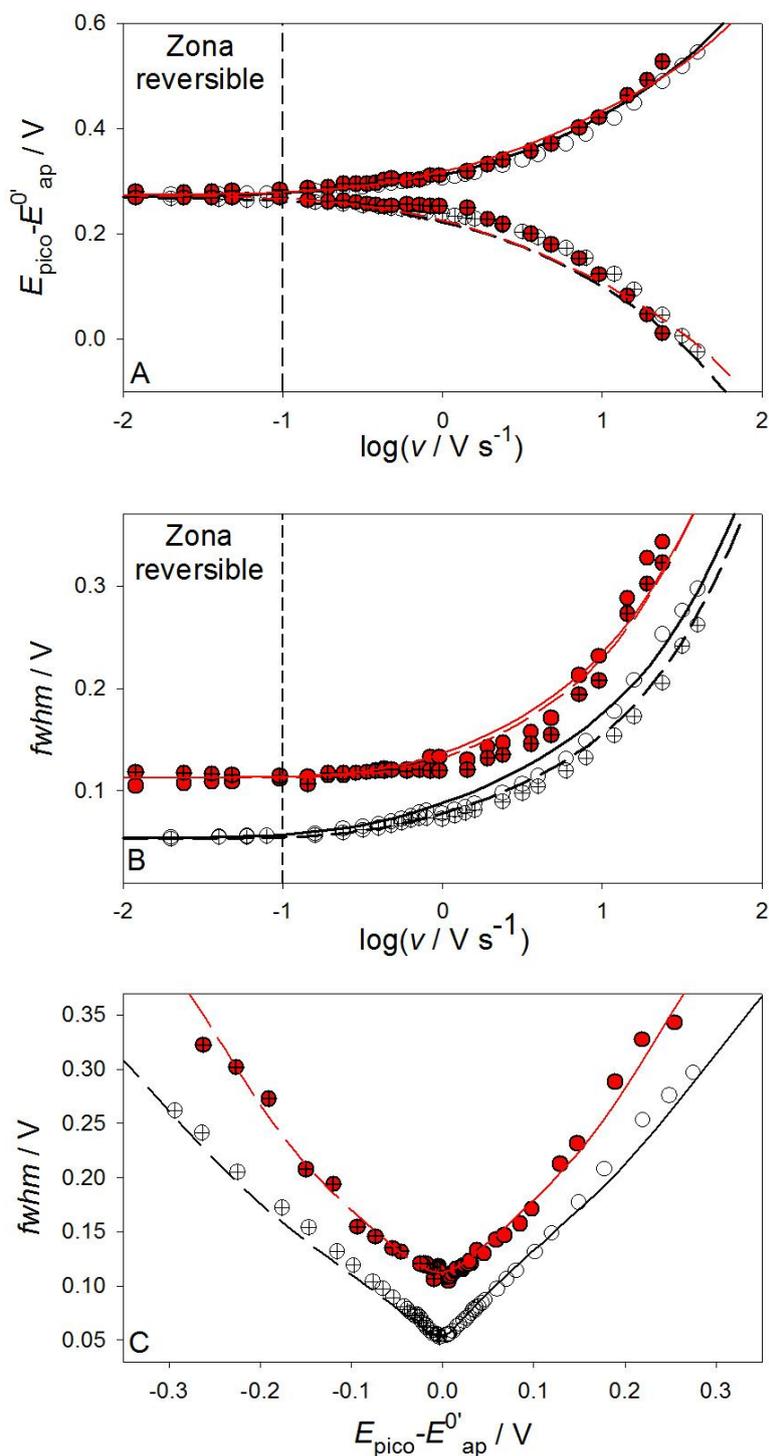


Figura V.16: Valores experimentales (símbolos) y teóricos (líneas) de los potenciales de pico (A), semianchura (B) y la correlación $fwhm - (E_p - E_{\text{ap}}^{0'})$ (C) obtenidos de las curvas CV experimentales $(I^{CV}/v) - E$ corregidas, para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (puntos blancos) y PC/LiClO₄ 0.1 M (puntos rojos), para diferentes valores de velocidad de barrido en el rango 0.025-100 V s⁻¹. $T=298.15$ K. Los puntos vacíos se corresponden con el barrido directo (anódico) y los rellenos con una cruz con el barrido inverso (catódico). Las respuestas teóricas representadas se calculan utilizando la ecuación (V.10) y el formalismo MH con los parámetros cinéticos y de interacción dados en la Tabla V.1. Las líneas sólidas se corresponden con el barrido directo (anódico) y las líneas a trazos con el barrido inverso (catódico).

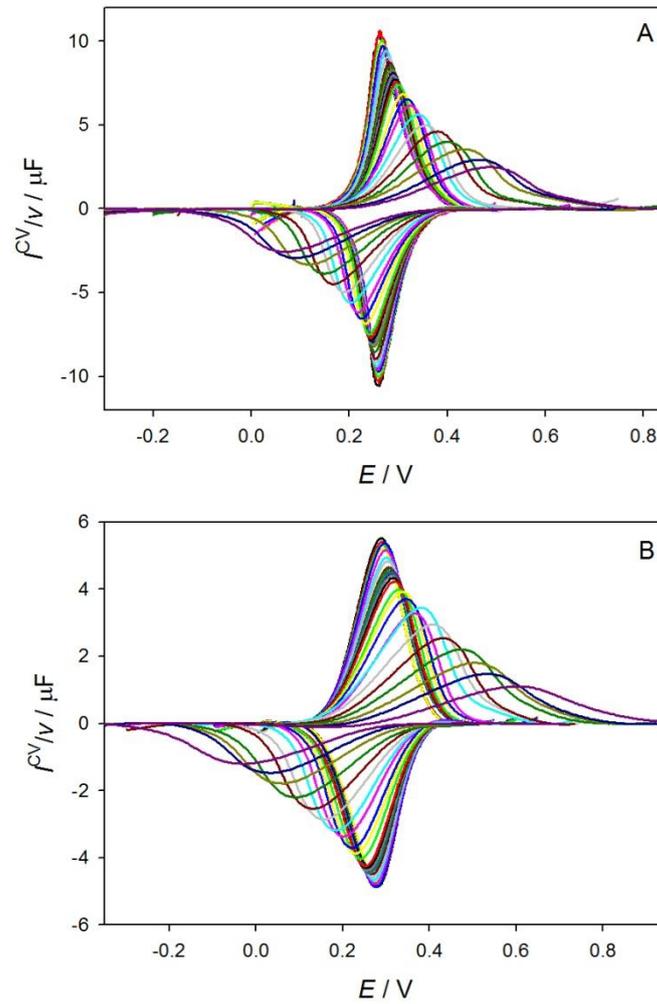


Figura V.17: Curvas CV experimentales $(I^{CV}/v) - E$ corregidas, obtenidas para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de platino en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B). Los valores de la velocidad de barrido (en $V s^{-1}$) de menor a mayor son: 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50. $T=298.15$ K.

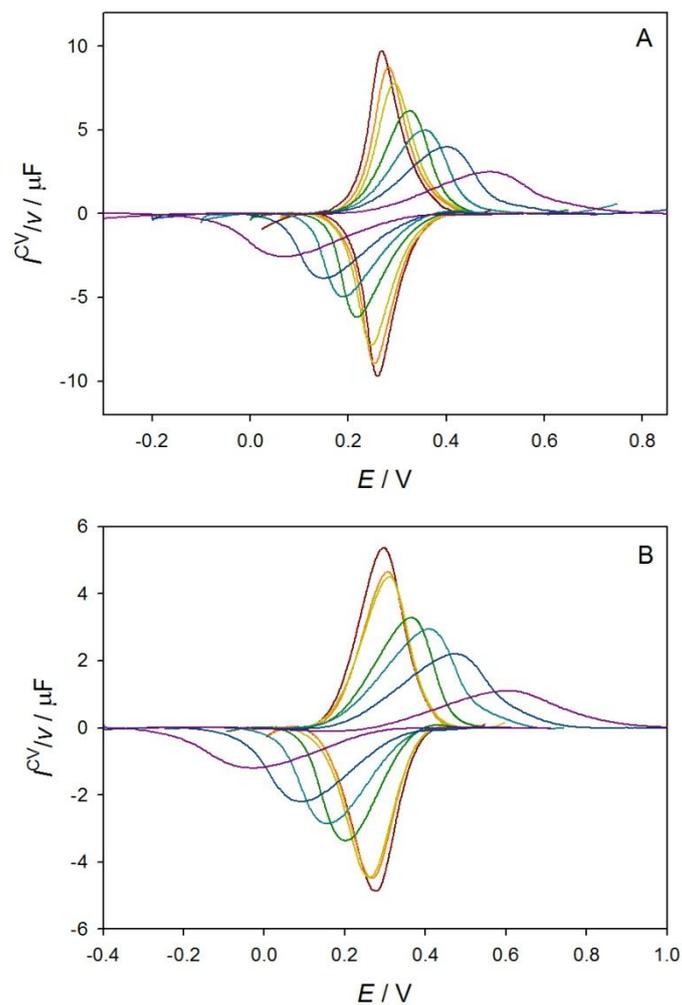


Figura V.18: Curvas CV experimentales $(I^{CV} / \nu) - E$ corregidas, obtenidas para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de platino en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B). Los valores de la velocidad de barrido (en V s⁻¹) son: 0.1 (granate), 0.5 (naranja), 1 (amarillo), 5 (verde), 10 (turquesa), 20 (azul) y 50 (lila). $T=298.15$ K

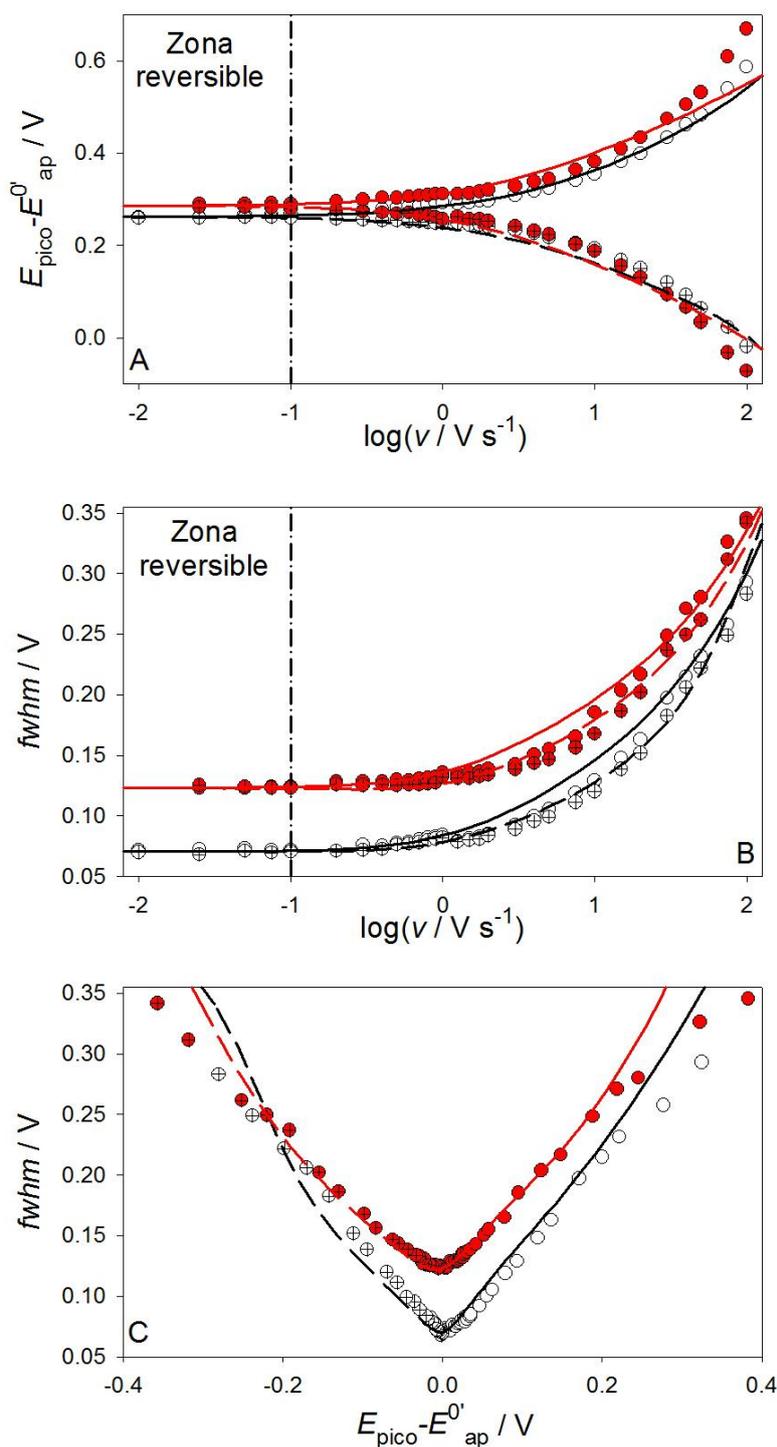


Figura V.19: Valores experimentales (símbolos) y teóricos (líneas) de los potenciales de pico (A), semianchura (B) y la correlación $fwhm - (E_p - E_{\text{ap}}^0)$ (C) obtenidos de las curvas CV experimentales $(I^{CV} / v) - E$ corregidas, para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de platino en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (puntos blancos) y PC/LiClO₄ 0.1 M (puntos rojos), para diferentes valores de velocidad de barrido en el rango 0.025-100 V s⁻¹. $T=298.15$ K. Los puntos vacíos se corresponden con el barrido directo (anódico) y los rellenos con una cruz con el barrido inverso (catódico). Las respuestas teóricas representadas se calculan utilizando la ecuación (V.10) y el formalismo MH con los parámetros cinéticos y de interacción dados en la Tabla V.1. Las líneas sólidas se corresponden con el barrido directo (anódico) y las líneas a trazos con el barrido inverso (catódico).

Las posibles influencias de la presencia de interacciones intermoleculares sobre las curvas CV no pueden ser inferidas de los potenciales de pico en condiciones reversibles (de hecho, la evolución de los potenciales de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido es idéntica para ambos disolventes en oro, y muy similar en el caso de los electrodos de platino), pero su semianchura de pico (y por lo tanto, su correlación con los potenciales de pico) es muy sensible a esta influencia.

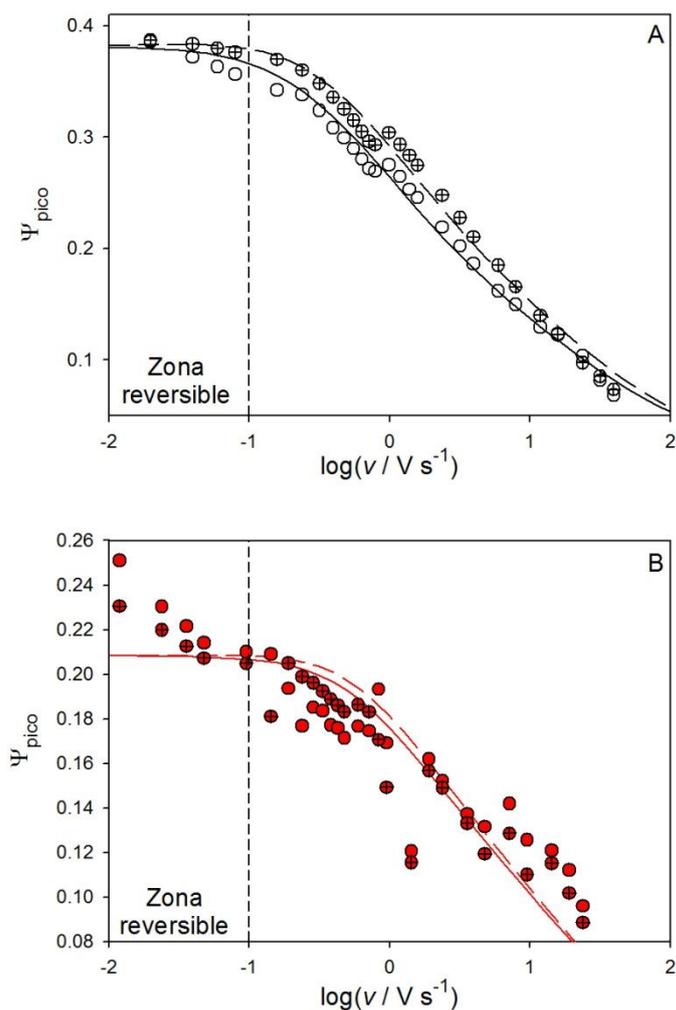


Figura V.20: Valores experimentales (símbolos) y teóricos (líneas) de la corriente adimensional, para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A, puntos blancos) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B, puntos rojos), para diferentes valores de velocidad de barrido en el rango 0.025-100 V s⁻¹. T=298.15 K. Los puntos vacíos se corresponden con el barrido directo (anódico) y los rellenos con una cruz con el barrido inverso (catódico). Las respuestas teóricas representadas se calculan utilizando la ecuación (V.10) y el formalismo MH con los parámetros cinéticos y de interacción dados en la Tabla V.1. Las líneas sólidas se corresponden con el barrido directo (anódico) y las líneas a trazos con el barrido inverso (catódico).

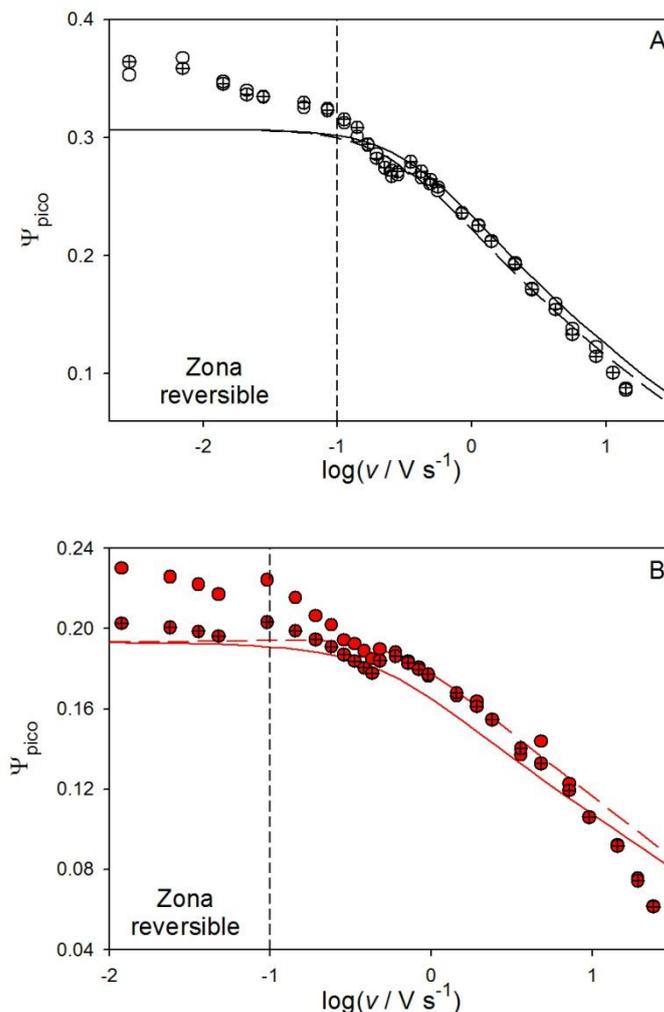


Figura V.21: Valores experimentales (símbolos) y teóricos (líneas) de la corriente adimensional, para una monocapa de TEMPO sobre electrodo de platino en medio EtOH/LiClO₄ 0.1 M (A, puntos blancos) y PC/LiClO₄ 0.1 M (B, puntos rojos), para diferentes valores de velocidad de barrido en el rango 0.025-100 V s⁻¹. $T=298.15$ K. Los puntos vacíos se corresponden con el barrido directo (anódico) y los rellenos con una cruz con el barrido inverso (catódico). Las respuestas teóricas representadas se calculan utilizando la ecuación (V.10) y el formalismo MH con los parámetros cinéticos y de interacción dados en la Tabla V.1. Las líneas sólidas se corresponden con el barrido directo (anódico) y las líneas a trazos con el barrido inverso (catódico).

Otra observación interesante es la que muestra que los valores de $(I_{\text{pico}}^{\text{CV}} / v)$ obtenidos para $v \leq 0.1 \text{ V s}^{-1}$, no son constantes, como predice la teoría (véase la Figura V.20 y la Figura V.21), mostrando diferencias entre los valores para los barridos anódico y catódico en el caso del PC. Las desviaciones en los valores de las corrientes de pico reversibles se deben probablemente al método elegido para la corrección de la componente no faradaica del total de la corriente. En el caso del PC, la contribución no faradaica a la respuesta es muy significativa para velocidades de barrido bajas (ver la Figura V.13), y la sustracción de la componente no faradaica es únicamente estimativa, dando lugar a valores no simétricos de los potenciales de pico, de los picos de corriente y de la semianchura de pico para los barridos directo (anódico) e

inverso (catódico) (véase también las referencias [26,107]). Es evidente que, bajo estas condiciones, la suposición implícita de aditividad de las componentes faradaica y no faradaica de la corriente es sólo una aproximación. En este sentido, los valores de la carga faradaica Q_E obtenida bajo estas condiciones, por ejemplo integrando sobre el potencial aplicado la corriente CV dividida por la velocidad de barrido, son solo estimativos (véase la Tabla V.1), y deben ser comprobadas mediante voltogramas simulados con el fin de compararlos con los experimentales. En línea con los resultados reportados previamente [116], el exceso máximo de los derivados de TEMPO en electrodos de oro está en el rango $(4.6-5) \times 10^{-10}$ mol cm⁻². De los datos en la Tabla V.1 se deduce claramente que hay una monocapa con recubrimiento completo en el caso de Au/EtOH y una sub-monocapa en el resto de casos (25-60% del recubrimiento máximo).

En resumen, del límite reversible de los voltogramas (velocidades de barrido bajas), se obtienen los valores del potencial formal aparente $E_{ap}^{0'}$, el parámetro de interacción $\theta_E G$ y estimaciones sobre la carga faradaica Q_E .

Cuando aumenta la velocidad de barrido, se produce un desplazamiento del potencial de pico directo/inverso a valores más positivos/negativos respectivamente, lo que es un efecto habitual de una respuesta CV no reversible (véase la Figura V.16.A y la Figura V.19.A). Se observa también que, para ambos disolventes, los valores de (I_{pico}^{CV} / ν) siempre disminuyen (véase la Figura V.20 y la Figura V.21) con la velocidad de barrido y los valores de semianchura aumentan (véase la Figura V.16.B y la Figura V.19.B). Estos dos últimos efectos apuntan claramente a que el formalismo MH proporciona una descripción de las curvas CV más adecuadas, dado que las predicciones del modelo BV no se cumplen (valores constantes e independientes de la velocidad de barrido para las corrientes de pico y la semianchura de pico), para la región totalmente irreversible.

Tabla V.1: Parámetros cinéticos de las monocapas de TEMPO obtenidos de la Figura V.16 y la Figura V.19 en el límite reversible ($E_{ap}^{0'}$, $\theta_E G$ y Q_E) y llevando a cabo diferentes ajustes (Λ , γ y $\theta_E S$). El valor de $k_{ap}^{0'}$ se obtiene superponiendo los valores teóricos y experimentales de las curvas $E_p - \log(\nu)$.

Etanol							
Electrodo	$E_{ap}^{0'}$ / V	$k_{ap}^{0'}$ / s ⁻¹	Λ	γ	$\theta_E G$	$\theta_E S$	Q_E / μC
Oro	0.270	11	10	0	0.69	-0.2	1.233
Platino	0.262	31	10	0	0.37	0	0.771
PC							
Oro	0.273	20	10	0	-0.40	-0.1	0.488
Platino	0.286	17	13	0	-0.59	-0.25	0.668

En el caso de los potenciales de pico (véase la Figura V.16.A y Figura V.19.A), los valores correspondientes a velocidades de barrido altas son aproximadamente lineales. Si se aplica la ecuación (V.13) para estimar los valores de las constantes de velocidad y coeficientes de transferencia de carga, se obtienen valores de α y $(1-\alpha)$ muy pequeños (por ejemplo, $\alpha_{\text{EtOH}} = 0.212$ y $\alpha_{\text{PC}} = 0.200$ en electrodos de oro, $\alpha_{\text{EtOH}} = 0.219$ y $\alpha_{\text{PC}} = 0.169$ en electrodos de platino), mientras que las constantes de transferencias de carga son $k_{\text{ap,EtOH}}^{0'} \approx 64 \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{ap,PC}}^{0'} \approx 51 \text{ s}^{-1}$ para los electrodos de oro y $k_{\text{ap,EtOH}}^{0'} \approx 160 \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{ap,PC}}^{0'} \approx 155 \text{ s}^{-1}$ para los electrodos de platino. En base únicamente a los datos de potenciales de pico, sin considerar el formalismo MH, estos valores podrían darse por válidos a pesar del hecho de que los coeficientes de transferencia de carga obtenidos son muy pequeños. Esta evidencia, junto con las fuertes desviaciones de las corrientes de pico y la semianchura, indican que el enfoque MH es más adecuado.

Con el objetivo de obtener valores para el resto de los parámetros de este sistema de las curvas CV ($\theta_E G$, Λ , γ y $k_{\text{ap}}^{0'}$), es necesario adoptar una estrategia de simulaciones teniendo en cuenta, en primer lugar, la posible influencia de la caída óhmica en las curvas CV. Así, si el sistema puede presentar una resistencia no compensada R_u suficientemente alta, las correspondientes respuestas corriente-potencial estarán distorsionadas, especialmente para velocidades de barrido altas, dando lugar a mayores desplazamientos de los potenciales de pico y mayores valores de semianchura (una evidencia que podría ser erróneamente atribuida a una menor energía de reorganización). En la Tabla V.2 se han obtenido los valores de la resistencia no compensada siguiendo el procedimiento descrito en la sección 6.1, los cuales se encuentran entre los 450-550 Ω . Los altos valores de resistencia no compensada obtenidos aconsejan la inclusión de un término correctivo en el potencial aplicado (ecuación (V.8)) que incluye el efecto de la caída óhmica,

$$\eta_{\text{ap}} = \frac{F}{RT} (E - E_{\text{ap}}^{0'} - I^{\text{CV}} R_u) = \frac{F}{RT} (E - E_{\text{ap}}^{0'}) - \frac{F}{RT} \Psi \rho \quad (\text{V.17})$$

$$\text{siendo } \rho = R_u a Q_E$$

La presencia de caída óhmica distorsiona la respuesta corriente-potencial y, en consecuencia, los valores de los potenciales de pico, la semianchura de pico, y la correlación entre ambos (véase por ejemplo la Figura V.22, obtenida para diferentes valores de R_u). Es posible incluir este efecto en las curvas simuladas, y teniendo en cuenta el hecho de que los gráficos de correlación entre los potenciales de pico y la semianchura son prácticamente simétricos, siendo $fwhm_{\text{an}} \geq fwhm_{\text{cat}}$ en el límite totalmente irreversible, lo que sugiere un

valor nulo de γ y un valor negativo pequeño de $\theta_E S$, se han llevado a cabo diferentes simulaciones. En la Tabla V.1 se muestran los valores óptimos para los diferentes parámetros, los cuales han permitido calcular valores teóricos de los parámetros de pico que se muestran en la Figura V.16, la Figura V.19, la Figura V.20 y la Figura V.21 (líneas continuas para el barrido directo –anódico– y líneas a trazos para el barrido inverso –catódico). A partir de estas figuras se puede observar el buen ajuste alcanzado para los potenciales de pico, las semianchuras de pico y la correlación entre ambas. Las corrientes de pico no muestran ajustes tan buenos, con la excepción de los datos de EtOH en electrodo de oro (Figura V.20.A). De hecho, aunque la tendencia general entre datos teóricos y experimentales para las corrientes de pico es la misma, los datos experimentales muestran una gran dispersión, indicando que estos valores experimentales de la corriente de pico no son muy fiables a la hora de obtener información cinética.

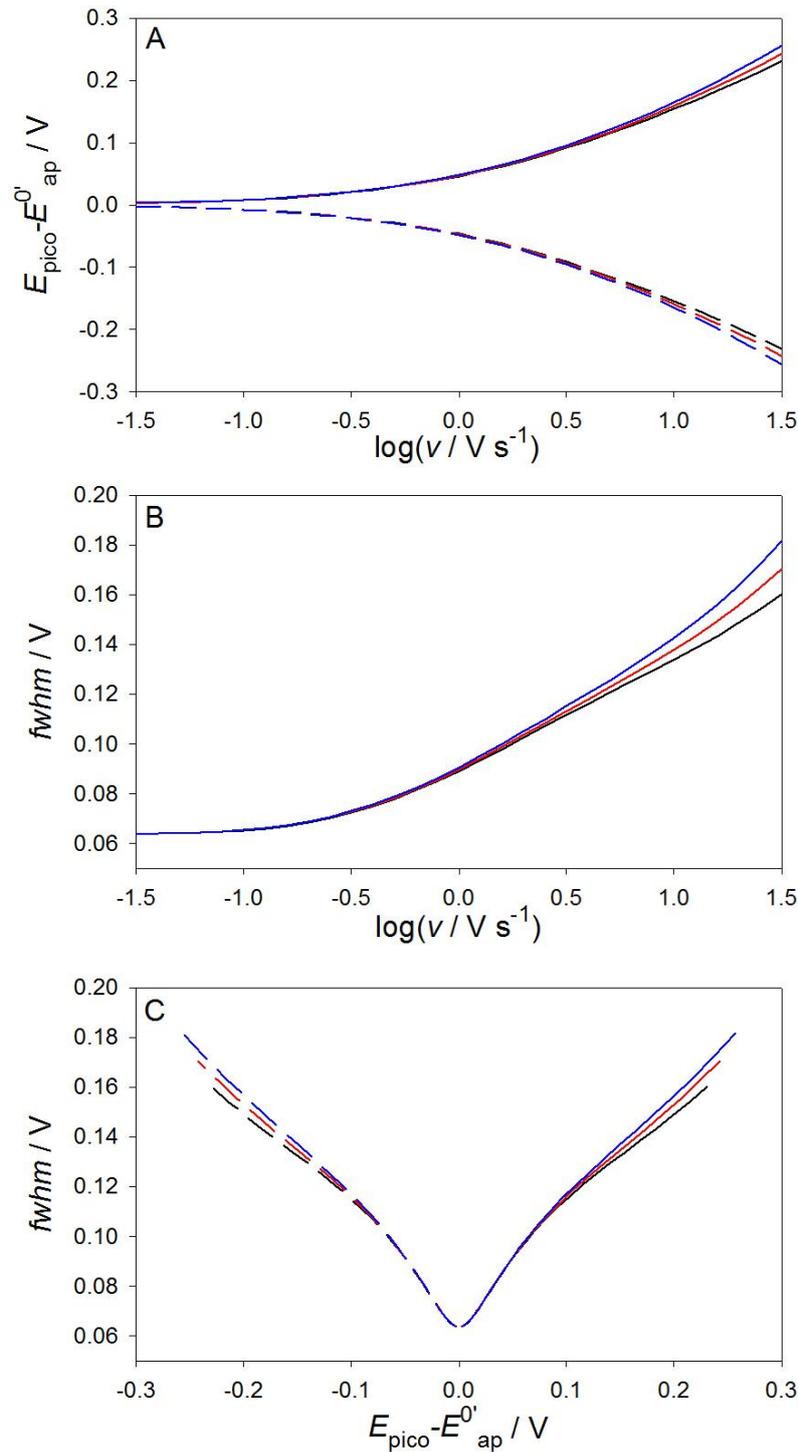


Figura V.22: Influencia de la resistencia no compensada, R_u , en los potenciales de pico ($(E_p - E_{\text{ap}}^0) - \log(\Omega_{\text{ap}}^0)$, figura A), la semianchura de pico ($fwhm - \log(\Omega_{\text{ap}}^0)$, figura B) y la correlación $fwhm - (E_p - E_{\text{ap}}^0)$ (figura C) para el barrido CV directo (anódico, líneas sólidas) e inverso (catódico, líneas a trazos), calculadas con la ecuación (V.10) en presencia ($\theta_E G = 0.5$ y $\theta_E S = 0$) de interacciones intermoleculares. Valores de R_u (en Ohmios) son: 100 (líneas negras); 500 (líneas rojas) y 1000 (líneas azules). $Q_E = 0.2 \mu\text{C}$. Curvas obtenidas usando el formalismo MH para una energía de reorganización de $\Lambda = 20$. $T = 298 \text{ K}$.

Además, se observa un gran incremento en los valores de la semianchura de pico para velocidades de barrido superiores a 10 V s^{-1} (límite totalmente irreversible), lo que sugiere el uso de un valor bajo de Λ (véase también la correlación entre la semianchura y los potenciales de pico dada en la Figura V.16 y la Figura V.19 y compararla con las predicciones teóricas de la Figura V.10). Una energía de reorganización adimensional de $\Lambda \cong 10$ (es decir, $\lambda \cong 0.257 \text{ eV}$) es el valor óptimo elegido (con la excepción de los electrodos de platino en PC, donde se ha utilizado un valor ligeramente más alto de $\Lambda = 13$). Además, se ha considerado el formalismo MH simétrico ($\gamma = 0$) con un valor pequeño negativo o nulo de $\theta_E S$. Los valores de $k_{ap}^{0'}$ han sido obtenidos mediante la superposición de valores teóricos y experimentales de los potenciales de pico.

Conviene destacar que los valores obtenidos de las constantes de transferencia de carga para la oxidación del TEMPO en ambos electrodos están en el rango $10\text{-}30 \text{ s}^{-1}$, siendo considerablemente inferiores a los obtenidos utilizando la ecuación (V.12) de Laviron para los potenciales de pico ($50\text{-}150 \text{ s}^{-1}$). La pequeña asimetría observada en los parámetros de pico se explica mediante un valor no nulo del parámetro de interacción $\theta_E S$. Aunque los pequeños valores de la constante de transferencia de carga pueden ser sorprendentes, debido a la proximidad de la molécula TEMPO a la superficie del electrodo, se debe tener en cuenta que los valores de la constante de transferencia redox obtenida de las medidas voltamétricas dependen de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ a través del factor exponencial $e^{2\theta_E(S-G-2a_{OR})}$ (véase la ecuación (II.41)). Por tanto, valores negativos del exponente dan lugar a valores pequeños de $k_{ap}^{0'}$.

El valor de la energía de reorganización obtenida para las monocapas de TEMPO en este medio no acuoso es significativamente menor que los valores previamente publicados para diferentes derivados de TEMPO en electrodos de oro en medios acuosos (los cuales están en el rango $1.0\text{-}1.5 \text{ eV}$, véase [110,117]). Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de la referencia [118], que apuntan a que la contribución debida a la energía ligada a la reorganización del disolvente desaparece cuando la sonda redox se sitúa en la región de doble capa, se puede considerar razonablemente que el valor de $\Lambda \cong 10$ puede corresponderse únicamente con la energía de reorganización interna. Teniendo en cuenta el hecho de que el TEMPO está fijado directamente a la superficie del electrodo sin ningún espaciador, su posición es muy próxima a la superficie del electrodo. En las referencias [110,117], la molécula de TEMPO está separada de la superficie del electrodo mediante un espaciador alcano de cadena larga y la doble capa en la interfase monocapa-disolución no se comporta de la misma manera que la formada entre el metal y la disolución (siendo la intensidad del campo eléctrico mucho

más fuerte para una verdadera capa del Helmholtz electrodo-disolución que la observada para una monocapa-disolución [35]). Una confirmación adicional a la suposición de que $\Lambda \cong \Lambda_{\text{interna}}$ en estas condiciones puede encontrarse en la referencia [119], la cual presenta un valor calculado de $\lambda_{\text{interna}} = 0.35$ eV ($\Lambda_{\text{interna}} = 13.6$), el cual es ligeramente superior a la encontrada en las medidas CV realizadas aquí. Por lo tanto, a partir de estos resultados se puede concluir que la menor energía de reorganización obtenida del análisis de los parámetros de pico voltamétricos sugiere que la cercana localización de la sonda TEMPO a la superficie del electrodo es la causa principal de la disminución de la energía de reorganización global.

En resumen, la inclusión del formalismo MH y de las interacciones intermoleculares en el análisis de la respuesta CV de la molécula TEMPO inmovilizada permite obtener un gran número de parámetros relevantes del proceso de transferencia de carga. La semianchura de pico y su correlación con los potenciales de pico han demostrado ser unas herramientas muy adecuadas para el análisis de la cinética redox de esta especie.

5. CONCLUSIONES

La Voltametría Cíclica es un método ampliamente usado para obtener parámetros cinéticos de sondas redox confinadas superficialmente, siendo el protocolo habitual aplicar el desarrollado por Laviron, esto es, una regresión lineal del desplazamiento del potencial de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido voltamétrica. Aunque muy simple, este método está basado en una visión demasiado simplista del sistema molecular 2-D, ya que no tiene en cuenta la presencia de no idealidades, y se basa en el formalismo de Butler-Volmer. En este sentido, los valores de la constante de transferencia obtenidos usando este procedimiento deben considerarse estimativos salvo en el caso de altas energías de reorganización. En este capítulo se ha propuesto un modelo más completo para el análisis cinético de la respuesta CV de una especie electroactiva confinada superficialmente, incluyendo tanto el formalismo MH como la presencia de interacciones intermoleculares. Aunque el modelo es más complejo que el enfoque de Laviron, permite obtener una visión más completa del proceso que tiene lugar.

Con el objetivo de obtener valores precisos de los diferentes parámetros implicados, el estudio de la variación de los parámetros de pico con la velocidad de barrido voltamétrica se ha revelado como fundamental, especialmente los potenciales de pico, la semianchura de pico, y la correlación entre ambas. Los potenciales de pico por sí mismos no permiten detectar la complejidad asociada a la presencia de interacciones. En cambio, la semianchura de pico es un observable muy sensible a dicha presencia, pero hasta ahora sólo se había analizado en condiciones de reversibilidad, sin considerar la influencia de la cinética de la transferencia de carga en su valor. De hecho, cuando no se considera la cinética y únicamente se analiza este parámetro en un escenario de reversibilidad, se obtienen generalmente valores negativos no realistas de los parámetros de interacción [18,120]. Cuando se incorporan al estudio de la variación de la semianchura de pico tanto los parámetros cinéticos como los de interacción, se obtiene una imagen más clara de las diferentes influencias, reflejadas en diferentes curvas de trabajo. La corriente de pico está contaminada con contribuciones no faradaicas, cuya eliminación no siempre resulta eficaz. En resumen, el análisis propuesto puede ayudar a entender las influencias de la cinética y las interacciones en las respuestas voltamétricas de un gran número de sistemas redox confinados superficialmente.

Además, se ha analizado el comportamiento de moléculas del radical TEMPO unidas directamente a la superficie de electrodos de oro y platino, mostrando la capacidad del método propuesto y obteniendo un aparentemente sorprendente valor de la energía de reorganización. Sin embargo, este valor está en línea con resultados recientes (con un método instrumental mucho más complejo [118]), relativos a la energía de reorganización de especies electroactivas confinadas a distancias muy próximas a la superficie de diferentes electrodos (esto es, dentro de

la capa de Helmholtz), de tal forma que, en estas condiciones, la energía de reorganización externa prácticamente desaparece.

6. APÉNDICE

6.1. ANÁLISIS CRONOAMPEROMÉTRICO Y CRONOCOULOMÉTRICO DE LAS CORRIENTES Y CARGAS NO FARADAICAS. RESISTENCIA DESCOMPENSADA

Tal y como se ha discutido previamente en el capítulo III, la corriente y la carga obtenida al aplicar una secuencia cualquiera de escalones de potencial E_1, E_2, \dots, E_p de la misma duración τ a una monocapa electroactiva se puede considerar, de forma aproximada, como la suma de dos contribuciones, siendo la primera de ellas debida a procesos faradaicos (Q_f y I_f), mientras que la segunda estará relacionada con procesos no faradaicos (Q_{nf} y I_{nf}), de tal forma que la carga y la corriente totales obtenidas al aplicar un potencial E_p , se puede escribir de forma aproximada como:

$$\left. \begin{aligned} I_p &\cong I_{f,p} + I_{nf,p} \\ Q_p &\cong Q_{f,p} + Q_{nf,p} \end{aligned} \right\} \quad (V.18)$$

La expresión para las contribuciones no faradaicas, Q_{nf} y I_{nf} , se puede obtener fácilmente suponiendo que la capacitancia no faradaica o de doble capa, C_{dl} , es aproximadamente constante en la ventana de potencial del experimento. Por lo tanto, teniendo en cuenta la analogía entre la interfase monocapa-disolución y un circuito RC [70], se obtienen las siguientes expresiones para las contribuciones no faradaicas de la carga y la corriente correspondientes al potencial E_p [83]:

$$Q_{nf,p} = -C_{dl} \left((E_p - E_{\text{reposo}}) - \Delta E e^{-t/(R_u C_{dl})} \right) \quad (V.19)$$

$$I_{nf,p} = \frac{1}{R_u} \Delta E e^{-t_p/(R_u C_{dl})} \quad (V.20)$$

siendo E_{reposo} el potencial de reposo, R_u la resistencia no compensada de la disolución, el producto $(R_u C_{dl})$ la constante de tiempo de la celda (véase el capítulo III), y

$$\Delta E = \begin{cases} E_p - E_{p-1} & p > 1 \\ E_1 - E_{\text{reposo}} & p = 1 \end{cases} \quad (V.21)$$

Las ecuaciones (V.19)-(V.20) son válidas bajo condiciones experimentales en las cuales $\tau \gg (R_u C_{dl})$.

De acuerdo con la ecuación (V.19), la carga no faradaica $Q_{nf,p}$ crecerá con el tiempo de la perturbación hasta alcanzar una meseta de valor constante, $Q_{nf,p}^{meseta}$, para valores de tiempo en los que la parte exponencial desaparece,

$$Q_{nf,p}^{meseta} \cong -C_{dl} (E_p - E_{reposito}) \quad (V.22)$$

Para valores bajos de $(R_u C_{dl})$, la meseta de carga se alcanzará de forma prácticamente inmediata, y la carga no faradaica mostrará una forma de cuasi-escalón.

Respecto a la corriente no faradaica, la ecuación (V.20) muestra que la contribución no faradaica a la corriente total, I_{nf} , debida al proceso de carga de la doble capa, decae exponencialmente con el tiempo a valores cercanos a cero en una escala temporal del orden de $5R_u C_{dl}$. Este es un resultado bien conocido [121], siendo válido para cualquier potencial de la secuencia, E_p . La constante de tiempo de la celda puede ser evaluada directamente desde cualquier curva corriente-tiempo por medio de un gráfico $\ln(I_{nf}) - t$, correspondiente a cualquier potencial constante lejos de la región de conversión faradaica. Por tanto, los gráficos $\ln(I_{nf}) - t$ deberían ser lineales en tiempos cortos con una pendiente igual a $(R_u C_{dl})^{-1}$.

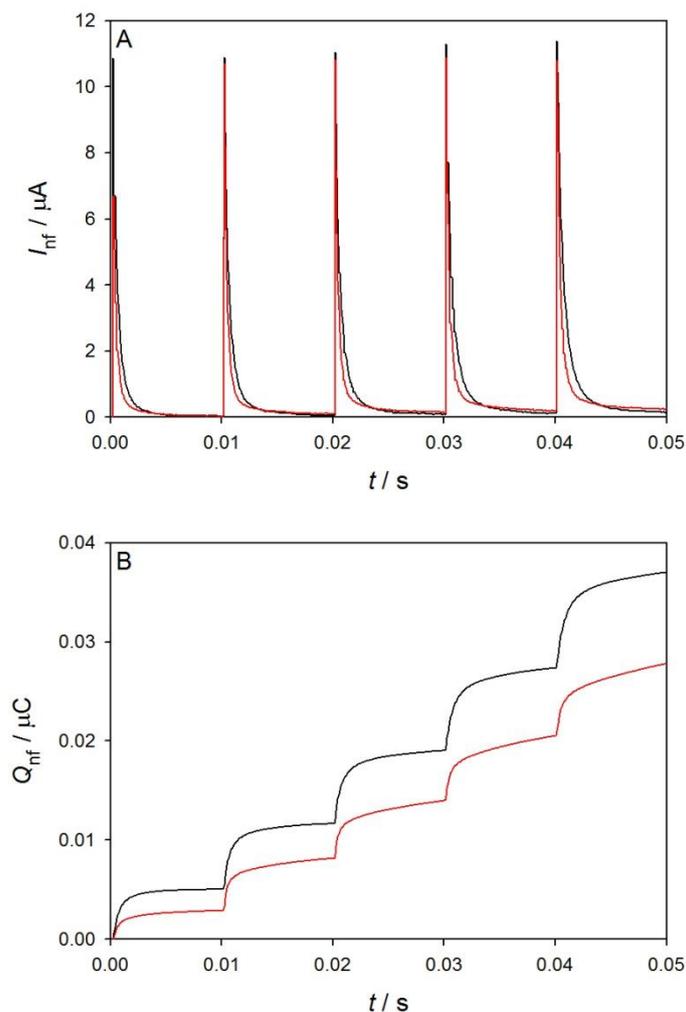


Figura V.23: Respuestas $I-E-t$ (A) y $Q-E-t$ (B) de una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro, correspondientes a la aplicación de una serie de cinco potenciales constantes consecutivos de duración $\tau = 0.010$ s y una amplitud de pulso $\Delta E = 0.010$ V con $E_1 = 0.110$ V y $E_j = E_1 + j\Delta E$, $j = 0, 1, 2, 3, 4$. Las líneas negras y rojas se corresponden con los medios EtOH / LiClO₄ 0.1 M y PC / LiClO₄ 0.1 M, respectivamente.

En la Figura V.23 se representan las respuestas $I-E-t$ (A) y $Q-E-t$ (B) de una monocapa del radical TEMPO formada sobre un electrodo de oro. En ellas se puede apreciar que los transitorios de corriente muestran el típico decaimiento exponencial y los transitorios de carga un fuerte incremento hasta que se obtiene la meseta de carga.

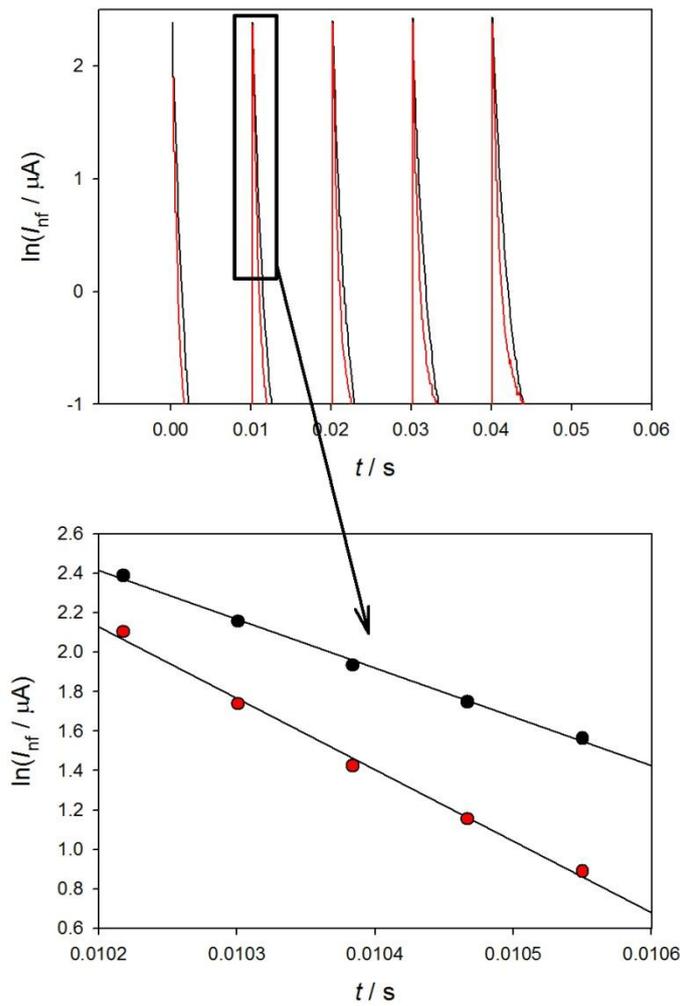


Figura V.24: Respuestas $I_{nf}-E-t$ (A) y $\ln(I_{nf})-t$ (B) de una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro, correspondientes a la aplicación de una serie de cinco potenciales constantes consecutivos de duración $\tau = 0.010$ s y una amplitud de pulso $\Delta E = 0.010$ V con $E_1 = 0.110$ V y $E_j = E_1 + j\Delta E$, $j = 0, 1, 2, 3, 4$. Las líneas negras y rojas se corresponden con los medios EtOH / LiClO₄ 0.1 M y PC / LiClO₄ 0.1 M, respectivamente. Las curvas lineales representadas en (B) se han obtenido de la corriente del segundo potencial aplicado.

La Figura V.24 muestra la corriente correspondiente a los primeros instantes de tiempo de cada transitorio de corriente (A), a partir de los cuales es posible llevar a cabo una regresión lineal de la curva $\ln(I_{nf})-t$, las cuales se muestran en la Figura V.24.B. De las pendientes de estas curvas se obtiene la correspondiente constante temporal de la celda, $R_u C_{dl}$.

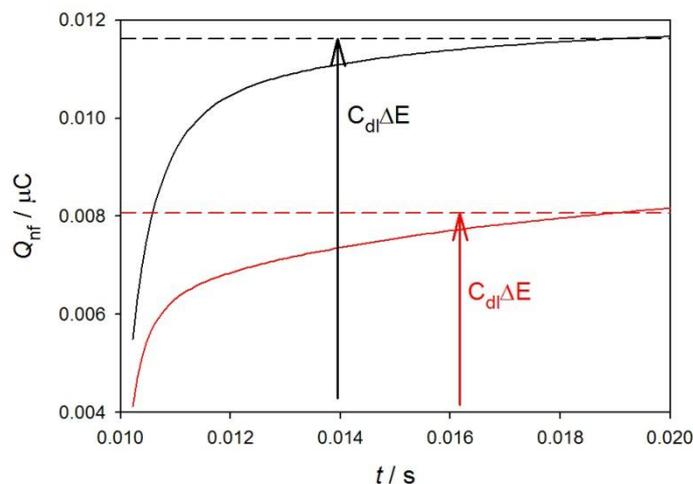


Figura V.25: Respuestas $Q_{nf}-E-t$ (A) de una monocapa de TEMPO sobre electrodo de oro, correspondientes al segundo potencial de una serie de cinco potenciales aplicados tal y como se especifica en la Figura V.24.B. Las líneas negras y rojas se corresponden con los medios EtOH / LiClO₄ 0.1 M y PC / LiClO₄ 0.1 M, respectivamente. Las líneas a trazos son la capacitancia de doble capa para este pulso de potencial, calculada como el promedio de la carga de los dos últimos milisegundos.

Combinando estos valores con la capacitancia de doble capa calculada de las mesetas de carga (véase la Figura V.25), es posible deducir el valor de la resistencia no compensada para cada medio y electrodo, valores que se muestran en la Tabla V.2.

Tabla V.2: Valores de resistencia no compensada (en Ohmios) obtenidos de las pendientes de las curvas $\ln(I_{nf})-t$ y mesetas de carga de las curvas $Q_{nf}-t$ para los medios EtOH y PC. El electrolito de ambos medios es LiClO₄ 0.1 M.

Electrodo	R_u / Ω	
	EtOH	PC
Au	555 ± 30	470 ± 50
Pt	480 ± 40	525 ± 60

CAPÍTULO VI - OTROS ESQUEMAS

1. INTRODUCCIÓN

En este último capítulo se va a analizar el comportamiento electroquímico de un proceso de transferencia de carga acoplado a un proceso en disolución dando lugar al llamado mecanismo catalítico (EC'). Este tipo de procesos es de gran relevancia en un gran número de procesos químicos y bioquímicos como, por ejemplo, procesos electroquímicos enzimáticos o reacciones relacionadas con la generación y almacenamiento de energía eléctrica, entre otras [14,51,52]. Para lograr que estos procesos tengan lugar con un coste energético mínimo es muy frecuente la utilización de electrocatalizadores, que pueden ser de naturaleza molecular o bien de diferentes materiales [122,123]. En el primer caso, la electrocatálisis se basa en la utilización de especies moleculares o de biomoléculas que son electroquímicamente activadas, las cuales presentan diferentes “sitios” activos capaces de oxidar o reducir un determinado analito a través de procesos de transferencia de carga en diferentes etapas. La inmovilización de estos electrocatalizadores sobre una superficie conductora presenta numerosas ventajas, pero es importante resaltar que la forma en la que éstas se encuentran confinadas en la interfase va a influir en su actividad, selectividad y estabilidad. Un caso de especial interés es el de los llamados catalizadores “bidireccionales”, esto es, aquellos capaces de catalizar una reacción en ambos sentidos [124].

Hasta la fecha, han sido escasos los intentos de desarrollar una adecuada modelización de estos sistemas bidireccionales para poder cuantificar sus respuestas voltamétricas, y en la mayoría de los casos los estudios teóricos se han dedicado al caso de biomoléculas, las cuales tienen algunas peculiaridades específicas como es el caso de presentar dispersión cinética [125].

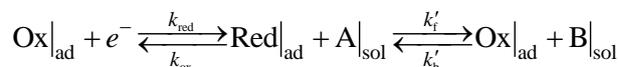
Como en el caso de los procesos de transferencia simples analizados en capítulos anteriores, el análisis de estas respuestas es complejo debido a la influencia de la cinética química de las reacciones en estudio, la posible presencia de efectos de transporte de masa para los analitos y la presencia de no idealidades en los electrocatalizadores inmovilizados. Como se ha comentado, estas no idealidades pueden tener diferentes orígenes como las mencionadas relativas a la presencia de dispersión cinética, típica de biomoléculas (esta surge debido al gran tamaño de las mismas además del hecho de que el confinamiento superficial de las mismas no se debe a interacciones covalentes, de gran intensidad, sino a interacciones de tipo no covalente, lo que les permite un cierto grado de movilidad). En el caso de especies de pequeño tamaño molecular unidas de forma covalente a la superficie del electrodo, la dispersión cinética aparece cuando la molécula electroactiva tiene posibilidades de movimiento, aunque sea restringido,

pero esto da lugar a la aparición de picos múltiples en la respuesta voltamétrica, no a un ensanchamiento de la señal. Si la molécula confinada está unida a la superficie por un espaciador rígido, o bien presenta un estado totalmente aleatorio, la dispersión cinética no debería ser muy relevante, mientras que las influencias debidas a interacciones intermoleculares sí lo serán. Es por ello que consideraremos el mecanismo catalítico en ausencia y presencia de interacciones intermoleculares, analizando las consecuencias de dicha presencia en las respuestas obtenidas.

Por simplicidad, se considerará el formalismo cinético de Butler-Volmer aunque, como se ha comentado en los capítulos anteriores, no es el más adecuado, por lo que consideraremos que los resultados obtenidos, especialmente los valores de los parámetros cinéticos tanto químicos como electroquímicos, así como los parámetros de interacción, tienen un carácter aproximado.

2. MODELO TEÓRICO

En este capítulo se analizará el siguiente esquema de reacción:



Esquema VI.1: Mecanismo catalítico bidireccional. Las especies con superíndice “ad” están inmovilizadas en la superficie del electrodo y aquellas con el superíndice “sol” se encuentran en disolución.

En el Esquema VI.1, $\text{Ox}|_{\text{ad}}$ and $\text{Red}|_{\text{ad}}$ se corresponden con el estado oxidado y reducido de un electrocatalizador molecular confinado en la superficie del electrodo, A y B son especies en disolución, k_{red} y k_{ox} son las constantes de transferencia de carga para los procesos de reducción y oxidación respectivamente, dados por el formalismo cinético, que en este capítulo será el de Butler- Volmer [9,108],

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{red}} &= k^0 e^{-\alpha\eta} \\ k_{\text{ox}} &= k_{\text{red}} e^{\eta} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.1})$$

siendo

$$\eta = \frac{F}{RT} (E - E^{0'}) \quad (\text{VI.2})$$

$E^{0'}$ es el potencial formal del par redox $\text{Ox}_{\text{ad}}/\text{Red}_{\text{ad}}$, y k^0 y α son la constante de transferencia de carga correspondiente a $E = E^{0'}$, y el coeficiente de transferencia de carga respectivamente.

k'_{f} y k'_{b} son las constantes de velocidad de segundo orden de la etapa química, para los procesos directo e inverso respectivamente. Se asumirá que la concentración de las especies A y B, o al menos sus valores en el plano donde tienen lugar las reacciones, son constantes durante la duración experimento (con valores c_{A}^* y c_{B}^* , respectivamente), de tal forma que las reacciones químicas puedan ser tratadas como un primer o pseudo-primer orden. Así, en estas condiciones se puede definir la siguiente relación entre ambas constantes de velocidad del proceso, que se corresponden con la inversa de la constante de equilibrio

$$K = \frac{k'_{\text{b}} c_{\text{B}}^*}{k'_{\text{f}} c_{\text{A}}^*} = \frac{k_{\text{b}}}{k_{\text{f}}} \quad (\text{VI.3})$$

siendo $k_{\text{f}} = k'_{\text{f}} c_{\text{A}}^*$ y $k_{\text{b}} = k'_{\text{b}} c_{\text{B}}^*$ las constantes de velocidad de pseudo-primer orden.

En el modelo que se desarrollará en este capítulo, se supondrá que el electrocatalizador molecular no se desorbe de la superficie del electrodo. Por tanto, la suma de los excesos superficiales de los estados reducido y oxidado de dicho electrocatalizador se supondrá constante e independiente del potencial. Se analizarán dos escenarios: condiciones ideales y la

presencia de interacciones intermoleculares. En el primer caso, se considera que todos los “sitios” superficiales sobre los que se localizan las especies reducida y oxidada son equivalentes, es decir, ocupan el mismo área, y están uniformemente solvatados, el potencial eléctrico es independiente del grado de extensión de la transferencia de carga y las interacciones entre especies adsorbidas son despreciables. En el segundo caso, se incorporará al tratamiento la influencia de las interacciones intermoleculares. Como resultado, la energía libre de reacción de los adsorbatos se ven afectadas por la presencia de los demás adsorbatos, siendo ésta proporcional al recubrimiento f [26].

A continuación se deducirá la respuesta corriente-potencial del Esquema VI.1 correspondiente a la aplicación de una serie arbitraria de potenciales constantes $E_1, E_2, \dots, E_m, \dots, E_p$ a una monocapa de electrocatalizador (siendo el tiempo durante el cual se aplica cada potencial t_m , de tal forma que $0 \leq t_m \leq \tau$). Esta perturbación de potencial es completamente general y puede ser adaptada a cualquier técnica multipotencial como son la Voltametría de Escalera, la Voltametría de Onda Cuadrada e incluso la Voltametría Cíclica [69,108].

En primer lugar se establece que, sea cual sea la perturbación de potencial aplicada, se mantiene la ley de conservación de la masa, la cual puede expresarse como:

$$f_{ox,m} + f_{red,m} = 1 \quad m = 1, 2, 3, \dots, p \quad (\text{VI.4})$$

donde $f_{i,m} = \Gamma_{i,m} / \Gamma_E$, y $\Gamma_{i,m}$ y Γ_E son los excesos superficiales relativos de las especies i en para el m -ésimo potencial aplicado, E_m , y el exceso total de las especies electroactivas en la superficie del electrodo ($\Gamma_E = \Gamma_{O,m} + \Gamma_{R,m}$), respectivamente.

2.1. AUSENCIA DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

La evolución temporal para las diferentes especies del Esquema VI.1 viene dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{df_{\text{red},m}}{dt} &= -\frac{df_{\text{ox},m}}{dt} = \\ &= k_{\text{red},m}f_{\text{ox},m} - k_{\text{ox},m}f_{\text{red},m} - k_f f_{\text{red},m} + k_b f_{\text{ox},m} \end{aligned} \quad m = 1, 2, 3, \dots, p \quad (\text{VI.5})$$

siendo el tiempo total,

$$t = \begin{cases} t_1 & \text{para } m = 1 \\ (m-1)\tau + t_m & \text{para } m > 1 \end{cases} \quad (\text{VI.6})$$

El subíndice “ m ” en las ecuaciones (VI.5)-(VI.6) hace referencia al m -ésimo potencial aplicado. La extensión de este tratamiento desde un proceso de transferencia de carga oxidativo a uno reductivo es inmediata, simplemente intercambiando $k_{\text{red},m}$ por $k_{\text{ox},m}$.

Teniendo en cuenta la relación (VI.4), la ecuación diferencial (VI.5) se simplifica a

$$\frac{df_{\text{red},m}}{dt_m} = k_m - k_{\Gamma,m}f_{\text{red},m} \quad (\text{VI.7})$$

siendo

$$k_m = k_{\text{red},m} + k_b \quad (\text{VI.8})$$

$$k_{\Gamma,m} = k_{\text{red},m} + k_{\text{ox},m} + k_f + k_b \quad (\text{VI.9})$$

Al inicio del experimento ($t=0$), está presente únicamente la especie reducida, de tal forma que las condiciones recubrimientos superficiales de ambas especies previas a la aplicación del primer potencial E_1 son:

$$\left. \begin{aligned} f_{\text{ox}}(0) &= 0 \\ f_{\text{red}}(0) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.10})$$

mientras que para cualquier potencial E_m , con $m > 1$ son:

$$f_{j,m}(t_m = 0) = f_{j,m-1}(t_{m-1} = \tau); \quad m = 2, 3, \dots, p \quad \text{y } j = \text{Ox, Red} \quad (\text{VI.11})$$

La corriente correspondiente al m -ésimo potencial es:

$$\begin{aligned} \frac{I_m}{Q_E} &= -k_{\text{red},m}f_{\text{ox},m} + k_{\text{ox},m}f_{\text{red},m} = \\ &= -\frac{df_{\text{red},m}}{dt_m} - k_f f_{\text{red},m} + k_b f_{\text{ox},m} \end{aligned} \quad (\text{VI.12})$$

con

$$Q_E = FST_E \quad (\text{VI.13})$$

y S es el área del electrodo.

La ecuación (VI.7), con condiciones de contorno (VI.10)-(VI.11), se puede resolver analíticamente. Así, se obtienen las siguientes soluciones explícitas para el recubrimiento de la especie reducida y para la corriente, siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [126],

$$f_{\text{red},m} = \frac{k_m}{k_{T,m}}(1-\theta_m) + \sum_{i=1}^{m-1} \frac{k_i}{k_{T,i}}(1-\theta_i) \prod_{h=i+1}^m \theta_h \quad (\text{VI.14})$$

$$\frac{I_m}{Q_E} = -k_{\text{red},m} + (k_{\text{red},m} + k_{\text{ox},m}) \frac{k_m}{k_{T,m}}(1-\theta_m) + (k_{\text{red},m} + k_{\text{ox},m}) \sum_{i=1}^{m-1} \frac{k_i}{k_{T,i}}(1-\theta_i) \prod_{h=1+i}^m \theta_h \quad (\text{VI.15})$$

con

$$\left. \begin{aligned} \theta_m &= e^{-(k_{T,m} \times t_m)} \\ \theta_{h < m} &= e^{-(k_{T,h} \times \tau)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.16})$$

2.1.1 CONDICIONES ESTACIONARIAS

En condiciones estacionarias, se cumple la condición $\theta_m (= e^{-(k_{T,m} t)}) \rightarrow 0$ [126]. Aplicando este límite a las ecuaciones (VI.14)-(VI.15) se obtienen las siguientes expresiones simplificadas

$$f_{\text{red},m}^{\text{ss}} = \frac{k_m}{k_{T,m}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{ox},m} + k_f}{k_{\text{red},m} + k_b}} \quad (\text{VI.17})$$

$$\frac{I_m^{\text{ss}}}{Q_E} = -k_f f_{\text{red},m}^{\text{ss}} + k_b (1 - f_{\text{red},m}^{\text{ss}}) = \frac{k_{\text{ox},m} k_b - k_{\text{red},m} k_f}{k_{T,m}} \quad (\text{VI.18})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (VI.1) y (VI.3), es posible reescribir la expresión de la corriente como:

$$\frac{I_m^{\text{ss}}}{Q_E} = \frac{k_{\text{red},m} k_f (K e^{\eta_m} - 1)}{k_{\text{red},m} (1 + e^{\eta_m}) + k_f (1 + K)} = \frac{k_f (K e^{\eta_m} - 1)}{1 + e^{\eta_m} + \frac{k_f}{k^0} (1 + K) e^{\alpha \eta_m}} \quad (\text{VI.19})$$

La ecuación (VI.19) coincide con la dada previamente en las referencias [127,128] para el caso de ausencia de dispersión cinética. A partir la ecuación (VI.19) es posible deducir algunos casos particulares:

- a) Límite de transferencia de carga reversible ($k^0 \gg (k_f + k_b)$)

$$\frac{I_{\text{rev},m}^{\text{ss}}}{Q_E} = k_f \frac{K e^{\eta_m} - 1}{1 + e^{\eta_m}} \quad (\text{VI.20})$$

La ecuación (VI.20) es formalmente idéntica a la obtenida para un proceso de transferencia de carga simple cuando las dos especies electroactivas están presentes en la disolución (véase [129]).

b) Límite de transferencia de carga completamente irreversible ($(k^0 \ll (k_f + k_b))$)

$$\frac{I_{\text{irrev},m}^{\text{ss}}}{Q_E} = k_{\text{red},m} \frac{Ke^{\eta_m} - 1}{1 + K} \quad (\text{VI.21})$$

c) Límite químico completamente irreversible.

Bajo estas condiciones, una de las constantes de velocidad químicas es mucho mayor que la otra, de tal forma que,

$$\frac{I_m^{\text{ss}}}{Q_E} = \begin{cases} \frac{-k_{\text{red},m}k_f}{k_{\text{red},m}(1 + e^{\eta_m}) + k_f} & k_b \ll k_f, K \rightarrow 0 \\ \frac{k_{\text{ox},m}k_b}{k_{\text{red},m}(1 + e^{\eta_m}) + k_b} & k_b \gg k_f, K \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{VI.22})$$

2.2. PRESENCIA DE INTERACCIONES INTERMOLECULARES

En este caso, la ecuación (VI.5) debe ser modificada dado que la relación corriente-potencial debe reflejar la influencia de las interacciones. En estas condiciones, y considerando el formalismo cinético de Butler-Volmer, si se tiene en cuenta la ecuación (II.40), se puede reescribir la ecuación (VI.5) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{df_{\text{red},m}}{dt} &= -\frac{df_{\text{ox},m}}{dt} = \\ &= k_{\text{red},m}^{\text{ap}} e^{-\theta_E S f_{\text{red},m}} \left(f_{\text{red},m} e^{\eta_{\text{ap},m}} e^{\theta_E G(1-f_{\text{red},m})} - f_{\text{ox},m} e^{\theta_E G(1-f_{\text{ox},m})} \right) - k_f f_{\text{red},m} + k_b f_{\text{ox},m} \end{aligned} \quad m = 1, 2, 3, \dots, p \quad (\text{VI.23})$$

donde $\theta_E = \Gamma_E / \Gamma_M = (\Gamma_{O,m} + \Gamma_{R,m}) / \Gamma_M$ (Γ_M es el exceso de saturación superficial) [26].

Además,

$$k_{\text{red},m}^{\text{ap}} = k_{\text{ap}}^{0'} e^{-\alpha \eta_{\text{ap},m}} \quad (\text{VI.24})$$

$$k_{\text{ap}}^{0'} = k^{0'} e^{2\theta_E(S-G-2a_{\text{OR}})} = k^{0'} e^{-2\theta_E a_{\text{OO}}} \quad (\text{VI.25})$$

$$\eta_{\text{ap},m} = \frac{F}{RT} (E_m - E_{\text{ap}}^{0'}) \quad (\text{VI.26})$$

$$E_{\text{ap}}^{0'} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \theta_E S \quad (\text{VI.27})$$

$$\left. \begin{aligned} G &= a_{\text{OO}} + a_{\text{RR}} - 2a_{\text{OR}} \\ S &= a_{\text{RR}} - a_{\text{OO}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.28})$$

En la expresión anterior, a_{OO} , a_{RR} y a_{OR} son los coeficientes de interacción de las parejas O-O, R-R, y O-R / R-O respectivamente (siendo a_{ij} positiva para interacciones atractivas y negativa para interacciones repulsivas, véase el capítulo II y la referencia [26]).

Al contrario que en el caso anterior, la ecuación (VI.23) no puede ser resuelta analíticamente, por lo que se deben emplear métodos numéricos (por ejemplo el método de Runge-Kutta 4º orden, véase [130]). En este sentido, no es posible deducir una expresión analítica para la respuesta corriente-potencial.

2.2.I CONDICIONES ESTACIONARIAS

Haciendo $df_{\text{Red},m}^{\text{ss}} / dt = 0$ en la ecuación (VI.23), se obtiene la siguiente expresión algebraica no explícita:

$$k_{\text{red},m}^{\text{ap}} e^{-\theta_E S f_{\text{red},m}^{\text{ss}}} \left(f_{\text{red},m}^{\text{ss}} e^{\eta_{\text{ap},m}} e^{\theta_E G (1 - f_{\text{red},m}^{\text{ss}})} - (1 - f_{\text{red},m}^{\text{ss}}) e^{\theta_E G f_{\text{red},m}^{\text{ss}}} \right) - k_f f_{\text{red},m}^{\text{ss}} + k_b (1 - f_{\text{red},m}^{\text{ss}}) = 0 \quad (\text{VI.29})$$

La ecuación (VI.29) no puede ser resuelta analíticamente, por lo que se deben emplear métodos numéricos (por ejemplo el método de la bisección, véase [130]). La corriente viene dada por:

$$\frac{I_m^{\text{ss}}}{Q_E} = -(k_f + k_b) f_{\text{red},m}^{\text{ss}} + k_b \quad (\text{VI.30})$$

donde el valor de $f_{\text{red},m}^{\text{ss}}$ se debe calcular para cada potencial utilizando la ecuación (VI.29). Como en el caso de ausencia de interacciones, se puede deducir fácilmente el siguiente caso límite:

a) Límite de transferencia de carga reversible ($k^0 \gg (k_f + k_b)$)

En estas condiciones, la relación entre el recubrimiento de la especie reducida y el potencial viene dado por una expresión similar a la ecuación de Nernst, con un término adicional relacionado con la presencia de interacciones [43],

$$\frac{F}{RT} (E_m - E_{\text{ap}}^{0'}) = \ln \left(\frac{1 - f_{\text{red},m}^{\text{ss}}}{f_{\text{red},m}^{\text{ss}}} \right) + \theta_E G (2 f_{\text{red},m}^{\text{ss}} - 1) \quad (\text{VI.31})$$

Por tanto, la respuesta corriente-potencial debe ser obtenida resolviendo la relación no explícita entre el potencial aplicado y el exceso superficial normalizado de la especie reducida (ecuaciones (VI.30)-(VI.31)).

Se ha presentado un tratamiento explícito aproximado para la respuesta corriente-potencial de un proceso de transferencia de carga simple en Voltametría Cíclica (véase la referencia [131]). A partir de dicho tratamiento, se puede obtener la siguiente expresión para el recubrimiento de especie reducida,

$$f_{\text{red},m}^{\text{ss}} = \frac{1}{1 + e^{\xi_m}} \quad (\text{VI.32})$$

con

$$\xi_m = \frac{F}{RT} (E_m - E_{\text{ap}}^{0'}) + \frac{2\theta_E G}{1 + e^{-\frac{F}{RT} (E_m - E_{\text{ap}}^{0'})}} - \theta_E G \quad (\text{VI.33})$$

La ecuación (VI.32) es válida para valores de $|\theta_E G| < 2$. Insertando la ecuación (VI.32) en la ecuación (VI.30) se obtiene,

$$\frac{I_{\text{rev},m}^{\text{ss}}}{Q_E} = k_f \frac{K e^{\xi_m} - 1}{1 + e^{\xi_m}} \quad (\text{VI.34})$$

La ecuación (VI.34) es idéntica a la ecuación (VI.20) simplemente reemplazando η_m por ξ_m , aunque se debe tener en cuenta que la primera expresión es aproximada, mientras que la segunda es la solución analítica del problema.

3. RESULTADOS

En esta sección se analizará la respuesta estacionaria al aplicar una perturbación potencial-tiempo correspondiente a la técnica Voltametría Cíclica (véase el capítulo V), lo que la convierte en la situación más interesante. Con el objetivo de analizar la respuesta voltamétrica, es conveniente reescribir la relación corriente-potencial en términos de las constantes de velocidad adimensionales. Por tanto, en estas condiciones la ecuación (VI.30) se transforma en

$$\Psi^{ss} = \frac{I_m^{ss}}{Q_E a} = -\Lambda f_{red,m}^{ss} + \frac{K\Lambda}{1+K} \quad (VI.35)$$

donde K viene dada por la ecuación (VI.3) y,

$$\Lambda = \kappa_f + \kappa_b = \frac{k_f}{a} + \frac{k_b}{a} \quad (VI.36)$$

$$a = \frac{Fv}{RT} \quad (VI.37)$$

siendo v la velocidad de barrido.

Para el caso correspondiente a la ausencia de interacciones, la ecuación (VI.35) se transforma en (véase la ecuación (VI.18)):

$$\Psi^{ss} = \frac{\Lambda(Ke^{\eta} - 1)}{1+K} \frac{\kappa_{red}}{\kappa_{red}(1+e^{\eta}) + \Lambda} \quad (VI.38)$$

con $\kappa_{red} = k_{red} / a$.

Cuando se consideran interacciones intermoleculares, el valor numérico de $f_{red,m}^{ss}$ se obtiene de (véase la ecuación (VI.29)),

$$\begin{aligned} \kappa_{red,m}^{ap} e^{-\theta_E S_{red,m}^{ss}} \left(f_{red,m}^{ss} e^{\eta_{ap,m}} e^{\theta_E G(1-f_{red,m}^{ss})} - (1-f_{red,m}^{ss}) e^{\theta_E G f_{red,m}^{ss}} \right) - \\ - \Lambda f_{red,m}^{ss} + \frac{K\Lambda}{1+K} = 0 \end{aligned} \quad (VI.39)$$

con $\kappa_{red,m}^{ap} = k_{red,m}^{ap} / a$. Una vez que se ha calculado $f_{red,m}^{ss}$ para un potencial dado, se utiliza su valor en la ecuación (VI.35).

3.1. RESULTADOS TEÓRICOS

La Figura VI.1 muestra las curvas estacionarias $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para $\Lambda = 1$, $K = 1$, $\theta_E S = 0$, y diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$ (incluyendo el caso $\theta_E G = 0$, ausencia de interacciones, líneas verdes). Estas

curvas han sido calculadas para tres valores de $\log(\kappa_{ap}^{0'})$, correspondientes a condiciones Nernstianas ($\log(\kappa_{ap}^{0'})=1$, A), cuasi-reversibles ($\log(\kappa_{ap}^{0'})=-0.25$, B), y completamente irreversibles ($\log(\kappa_{ap}^{0'})=-1$, C), siendo $\kappa_{ap}^{0'} = k_{ap}^{0'} / a$.

La forma de todas estas respuestas es de tipo sigmoidal o cuasi-sigmoidal, presentando dos mesetas de corriente, sea cual sea el grado de reversibilidad del proceso de transferencia de carga, cuyos valores son los siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{\text{lim,an}}^{\text{ss}} = \kappa_b = \frac{K\Lambda}{1+K}, \quad E \rightarrow \infty \\ \Psi_{\text{lim,cat}}^{\text{ss}} = -\kappa_f = -\frac{\Lambda}{1+K}, \quad E \rightarrow -\infty \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.40})$$

Estas respuestas también muestran un valor nulo de corriente en el potencial $E_{\Psi^{\text{ss}}} = E_{ap}^{0'}$.

La presencia de interacciones distorsiona la forma de la curva corriente-potencial de tal forma que una disminución de $\theta_E G$ (lo que en la práctica implica un cambio en la naturaleza de las interacciones intermoleculares, de atractivas a repulsivas), da lugar a una disminución en la pendiente de la curva $\Psi^{\text{ss}} = (E - E_{ap}^{0'})$ en la región de potencial entre los límites de corriente máxima anódica y catódica. Se analizarán los tres regímenes redox mostrados en la Figura VI.1 con más detalle más adelante.

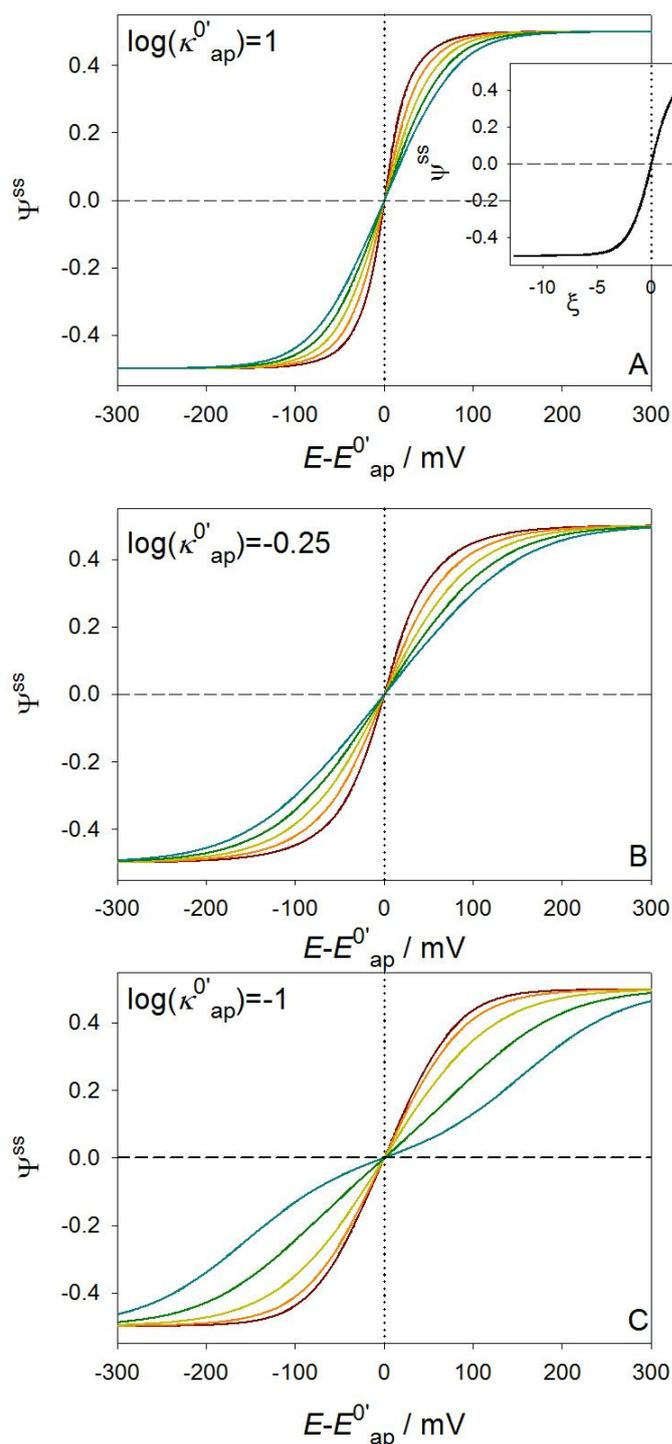


Figura VI.1: Curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas a partir de las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para $\Lambda = 1$, $K = 1$, $\theta_E S = 0$ y diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$: 1 (líneas granates), 0.5 (líneas naranjas), 0 (líneas amarillas, ausencia de interacciones), -0.5 (líneas verdes), -1 (líneas azules). $\alpha = 0.5$. Los valores de $\log(\kappa_{ap}^{0'})$ se muestran en las figuras. Figura interior en A: curvas $\Psi^{ss} - \xi$ calculadas con la ecuación (VI.34) para los diferentes valores de $\theta_E G$ considerados. $T = 298.15$ K.

En el caso de un proceso Nernstiano (Figura VI.1.A), únicamente el parámetro $\theta_E G$ modifica la forma de la curva corriente-potencial, ya que la influencia de $\theta_E S$ está restringida al potencial formal aparente (véase la ecuación (VI.27) y la referencia [129]). Un valor positivo de $\theta_E G$ (interacciones atractivas), da lugar a una transición mucho más abrupta, casi en forma de escalón, entre las corrientes límite (véase las líneas negras de la Figura VI.1.A), efecto éste tanto más pronunciado conforme $\theta_E G$ es más positivo (de hecho, en el límite de valores muy positivos de este parámetro, se predice una evolución de la respuesta en forma de la función escalón de Heaviside). Valores negativos de $\theta_E G$ (interacciones repulsivas) dan lugar a una disminución de la pendiente de la curva $\Psi^{ss} = (E - E_{ap}^{0'})$ en la región de potencial entre las mesetas. En la práctica, esto significa que para $\theta_E G < 0$, con el objetivo de alcanzar una velocidad de reacción dada (es decir, una corriente catalítica específica), se requiere un sobrepotencial mayor que el requerido para el caso ideal ($\theta_E G = 0$), mientras que se observa el comportamiento opuesto para ($\theta_E G > 0$) Se debe destacar que esto no es un efecto cinético, aunque sea análogo a lo observado para valores bajos de la constante de velocidad de la transferencia de carga. Además, se obtiene un resultado similar al correspondiente a valores negativos de $\theta_E G$ cuando existe dispersión termodinámica (es decir, dispersión en los valores del potencial formal aparente, véase el capítulo I y las referencias [34,125]). La presencia de dispersión termodinámica siempre da lugar a respuestas corriente-potencial más anchas, ya que la corriente se calcula como promedio de una distribución de potenciales formales. Sin embargo, es importante destacar que el caso correspondiente a valores positivos de $\theta_E G$ no se puede reproducir bajo la premisa de dispersión termodinámica.

El sobrepotencial adicional requerido para alcanzar una velocidad de reacción dada debido a la presencia de interacciones puede ser cuantificado en términos de del parámetro $\Delta E_{1/2}$, definido como

$$\Delta E_{1/2} = \left| E_{I_{lim,an}/2} - E_{I_{lim,cat}/2} \right| \quad (VI.41)$$

siendo $E_{I_{lim}/2}$ el potencial al que el valor de la corriente es la mitad del valor que toma en el límite anódico o catódico, dado por la ecuación (VI.40).

Teniendo en cuenta la expresión aproximada de la corriente estacionaria en condiciones Nernstianas cuando se consideran interacciones intermoleculares (véase las ecuaciones (VI.33)-(VI.34)), es posible obtener una expresión analítica para $\Delta E_{1/2}$ en términos del parámetro ξ (véase el Apéndice del presente capítulo),

$$\Delta\xi_{1/2} \cong \ln\left(\frac{(K+2)(2K+1)}{K}\right) \quad (\text{VI.42})$$

En ausencia de interacciones ($\theta_E G = \theta_E S = 0$), la condición $\xi = F(E - E^0) / R$ se mantiene y la ecuación (VI.42) es exacta.

La ecuación (VI.42) indica que el grado de distorsión de la curva corriente-potencial depende de $\theta_E G$ y de K . Para el caso de las curvas de la Figura VI.1.A, para $\theta_E G = 1$, $\Delta E_{1/2}$ es 33 mV, mientras que para $\theta_E G = -1$ es de 88 mV, siendo $\Delta E_{1/2} = 60$ mV para el caso ideal.

Si se representa la corriente correspondiente a condiciones Nernstianas (dada de forma aproximada por la ecuación (VI.34)), frente al parámetro ξ (que combina el potencial aplicado y el valor de $\theta_E G$, véase la ecuación (VI.33)), las curvas $\Psi^{ss} - \xi$ resultantes (mostradas en la figura interior de la Figura VI.1.A) lógicamente son independientes de la presencia de interacciones. De hecho, esta curva es análoga a la obtenida para un proceso simple de transferencia de carga cuando tanto el estado reducido como el oxidado de las especies confinadas están presentes inicialmente (véase [129]). Es posible reescribir la ecuación (VI.34) de la forma

$$\xi \cong \ln\left(\frac{\Psi^{ss} - \Psi_{\text{lim,cat}}^{ss}}{\Psi_{\text{lim,an}}^{ss} - \Psi^{ss}}\right) = \ln\left(\frac{\Psi^{ss} + \kappa_f}{\kappa_b - \Psi^{ss}}\right) \quad (\text{VI.43})$$

Por tanto, de acuerdo con la ecuación anterior, las curvas $\xi - \ln((\Psi^{ss} - \Psi_{\text{lim,cat}}^{ss}) / (\Psi_{\text{lim,an}}^{ss} - \Psi^{ss}))$ deben ser aproximadamente lineales con pendiente unidad.

La influencia de $\theta_E G$ en las curvas estacionarias $\Psi^{ss} - (E - E_{\text{ap}}^{0'})$ es incluso más pronunciada para procesos no-Nernstianos (Figura VI.1.B y Figura VI.1.C), ya que en estos casos se pueden identificar dos respuestas corriente-potencial separadas en las regiones de potencial anódica y catódica. En el caso de procesos redox completamente irreversibles, para valores negativos de $\theta_E G$ hay un desplazamiento notable entre las respuestas catódica y anódica. Los valores de $\Delta E_{1/2}$ se incrementan conforme el proceso redox es más irreversible, mostrando un efecto combinado de la disminución de la constante de velocidad del proceso y de $\theta_E G$. Por ejemplo, para $\theta_E G = -0.5$, $\Delta E_{1/2} = 133$ mV para un proceso cuasi-reversible y 206 mV para un proceso completamente irreversible.

En la Figura VI.2 se puede observar el efecto de la velocidad de la etapa química en la corriente estacionaria obtenida en condiciones Nernstianas (Figura VI.2.A) y cuasi-reversibles (Figura VI.2.B), para diferentes valores de Λ y $\theta_E G$. El incremento del valor de Λ da lugar a un incremento en las corrientes límites anódica y catódica, de acuerdo con la ecuación (VI.40).

En condiciones Nernstianas (Figura VI.2.A), el parámetro Λ no influye en la forma de las curvas corriente-potencial. Sin embargo, en condiciones cuasi-reversibles, el incremento de Λ da lugar a una mayor separación entre las ramas de corriente anódica y catódica de las curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ (véase la Figura VI.2.B), esto es, causa un incremento en la irreversibilidad global de la respuesta, que es más pronunciada para valores altos de Λ y más negativos de $\theta_E G$. Este comportamiento se puede explicar si se tiene en cuenta que el grado de reversibilidad “global” del proceso depende no solo de las constantes de velocidad electroquímicas, sino también de las constantes de velocidad de la etapa química a través de la constante de velocidad global $k_T = k_{red}^{ap} + k_{ox}^{ap} + k_f + k_b$ (véase la ecuación (VI.9)). Por tanto, una cinética química rápida hace el proceso más irreversible. Este efecto ha sido publicado anteriormente para procesos catalíticos no-Nernstianos en disolución (véase [132]). Nótese que, tal y como se observa en la Figura VI.1, cuando hay interacciones repulsivas ($\theta_E G < 0$), el incremento en el sobrepotencial requerido para una velocidad de reacción dada puede ser muy notable.

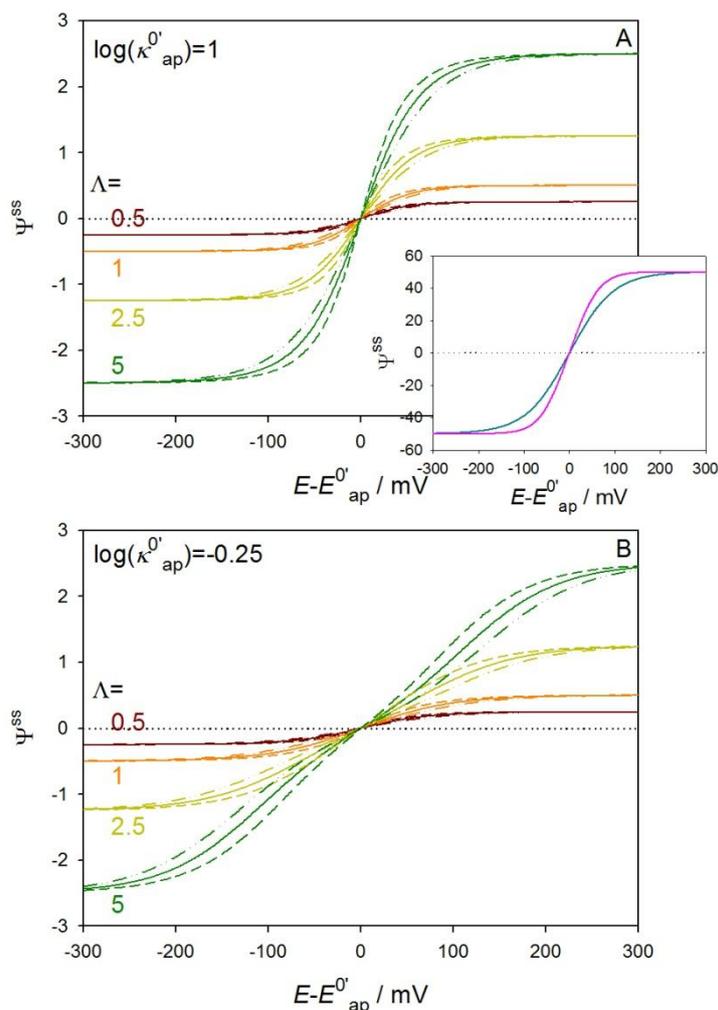


Figura VI.2: Curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para diferentes valores de Λ (indicados en las curvas), $K=1$, $\theta_E S=0$ y diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$: 0.5 (líneas a trazos), 0 (líneas sólidas, ausencia de interacciones) y -0.5 (líneas a trazos y puntos). $\alpha=0.5$. Los valores de $\log(\kappa_{ap}^{0'})$ se muestran en las figuras. Figura interior en A: curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas con la ecuación (VI.34) (línea rosa) y las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) (línea verde), para $\log(\kappa_{ap}^{0'}) = \log(\Lambda) = 2$, $\theta_E G = -0.5$, $\theta_E S = 0$, $K=1$ y $\alpha=0.5$. $T=298.15$ K.

Es importante destacar que lo que se ha denominado condiciones Nernstianas (Figura VI.2.A) implica que se mantenga la condición $\kappa_{ap}^{0'} \gg (\kappa_f + \kappa_b)$. Sin embargo, si las constantes redox y las constantes de la etapa química son del mismo orden de magnitud, esta condición no se puede aplicar (véase las ecuaciones (VI.20) ó (VI.34)), a pesar de que el valor de $\kappa_{ap}^{0'}$ sea lo suficientemente alto. Como ejemplo de esta situación, las curvas corriente-potencial de la figura interior de la Figura VI.2.A se corresponden con $\kappa_{ap}^{0'} = \Lambda = 100$, y se han calculado suponiendo condiciones Nernstianas (ecuación (VI.34), línea rosa), y en el caso general (ecuaciones (VI.35)

y (VI.39), línea verde). Por lo tanto, aunque el valor de $\kappa_{ap}^{0'}$ es muy alto, la gráfica Nernstiana no coincide con la obtenida utilizando el caso general, es decir, la respuesta catalítica global no se comporta como Nernstiana. Este hecho debe ser tenido en cuenta, ya que habitualmente se consideran muy buenos catalizadores los electrocatalizadores moleculares con constantes de velocidad grandes, pero su actividad catalítica puede llegar a desplazar la respuesta corriente-potencial lejos del límite Nernstiano.

En la Figura VI.3 se muestra la influencia de la inversa de la constante de equilibrio K en la respuesta estacionaria corriente-potencial para procesos de transferencia de carga Nernstianos y cuasi-reversibles, calculada usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para $\Lambda = 1$ y tres valores de $\theta_E G$ ($0, \pm 0.5$). Se incluyen los casos particulares correspondientes a una respuesta puramente anódica ($K \rightarrow \infty$) y puramente catódica ($K = 0$).

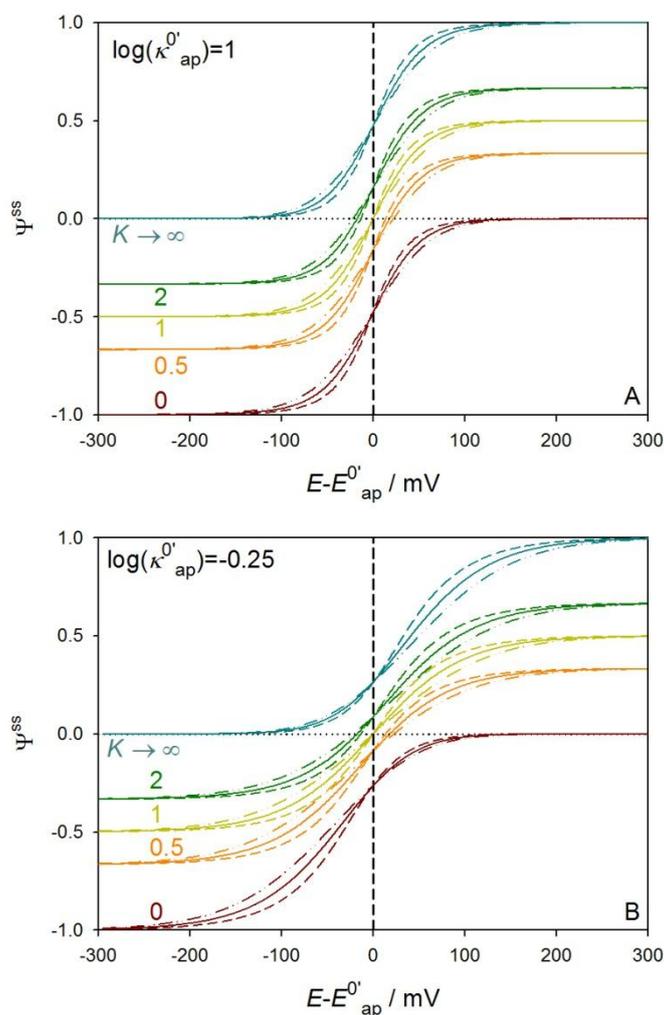


Figura VI.3: Curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para diferentes valores de K (indicados en las curvas), $\Lambda = 1$, $\theta_E S = 0$ y diferentes valores del parámetro de interacción $\theta_E G$: 0.5 (líneas a trazos), 0 (líneas sólidas, ausencia de interacciones) y -0.5 (líneas a trazos y puntos). $\alpha = 0.5$. Los valores de $\log(\kappa_{ap}^{0'})$ se muestran en las figuras. $T = 298.15$ K.

La constante de equilibrio (o su inversa) se puede obtener fácilmente de la ratio entre las corrientes límite anódica y catódica (véase la ecuación (VI.40)). El cambio en K genera un desplazamiento de la señal en el eje de corrientes. Por tanto, la disminución de K da lugar a una disminución de la corriente límite anódica y a un incremento (en valor absoluto) de la corriente límite catódica. La forma de la curva corriente-potencial no se ve afectada por K para procesos Nernstianos, mientras que en procesos cuasi-reversibles la disminución de K distorsiona la curva corriente-potencial (observándose que el potencial de inflexión de estas curvas se desplaza hacia valores más positivos).

Nótese también que el potencial de corriente nula viene dado, en el caso de un proceso Nernstiano, por (véase la ecuación (VI.34)),

$$\xi_{\Psi^{ss}=0} = \ln\left(\frac{1}{K}\right) \quad (\text{VI.44})$$

Si $\theta_E G$ es conocido, la aplicación de esta ecuación puede proporcionar una confirmación adicional del valor de K o del carácter Nernstiano de la respuesta catalítica.

Aunque la Figura VI.2 y la Figura VI.3 son muy útiles para entender la influencia de las constantes de velocidad químicas en la respuesta corriente-potencial estacionaria, son muy difíciles de reproducir en condiciones experimentales si los valores de Λ y K son desconocidos. Una aproximación experimental más directa es cambiar el valor de las concentraciones del seno de la disolución (o las concentraciones superficiales) de las especies A o B. Si, por ejemplo, c_B^* se mantiene constante y se cambia el valor de c_A^* (es decir, k_b es constante pero k_f cambia), esto afectará a los valores tanto de Λ como de K . Bajo estas condiciones, el límite de corriente anódico permanecerá inalterado, pero el límite catódico aumentará linealmente con c_A^* . En la Figura VI.4 se puede observar este comportamiento, con curvas obtenidas a partir de las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para un valor $\theta_E G = -0.5$, empleado dos valores de $\log(\bar{k}_{ap}^{0'})$ correspondientes a un proceso Nernstiano (A) y cuasi-reversible (B), y diferentes valores de k_f para un valor dado de k_b . El incremento de la corriente límite catódica da lugar a un desplazamiento del potencial de corriente nula hacia valores más positivos dado que disminuye K (véase la ecuación (VI.44)), junto con un incremento de la irreversibilidad global de la respuesta voltamétrica en el caso de las curvas corriente-potencial cuasi-reversibles (Figura VI.4.B).

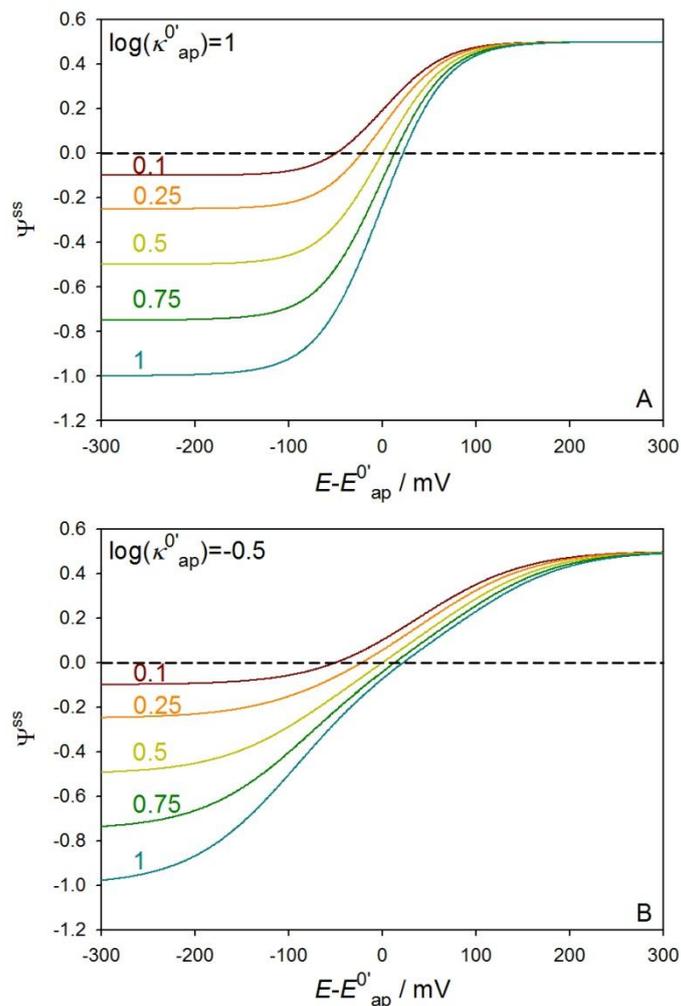


Figura VI.4: Curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para diferentes valores de Λ y K . $\theta_E S = 0$, $\theta_E G = -0.5$, $\alpha = 0.5$ y $\kappa_b = 0.5$. Los valores de $\log(\kappa_{ap}^{0'})$ y κ_f se muestran en las figuras. $T = 298.15$ K.

Hasta ahora, se ha considerado el valor $\theta_E S = 0$ en todos los casos. Como se ha mencionado anteriormente, este parámetro sólo afecta al potencial formal aparente en el caso de un proceso Nernstiano. Sin embargo, para una cinética de transferencia de carga lenta, la forma de la respuesta voltamétrica también se ve afectada al considerar valores no nulos de este parámetro de interacción. En la Figura VI.5 se puede ver un ejemplo de esta influencia, la respuesta voltamétrica correspondiente a un proceso cuasi-reversible, con $\log(\kappa_{ap}^{0'}) = -0.5$, $\Lambda = 1$, $K = 1$, $\theta_E G = -0.5$ y diferentes valores de $\theta_E S$. El cambio en este parámetro distorsiona la curva $\Psi^{ss} - E$, especialmente en la región catódica, mostrando un efecto opuesto al observado para $\theta_E G$ (compárese la Figura VI.1 y la Figura VI.5). Por tanto, para un proceso no-Nernstiano, la evaluación de la corriente es una tarea compleja y se recomienda disponer, en la medida de lo posible, de un conocimiento previo de los parámetros de interacción con el

objetivo de analizar la respuesta completa (por ejemplo, estudiando la respuesta electroquímica del electrocatalizador en la ausencia de los sustratos catalíticos A/B, véase a continuación).

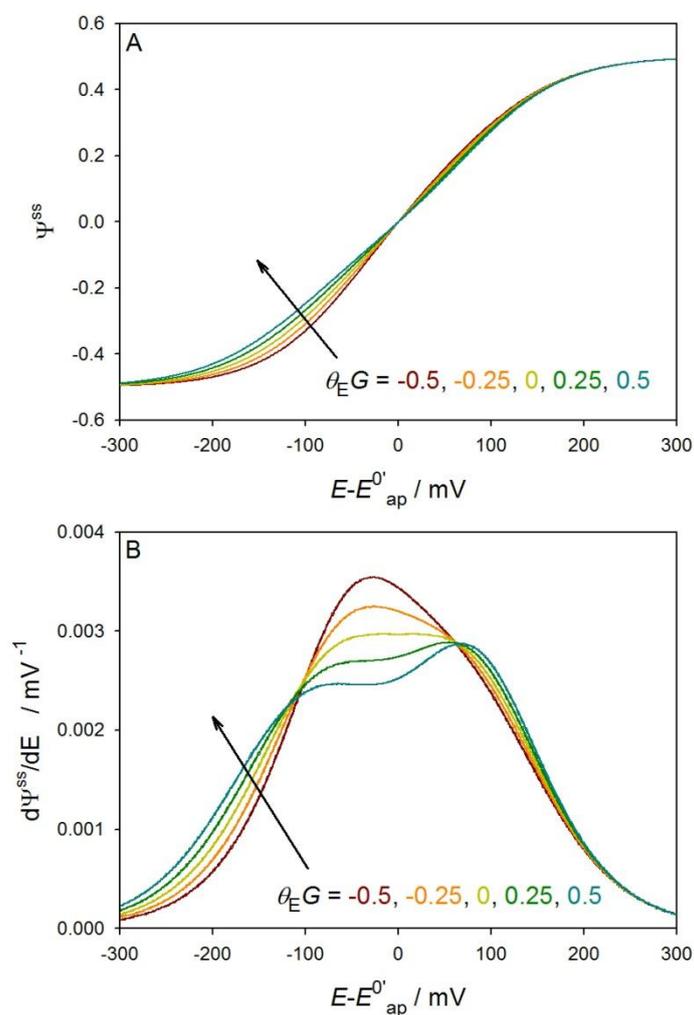
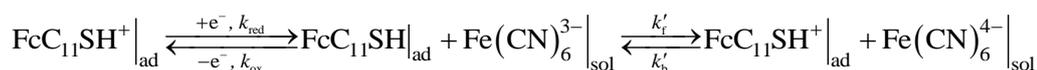


Figura VI.5: Curvas $\Psi^{ss} - (E - E_{ap}^{0'})$ (A) y $d\Psi^{ss} / dE - (E - E_{ap}^{0'})$ (B) calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) para diferentes valores de $\theta_E S$ (indicados en las figuras). $\theta_E G = -0.5$, $\alpha = 0.5$, $\log(\kappa_{ap}^{0'}) = -0.5$, $K = 1$ y $\Lambda = 1$. $T = 298.15 \text{ K}$.

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se ha aplicado la teoría desarrollada en este capítulo al análisis de la respuesta voltamétrica estacionaria de un sistema modelo: una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol ($\text{FcC}_{11}\text{SH}/\text{C}_{10}\text{SH}$) sobre un electrodo de oro policristalino en presencia de ferro y ferricianuro de potasio. El esquema catalítico correspondiente a este sistema es el siguiente:



Esquema VI.2: Mecanismo catalítico bidireccional para la especie $\text{FcC}_{11}/\text{SH}$ confinada superficialmente, en presencia de ferro y ferricianuro de potasio.

El Esquema VI.2 presenta una extensión de un caso previo correspondiente a monocapas binarias de ferrocenilhexanotiol/ 1-Hexanotiol con una etapa química irreversible (es decir, $k_b = 0$, presencia única de ferrocianuro en disolución) [126,133]. En este caso, se ha añadido tanto la especie oxidada como la reducida de tal forma que ambas reacciones catalíticas puedan tener lugar. Por tanto, cuando los grupos ferroceno de la monocapa electroactiva son oxidados a grupos ferrocinio a potenciales superiores al potencial formal del par ferroceno/ferrocinio, el grupo ferrocinio reacciona con los iones ferrocianuro en disolución, dando lugar a una onda catalítica anódica cuya constante de velocidad es k_b . Para valores de potencial por debajo del potencial formal del par ferroceno/ferrocinio, cuando el grupo ferroceno es estable, es el anión ferricianuro el que reacciona con este grupo, dando lugar a una onda catalítica catódica de constante de velocidad k_f .

La Figura VI.6 muestra las curvas experimentales $(I_{\text{CV}}/v) - E$ (de las cuales se ha eliminado el componente no faradaico) (A) y los valores de los potenciales de pico (B) correspondientes a una monocapa binaria $\text{FcC}_{11}\text{SH}/\text{C}_{10}\text{SH}$ en disolución acuosa NaClO_4 0.1 M, en ausencia de especies catalíticas. Estos voltagramas se han realizado a diferentes velocidades de barrido en el rango $0.05\text{-}400 \text{ V s}^{-1}$. En estas curvas se observan las características habituales de las respuestas CV de especies confinadas superficialmente. Por tanto, para valores de velocidad de barrido $v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$, se obtienen curvas Nernstianas prácticamente simétricas, con el potencial de pico coincidente con el potencial formal aparente, $E_{\text{CV}}^{\text{pico,an}} \cong E_{\text{CV}}^{\text{pico,cat}} = E_{\text{ap}}^0 = 0.288 \text{ V vs. SCE}$. La cantidad total de especie adsorbida se puede calcular en estas condiciones a partir de la integración de la curva $(I_{\text{CV}}/v) - E$, obteniéndose el valor $Q_E = 47.5 \text{ nC}$, que se corresponde con un exceso total $\Gamma_T = 1.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, siendo éste mucho menor que el correspondiente a una monocapa completa [31]. Un parámetro clave para saber la magnitud de las interacciones intermoleculares es la semianchura de pico (fwhm), tal y como se ha explicado

en los capítulos anteriores de esta tesis, el cual para este sistema es de alrededor de 115 mV, un valor mucho mayor que el previsto para un modelo ideal (90 mV). Aplicando la expresión del valor de la semianchura de pico para una respuesta Nernstiana deducida por Laviron [43] y comentada anteriormente en los capítulos IV y V de esta tesis, se obtiene un valor $\theta_E G = -0.45$, que indica un carácter global repulsivo de las interacciones intermoleculares en este sistema, situación habitual para niveles de bajo recubrimiento como en este caso (véase el capítulo IV y las referencias [26,107]). Debido a la magnitud del parámetro $\theta_E G$, la influencia de las interacciones intermoleculares en la respuesta electroquímica de esta monocapa no puede ser considerada como despreciable. En este sentido, el potencial formal obtenido de los potenciales de pico para valores bajos de la velocidad de barrido debe ser considerado como un potencial formal aparente, es decir, un valor fuertemente dependiente de las condiciones experimentales (electrolito, disolvente, recubrimiento) a través del valor de $\theta_E S$, véase la ecuación (II.29) y la referencia [107].

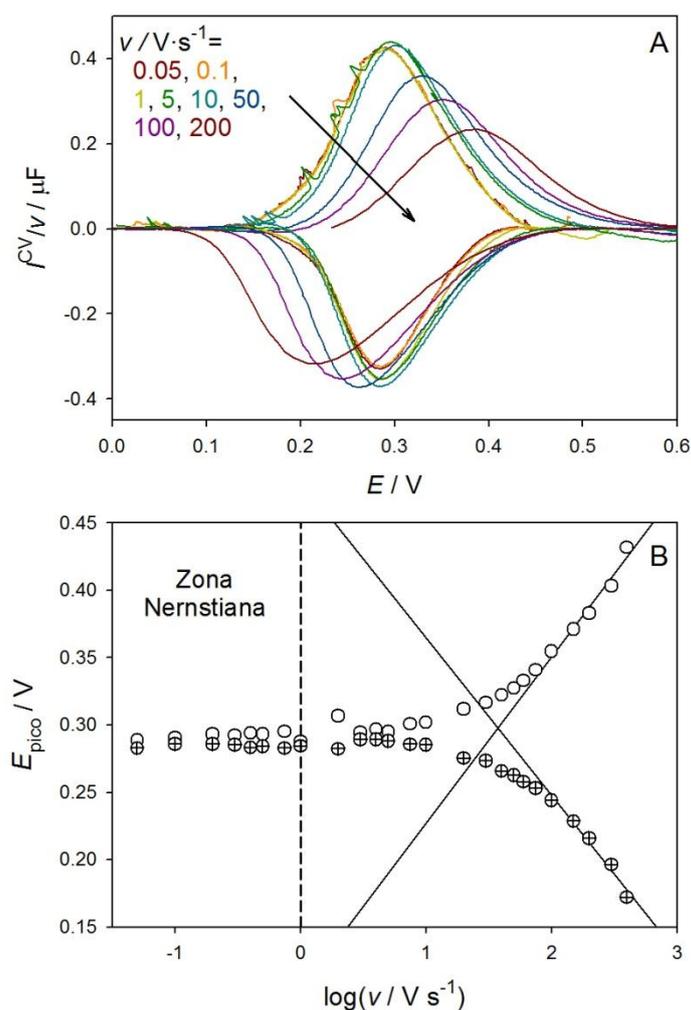


Figura VI.6: A) Curvas experimentales corregidas CV (I^{CV}/v)– E obtenidas para una monocapa binaria FcC11SH/C10SH sobre electrodo de oro en medio $H_2O/NaClO_4$ 0.1 M. Los valores de la velocidad de barrido (en V

s^{-1}) en las curvas. $T=298.15$ K. B). (Símbolos) Potenciales de pico experimentales obtenidos de las curvas experimentales de A.

Cuando la velocidad de barrido v aumenta, tanto la respuesta anódica como la catódica se desplazan a valores más positivos y más negativos respectivamente, como muestra la Figura VI.6.B. Para valores muy altos de v , se observa una evolución lineal de los potenciales de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido. Aunque aproximado, el procedimiento descrito por Laviron permite obtener valores de la constante de velocidad y del coeficiente de transferencia de carga, en base a las siguientes expresiones [68],

$$\begin{aligned} E_{p,a} &= E_{ap}^{0'} + \frac{RT \ln(10)}{(1-\alpha)F} \log\left(\frac{1-\alpha}{k_{ap}^{0'}}\right) = E_{ap}^{0'} + \frac{RT \ln(10)}{(1-\alpha)F} \log\left(\frac{1-\alpha}{k_{ap}^{0'}}\right) + \frac{RT \ln(10)}{(1-\alpha)F} \log\left(\frac{Fv}{RT}\right) \\ E_{p,c} &= E_{ap}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{\alpha F} \log\left(\frac{\alpha}{k_{ap}^{0'}}\right) = E_{ap}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{\alpha F} \log\left(\frac{\alpha}{k_{ap}^{0'}}\right) - \frac{RT \ln(10)}{\alpha F} \log\left(\frac{Fv}{RT}\right) \end{aligned} \quad (VI.45)$$

Nótese que, en la deducción de estas expresiones, no se ha tenido en cuenta la presencia de interacciones. Por tanto, los valores de los parámetros cinéticos deben ser considerados como estimaciones. Llevando a cabo una regresión lineal de los potenciales de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido para velocidades de barrido $v \geq 100$ $V s^{-1}$, se obtiene $k_{ap}^{0'} = 718$ s^{-1} , $\alpha = 0.48$ y $(1-\alpha) = 0.51$. El valor de la constante de velocidad redox está “contaminado” por los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ de acuerdo con la ecuación (II.41), un hecho no considerado en la ecuación (V.12), que lógicamente no permite obtener valores de estos parámetros. De hecho, se debe enfatizar que, de la misma forma que ocurre con el carácter aparente del potencial formal, el valor de $k_{ap}^{0'}$ depende de las condiciones particulares del experimento. Por tanto, este valor se debe tomar con precaución, debido al procedimiento empleado en su determinación y su dependencia con el medio. Si la influencia de las interacciones intermoleculares fuera despreciable en la respuesta, los valores del potencial formal y de la constante de velocidad redox deberían ser razonablemente independientes de la presencia del sustrato, hecho que no se cumple en este caso (ver más adelante).

Una vez que el proceso de transferencia de carga está completamente caracterizado con los valores de los parámetros cinéticos y de interacción arriba mencionados, se analizará la respuesta catalítica de acuerdo con el Esquema VI.2. La Figura VI.7.A muestra las curvas CV corriente-potencial sin procesar, obtenidas para una velocidad de barrido $v=0.1$ $V s^{-1}$, una concentración fija de ferrocianuro de potasio 1 mM, y diferentes cantidades de ferricianuro de potasio en el rango 0.1-2 mM. Se ha utilizado un agitador magnético moviéndose a una velocidad de rotación constante y localizado muy próximo a la superficie del electrodo, de tal forma que se garantice una concentración superficial de ferro y ferricianuro razonablemente

constante durante todo el experimento, por lo que se puede aplicar la consideración de cinética de pseudo-primer orden.

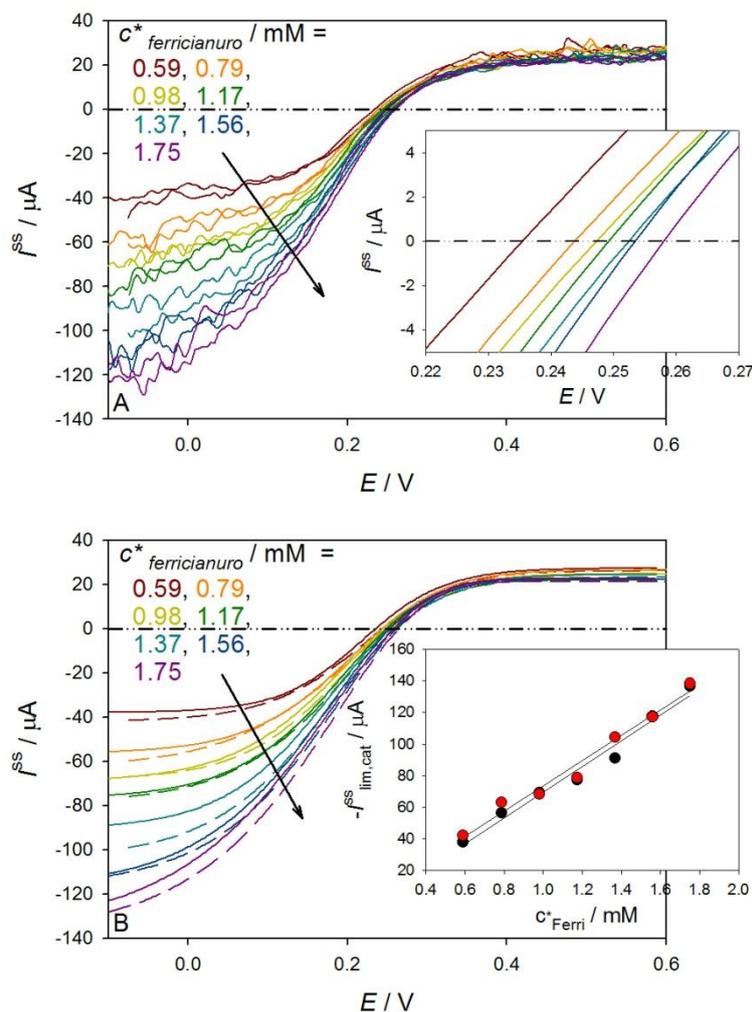


Figura VI.7: A) Curvas CV sin procesar, obtenidas para una monocapa binaria FeC11SH/C10SH sobre electrodo de oro en medio $\text{H}_2\text{O}/\text{NaClO}_4$ 0.1 M en presencia de ferro y ferricianuro de potasio. $c_{\text{ferricianuro}}^* = 1.0$ mM. Valores de la concentración de ferricianuro en la figura. B) Curvas experimentales CV suavizadas, obtenidas de los datos de las curvas en la figura A. Las líneas sólidas se corresponden con los barridos directos (anódicos) y las líneas a trazos con los inversos (catódicos). $T=298.15$ K. Figuras interiores: A) Detalle de las curvas corriente-potencial de la figura A que muestra el potencial de corriente nula para cada concentración de ferricianuro. B) Variación de la corriente límite catódica con la concentración de ferricianuro para los barridos directo (puntos negros) e inverso (puntos rojos).

La respuesta voltamétrica obtenida muestra un comportamiento estacionario típico, con una corriente de forma sigmoïdal que alcanza valores prácticamente constantes para potenciales por debajo de 0 V y por encima de 0.4 V. Estos valores de corriente se corresponden con las corrientes límite catódica y anódica dadas por la ecuación (VI.40). Nótese que la corriente en estas regiones no es totalmente constante, mostrando pequeñas oscilaciones debido al efecto convectivo de la rotación del agitador magnético. Se ha realizado una regresión no lineal de las respuestas experimentales, mostrándose los parámetros correspondientes a los mejores ajustes

en la Figura VI.7.B (las líneas continuas se corresponden con los barridos directos o anódicos y las líneas a trazos con los barridos inversos o catódicos). Como se puede observar en ambas figuras, el efecto del incremento de la concentración de anión ferricianuro es análogo al mostrado en la Figura VI.4 (incremento de $I_{CV}^{lim,cat}$ y desplazamiento del potencial de corriente nula hacia valores más positivos conforme aumenta la concentración $c_{ferricianuro}^*$, véase la figura interior de Figura VI.7.A). La constante de velocidad adimensional del par superficial ferroceno/ferrocinio en ausencia de sustrato es $\kappa_{ap}^{0'} = (k_{ap}^{0'} / a) = 184$, un valor que se corresponde con un proceso de transferencia de carga Nernstiano [68,69]. Sin embargo, como se discutirá más adelante, la respuesta catalítica no puede ser considerada como reversible.

Respecto al valor de k_b , dado que la concentración del ion ferrocianuro se ha mantenido constante, las corrientes límite anódicas se mantienen aproximadamente constantes. Tenido en cuenta los valores dados en la Tabla VI.1, se obtiene $k_b = (512 \pm 44) s^{-1}$, valor éste que da lugar a una constante de velocidad de segundo orden $k_b' = (5.2 \pm 0.4) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$.

Tabla VI.1: Valores de las corrientes límite anódica y catódica, constantes de velocidad κ_f y κ_b , y $\Delta E_{1/2}$ obtenidos a partir de las curvas mostradas en la Figura VI.7.

$c_{Ferrocianuro}^* /$ mM	$I_{CV}^{lim,an} /$ μA	κ_b	$c_{Ferrocianuro}^* /$ mM	$ I_{CV}^{lim,cat} /$ μA	κ_f	K	$\Delta E_{1/2} /$ mV
1.0	27.3	147.8	0.59	37.9	205.3	0.72	113
	26.5	143.3	0.79	56.5	305.7	0.47	136
	24.8	134.7	0.98	69.3	375.1	0.36	149
	21.9	118.4	1.17	77.1	417.3	0.28	138
	24.5	132.3	1.37	90.9	491.9	0.27	154
	22.4	121.1	1.56	117.7	636.6	0.19	163
	22.5	121.6	1.75	136,5	738.4	0.16	180

En el caso de la constante de velocidad catódica, k_f , se verifica una dependencia lineal del límite de corriente catódico con la concentración del ion ferricianuro (véase la figura interna en la Figura VI.7.B), dando lugar a los valores de k_f mostrados en la Tabla VI.1 y a una constante de velocidad de segundo orden $k_f' = 1.71 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$. Los valores de K están en el rango 0.2-0.8 (véase la Tabla VI.1). Nótese que la ratio entre las constantes de velocidad catalíticas de segundo orden es $k_b' / k_f' = 0.30$, esto es, hay una clara preferencia catalítica por la conversión catódica en estas condiciones.

Es interesante resaltar que las constantes de velocidad de la etapa química son muy altas (con $\kappa_b = 131$ y κ_f en el rango 200-750), siendo del mismo orden de magnitud que la constante de transferencia de carga aparente redox en la ausencia de sustrato ($\kappa_{ap}^{0'} = 184$). En estas condiciones, la suposición de un proceso catalítico Nernstiano no se cumple, y la ecuación

(VI.34) no debería ser usada para el análisis de las respuestas corriente-potencial, tal y como se ha discutido en la figura interior de la Figura VI.2. La región de potencial en la que la corriente evoluciona del valor límite catódico al valor límite anódico es muy amplia, lo que indica un comportamiento cuasi-reversible de la respuesta. Hay diversos datos experimentales que apoyan esta conclusión. Por ejemplo, los valores de $\Delta E_{1/2}$ obtenidos de las respuestas experimentales están en el rango 110-180 mV (véase la Tabla VI.1), por lo que son claramente mayores que los obtenidos en condiciones reversibles usando la ecuación (VI.42). Respecto al potencial de corriente nula, los valores experimentales se localizan a potenciales menores que los predichos por la ecuación (VI.44).

Hay otro resultado experimental interesante en las curvas de la Figura VI.7: la respuesta catalítica corriente-potencial está desplazada hacia potenciales menos positivos cuando se compara con aquellos correspondientes a la electrocatálisis molecular en ausencia de sustrato mostrada en la Figura VI.6. Este desplazamiento de la señal no está relacionado con el denominado “desplazamiento cinético” definido por Fourmond et al en la referencia [124], y que se basa en la definición del carácter aparente del potencial formal de una transferencia de carga electrocatalítica de dos electrones debido a la presencia de etapas químicas. Este desplazamiento de la respuesta voltamétrica se justifica en base al cambio de valor de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ con respecto a sus valores en ausencia de ferro y ferricianuro. Estos cambios son el resultado de la presencia de dos nuevas especies altamente cargadas en la disolución electrolítica que afectan al entorno energético de la interfase monocapa/disolución. En el capítulo IV, se ha propuesto una relación entre los valores de los parámetros de interacción $\theta_E G$ y $\theta_E S$ y los parámetros electrostáticos (como la constante de equilibrio de la formación del par iónico, las permitividades dieléctricas y la anchura de las capas de Stern y Helmholtz (véase la sección 3.1.IV del capítulo IV y las ecuaciones (28) y (29) de la referencia [107])). De estas relaciones se puede concluir que la presencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ afectará, tanto al proceso de formación del par iónico, como a la estructura de la doble capa. Como resultado, $\theta_E G$ y $\theta_E S$ serán diferentes a los valores de estos parámetros en ausencia de sustrato, y estos cambios afectarán al valor del potencial formal aparente $E_{\text{ap}}^{0'}$ (ecuación (II.29)) y a la constante de velocidad redox aparente $k_{\text{ap}}^{0'}$ (ecuación (II.41)).

En la Figura VI.8 se muestra el ajuste teórico (símbolos) de la respuesta corriente-potencial correspondiente al barrido directo (anódico, líneas continuas en la Figura VI.7.B) para las diferentes concentraciones de ferricianuro analizadas, por medio de las ecuaciones (VI.35) y (VI.39). Observando estos resultados preliminares, se pueden identificar algunas tendencias. En primer lugar, el incremento de la concentración de ferricianuro, $c_{\text{ferricianuro}}^*$ parece dar lugar a

valores más negativos de θ_{EG} y menos positivos de θ_{ES} (θ_{EG} cambia de -0.5 a -0.6 y θ_{ES} de 0.9 a 0.8). La variación de estos parámetros da lugar a una disminución de la reversibilidad global de la respuesta catalítica a través de la disminución del valor de la constante de transferencia de carga aparente del proceso (disminución de un 9% en $\log(k_{ap}^{0'})$) y del potencial formal aparente (disminución de 66 mV en $E_{ap}^{0'}$). Sin embargo, los valores de los parámetros redox y de interacción calculados deben ser considerados como tentativos, debido al gran número de variables desconocidas que deben ser obtenidas para realizar el ajuste de la señal.

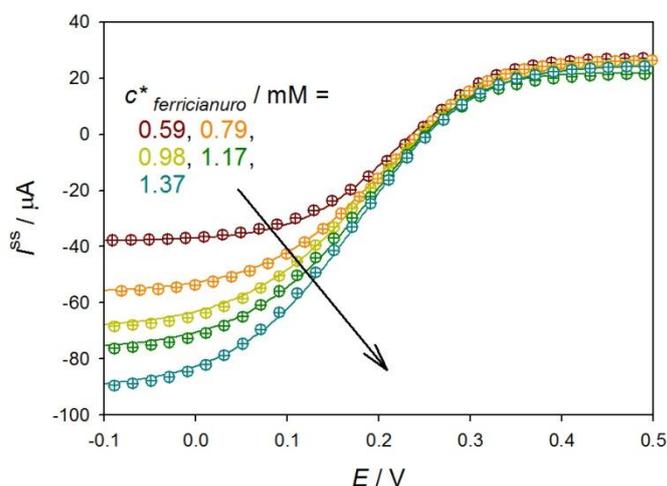


Figura VI.8: (Líneas) Curvas experimentales CV suavizadas, obtenidas para una monocapa binaria FcC11SH/C10SH sobre electrodo de oro en medio $H_2O/NaClO_4$ 0.1 M en presencia de ferro y ferricianuro de potasio. $C_{ferricianuro}^* = 1.0$ mM. Valores de la concentración de ferricianuro en la figura. $T=298.15$ K. (Símbolos) Curvas CV teóricas calculadas usando las ecuaciones (VI.35) y (VI.39) con los siguientes parámetros: (granate), $\theta_{EG} = -0.5$, $\theta_{ES} = 0.9$, $\log(k_{ap}^{0'}) = 2.65$ y $E_{ap}^{0'} = 0.230$ V; (naranja) $\theta_{EG} = -0.55$, $\theta_{ES} = 0.9$, $\log(k_{ap}^{0'}) = 2.60$ y $E_{ap}^{0'} = 0.220$ V; (amarillo, verde y azul) $\theta_{EG} = -0.6$, $\theta_{ES} = 0.8$, $\log(k_{ap}^{0'}) = 2.60$ y $E_{ap}^{0'} = 0.212$ V. $\alpha = 0.51$ en todos los casos.

Si no se considera la presencia de interacciones intermoleculares, los valores de la constante de transferencia de carga redox y del potencial formal no serían aparentes, tal y como se ha establecido anteriormente (véase por ejemplo [26,42]). Por lo tanto, sus valores no deberían depender de las condiciones experimentales, y en consecuencia, éstos deberían coincidir con los obtenidos en las respuestas experimentales de la Figura VI.7. Sin embargo, si se intenta ajustar las respuestas experimentales utilizando la ecuación (VI.38), los valores requeridos para el potencial formal, la constante de transferencia de carga redox y el coeficiente de transferencia de carga no son auto-consistentes. Por ejemplo, se necesita una disminución del 23% en el valor de $\log(k_{ap}^{0'})$, y el coeficiente de transferencia de carga cambia de 0.4 a 0.6. Por tanto, aunque es posible lograr un ajuste aproximado de las respuestas experimentales en estas

condiciones, si no se tienen en cuenta las interacciones intermoleculares se obtendrán valores de los parámetros redox para el proceso electrocatalítico poco realistas.

Como conclusión, se debe tener en cuenta que las constantes cinéticas de la etapa química de la electrocatalisis molecular de especies confinadas en la superficie del electrodo (y por tanto, su ratio y a la preferencia catalítica del proceso), pueden ser determinados fácilmente usando las corrientes límite del proceso correspondientes a grandes sobrepotenciales para los que la naturaleza redox de la respuesta no es relevante. Sin embargo, la respuesta catalítica muestra una gran sensibilidad a las condiciones particulares del experimento (especialmente cuando la influencia de las interacciones intermoleculares no puede despreciarse), por lo que el conocimiento de cada uno de los diferentes parámetros que afectan a la corriente es una tarea compleja. Es por ello necesario desarrollar un procedimiento alternativo preciso para la estimación de los diferentes parámetros redox, catalíticos y de interacción utilizando el análisis directo de la respuesta experimental, con el objetivo de tener una mejor comprensión de la respuesta catalítica. Como primer paso, se requiere un conocimiento detallado del comportamiento electroquímico de la especie confinada en ausencia de sustrato, con el objetivo de determinar la presencia o ausencia de interacciones moleculares, ya que éstas tienen una influencia significativa en la respuesta. Además, también este proceso también permite estimar valores de la constante de transferencia de carga redox aparente, así como del potencial formal aparente y del parámetro de interacción $\theta_E G$. Cuando el sustrato de la reacción química es una especie cargada, su presencia en la disolución electrolítica probablemente afectará a los valores calculados en el paso previo, ya que modifica el entorno electrostático en la interfase monocapa/disolución, y por tanto modifica los valores $\theta_E G$, $\theta_E S$, $E_{ap}^{0'}$ y $k_{ap}^{0'}$. Si el sustrato de la etapa química es una especie no cargada, su influencia en estos parámetros será probablemente pequeña.

4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha desarrollado un modelo para el análisis de la respuesta de una electrocatálisis molecular bidireccional en presencia de interacciones intermoleculares, las cuales son muy habituales en sistemas electroactivos confinados, aunque su influencia en la respuesta voltamétrica ha sido habitualmente subestimada. Sin embargo, esta influencia puede ser notable y su inclusión es necesaria para desarrollar un marco teórico adecuado. El análisis de la respuesta estacionaria revela que el grado de reversibilidad global de la respuesta depende, no solo de la constante de velocidad redox, sino también de las constantes de velocidad de la etapa química, así como de la naturaleza atractiva o repulsiva de las interacciones. Por ejemplo, se ha obtenido que, para el sistema experimental analizado, aunque la constante de transferencia redox es suficientemente grande para poder ser considerado un proceso Nernstiano, la señal catalítica no se puede tratar de esta forma ya que las constantes de velocidad redox y las de la etapa química son del mismo orden de magnitud, de tal forma que no se pueden utilizar expresiones simplificadas en este caso. Este hecho debe ser considerado como una advertencia acerca del uso de modelos sobre-simplificados para las reacciones electrocatalíticas (como, por ejemplo, aquellos basados en que el proceso de transferencia de carga sea considerado Nernstiano sin importar el valor de las constantes de velocidad de la etapa química), lo que puede dar lugar a valores no realistas de los parámetros redox. Cuando la influencia de las interacciones intermoleculares no es despreciable, realizar un análisis completo y adecuado de la respuesta catalítica se convierte en una tarea compleja. Es necesario un protocolo para el análisis de la respuesta CV que incluya, tanto los aspectos cinéticos como los relacionados con la presencia de interacciones, y que permita desarrollar un método preciso para la determinación de los diferentes parámetros. La funcionalidad efectiva de los electrocatalizadores moleculares confinados superficialmente, parece estar fuertemente afectado por el entorno, especialmente en el caso de sustratos cargados, y cuando las interacciones intermoleculares tienen un carácter repulsivo. Este hecho dificulta el alcanzar un criterio claro para la clasificación de compuestos de una familia de electrocatalizadores moleculares en base a la eficiencia de la conversión de un sustrato determinado.

5. APÉNDICE

5.1. DEDUCCIÓN DE LA EXPRESIÓN ANALÍTICA DE LA ANCHURA DE LA REGIÓN ENTRE CORRIENTES LÍMITE

La expresión de $\Delta\xi_{1/2}$ puede ser obtenida fácilmente teniendo en cuenta que, cuando la influencia de las interacciones intermoleculares no es despreciable, la ecuación (VI.41) se puede escribir de la siguiente forma para un mecanismo catalítico con una transferencia de carga reversible (véase también la ecuación (VI.33)):

$$\Delta\xi_{1/2} = \left| \xi_{I_{\text{lim.an}}/2} - \xi_{I_{\text{lim.cat}}/2} \right| = \left| \xi_1 - \xi_2 \right| \quad (\text{VI.46})$$

siendo ξ_1 y ξ_2 los valores de ξ para $\Psi^{\text{ss}} = \kappa_b / 2$ y $\Psi^{\text{ss}} = -\kappa_f / 2$, respectivamente (véase la Figura VI.9 y la ecuación (VI.40)).

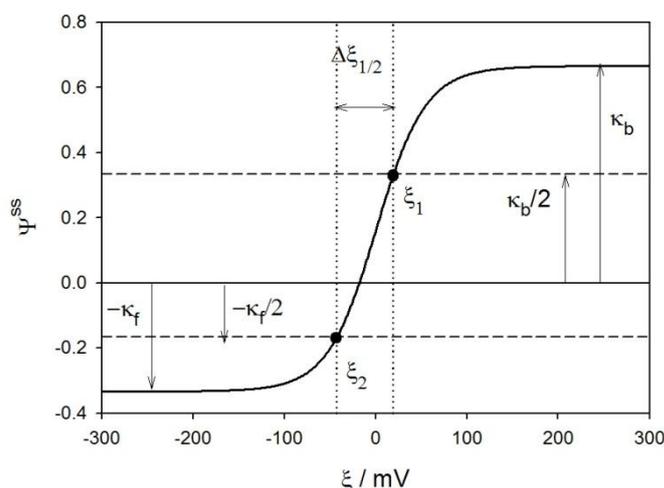


Figura VI.9: Curva $\Psi^{\text{ss}} - \xi$ correspondiente a un proceso catalítico bidireccional con un proceso de transferencia de carga reversible.

El valor de ξ_1 se puede obtener de la ecuación (VI.34) para la corriente estacionaria correspondiente a un valor $\kappa_b / 2$,

$$\Psi^{\text{ss}}(\xi_1) = \kappa_f \frac{Ke^{\xi_1} - 1}{1 + e^{\xi_1}} = \frac{\kappa_b}{2} \quad (\text{VI.47})$$

Teniendo en cuenta la ecuación (VI.3), se obtiene la siguiente expresión

$$\xi_1 = \ln\left(\frac{K+2}{K}\right) \quad (\text{VI.48})$$

El valor de ξ_2 se obtiene de forma similar igualando la ecuación (VI.34) a $-\kappa_f / 2$,

$$\Psi^{\text{ss}}(\xi_2) = \kappa_f \frac{Ke^{\xi_2} - 1}{1 + e^{\xi_2}} = -\frac{\kappa_f}{2} \quad (\text{VI.49})$$

Operando en la ecuación (VI.49) se obtiene,

$$\xi_2 = \ln\left(\frac{1}{2K + 1}\right) \quad (\text{VI.50})$$

Finalmente, insertando las ecuaciones (VI.48) y (VI.50) en (VI.46) se puede deducir lo siguiente

$$\Delta\xi_{1/2} = |\xi_1 - \xi_2| = \ln\left(\frac{(K + 2)(2K + 1)}{K}\right) \quad (\text{VI.51})$$

Cuando la influencia de las interacciones intermoleculares es despreciable (es decir, $\theta_E G = \theta_E S = 0$), la condición $\Delta\xi_{1/2} = \Delta\eta_{1/2}$ se cumple y la ecuación (VI.51) es exacta.

CAPÍTULO VII - EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS Y PRODUCTOS QUÍMICOS

Se utilizan los siguientes reactivos: Etanol, (Merck), 4-Isotiocianato-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (radical libre) (SCN-TEMPO) (TCI), Propileno Carbonato (PC), Perclorato de litio (LiClO_4), 11-(Ferrocenil)-undecanotiol (FcC11SH), 1-decanotiol (C10SH), y perclorato de tetrabutilamonio (Sigma-Aldrich), son de calidad “*reagent grade*” y fueron utilizados sin posterior purificación o tratamiento..

2. ELECTROQUÍMICA

La aplicación de las técnicas Cronoamperometría multipulso (CA) y Voltametría cíclica (CV) se hizo utilizando un potenciostato-galvanostato bajo control por ordenador construido por el servicio de instrumentación de la Universidad de Murcia.

En el caso de la técnica CV, la perturbación de potencial se ha generado mediante la utilización de un “generador de funciones” que permite la aplicación de esta perturbación en forma analógica, de tal forma que se genera una verdadera curva potencial-tiempo de barrido de potencial en los experimentos. La corrección de línea base de las curvas CV se ha llevado a cabo ajustando los valores de corriente obtenidos fuera de la zona faradaica con un polinomio de tercer grado, y restando este ajuste a la señal original, por medio de las rutinas de “*Transforms*” de SigmaPlot 10.0 para Windows.

No se ha realizado corrección por caída óhmica en las curvas CV. La evaluación de la resistencia no compensada de monocapas electroactivas para las respuestas CV se describe en la 4.1 del capítulo V (véase la Figura V.22).

Se ha empleado en todos los experimentos una celda de tres electrodos de un solo compartimento. Se han usado como electrodos de trabajo discos de oro y platino policristalinos de 3 mm de diámetro (CH Instruments). El contraelectrodo utilizado ha sido un hilo de platino. Para los medios no acuosos se ha utilizado una cuasi referencia, en nuestro caso un hilo de plata (Ag QRE). Para el medio acuoso se ha utilizado un electrodo de calomelanos saturado como referencia.

Las disoluciones se han preparado utilizando agua destilada desionizada (sistema de filtrado Milli-Q). Previamente a la realización de los ensayos se ha saturado con nitrógeno las diferentes disoluciones con el fin de eliminar la presencia de oxígeno, haciendo pasar para ello

una corriente de nitrógeno durante 20 minutos antes de las medidas. Además, se ha mantenido una atmósfera de nitrógeno sobre la disolución durante todos los experimentos.

Los recubrimientos de especies electroactivas (ferroceno y TEMPO) han sido calculados numéricamente integrando los voltagramas con línea base corregida de monocapas recién preparadas, correspondientes al barrido directo (anódico).

3. PREPARACIÓN DE LAS MONOCAPAS BINARIAS DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE ORO Y PLATINO

Las monocapas de ferroceno se han formado utilizando la técnica de autoensamblado (SAM) sobre electrodos de oro y platino policristalinos. Dichos electrodos han sido previamente pulidos mecánicamente utilizando alúmina en suspensión (0.05 μm , Bueliler), lavados y limpiados electroquímicamente mediante ciclos de potencial entre 0 V y -1.4 V (vs SCE) en NaOH 2.0 M y después entre 1.6 V y 0.4 V (vs SCE) en H_2SO_4 1.0 M hasta que se han obtenido voltogramas estables. Tras este proceso, los electrodos se han lavado con etanol y agua y se han sumergido en disoluciones 2 mM de 11-(Ferrocenil)undecanotiol (FcC11SH) y 1-decanotiol (C10SH) en cuatro proporciones diferentes (ratio V:V), durante 48 h a temperatura ambiente. Las proporciones elegidas han sido 1:15, 1:10, 1:5 y 1:2.5, siendo el volumen total de la disolución 5 mL en todos los casos. Al retirar esta disolución, los electrodos se han lavado con etanol y se han dejado en este disolvente orgánico durante 48 h antes de usarlos.

En el caso del radical TEMPO, se ha llevado a cabo la inmovilización directa de esta especie en ausencia de espaciadores en electrodos de oro y platino por un procedimiento simple de auto-ensamblado, utilizando el derivado tiocianato de este radical. Hasta ahora, se han empleado disulfuros de TEMPO para inmovilizar esta molécula superficialmente mediante autoensamblado [10,110,111]. En esta memoria se propone un procedimiento novedoso ya que se ha utilizado por primera vez, hasta donde se conoce, el tiocianato de TEMPO con este fin, aunque sí hay casos reportados en la literatura de la utilización de precursores de tiocianatos orgánicos con este fin [121].

Con el objetivo de formar las monocapas de tiolato de TEMPO en electrodos de oro y platino, tras el proceso de limpieza descrito anteriormente, los electrodos se lavan con etanol y agua y se sumergen en disoluciones 2 mM de SCN-TEMPO, durante 48 horas a temperatura ambiente. Tras la retirada de esta disolución, se lavan de nuevo los electrodos modificados con etanol y se deja en este disolvente durante 48 horas antes de utilizarlos. Cuando se utiliza el PC como disolvente, los electrodos modificados se transfieren a este medio una hora antes de su uso.

Las monocapas del radical TEMPO resultantes son muy estables y no se aprecian pérdidas significativas de señal tras 2-4 meses.

La Figura VII.1 muestra la variación del recubrimiento superficial de los alcanotioles funcionalizados con el grupo ferroceno de las diferentes monocapas en los electrodos de oro y platino ($\theta_{\text{Fc}}|_{\text{Sustrato}}$), en función de la fracción molar de ferroceno en las disoluciones binarias ensambladoras χ_{Fc} . Esta figura indica que el recubrimiento superficial de ferroceno incrementa linealmente con la fracción molar en el caso del platino, mientras que la evolución de θ_{Fc} en el

caso del oro no es lineal, cumpliéndose para recubrimientos medios-altos $\theta_{Fc}|_{Au} > \theta_{Fc}|_{Pt}$. Estos resultados están en consonancia con los datos previos de sustratos de oro [31].

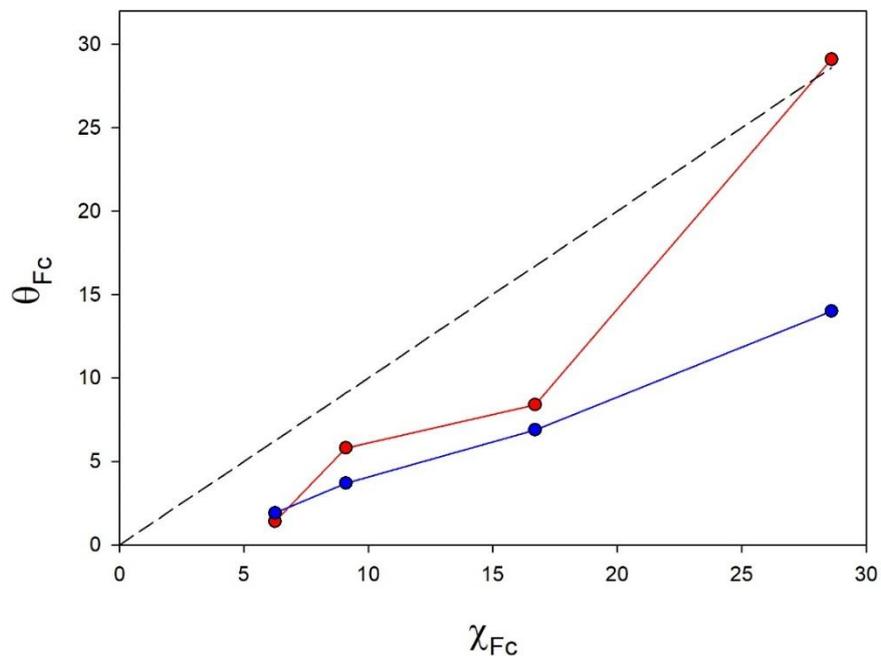


Figura VII.1: variación del recubrimiento superficial de las sondas de electrodo (en %), $\theta_{Fc}|_{Sustrato}$, de las diferentes monocapas en los electrodos de oro (rojo) y platino (azul), como función de la fracción molar (en %) de ferroceno en las disoluciones binarias ensambladoras de FcC11SH:C10SH.

CAPÍTULO VIII - CONCLUSIONES

Se pueden resumir los resultados obtenidos en la presente memoria en las siguientes conclusiones generales:

1. Se ha planteado un modelo fenomenológico para la respuesta corriente-potencial-tiempo de especies moleculares electroactivas inmovilizadas en la superficie de un electrodo. Dicho modelo se basa en la isoterma de Frumkin y, considerando una distribución aleatoria de las especies confinadas y que la contribución energética de la presencia de interacciones a la energía libre de reacción es lineal, éste proporciona una expresión para dicha respuesta en términos de parámetros electroquímicos y de interacción. Esta expresión se simplifica a la obtenida en condiciones ideales (condiciones Langmuir) en el caso en el cual se considera ausencia de interacciones. La influencia de las interacciones intermoleculares se cuantifica en forma de dos parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$, los cuales afectan a la expresión tanto del potencial formal como de la constante de transferencia de carga de la especie electroactiva confinada.

2. Se han comparado los formalismos cinéticos de Butler-Volmer (BV) y de Marcus-Hush (MH, en sus modalidades simétrica y asimétrica). El segundo de ellos, pese a su mayor complejidad, permite reproducir con un mayor grado de fidelidad las respuestas experimentales obtenidas para los sistemas en estudio. En la mayoría de los sistemas analizados, las desviaciones con respecto al formalismo de Butler-Volmer aparecen sin necesidad de forzar las condiciones cinéticas (por ejemplo a velocidades de barrido no muy altas en el caso de la técnica Voltametría Cíclica), indicando la mayor utilidad del formalismo MH para el estudio de sistemas confinados.

3. Se ha aplicado la expresión anterior al estudio de la respuesta electroquímica obtenida en diferentes técnicas de multipulso de potencial y de barrido, proponiéndose en todos los casos metodologías cuantitativas para la extracción de información relevante de las respuestas obtenidas. En el caso de las respuestas corriente-tiempo-potencial, estas constituyen una “huella” del sistema en estudio que presenta una alta sensibilidad a las condiciones experimentales (grado de recubrimiento de la especie electroactiva, disolvente, electrolito, soporte). El análisis logarítmico de los transitorios corriente-tiempo en términos del potencial aplicado (curvas de Chidsey-Tafel) permite obtener valores precisos de los parámetros cinéticos y de interacción, al ser éstas gráficas muy sensibles a las condiciones experimentales. Se han aplicado estas curvas al estudio de monocapas binarias de

ferrocenilundecanotiol/decanotiol en medio etanólico con diferente grado de recubrimiento de la sonda ferroceno, obteniéndose que la constante de transferencia de carga disminuye con dicho recubrimiento, pasándose de interacciones predominantemente repulsivas a bajos recubrimientos a interacciones predominantemente atractivas a recubrimientos mayores. Este hecho podría indicar el cambio en la naturaleza de dichas interacciones al pasar de interacciones coulómbicas a recubrimientos bajos a interacciones de tipo van der Waals o “ π - *stacking*” o interacciones π – π conforme aumenta el recubrimiento de la sonda ferroceno en el medio considerado.

4. Se ha analizado la respuesta de las técnicas Voltaculometría y Voltametría de Onda cuadrada en condiciones Nernstianas y no Nernstianas incluyendo la presencia de interacciones intermoleculares. La primera de éstas técnicas resulta de gran utilidad en condiciones de transferencias de carga rápida (condiciones Nernstianas) ya que da lugar a una señal en forma de pico de cuya semianchura es posible obtener el valor del parámetro de interacción $\theta_E G$ así como el valor del potencial formal aparente y la carga adsorbida. En cuando a la Voltametría de onda cuadrada, ésta técnica se utiliza en condiciones no Nernstianas y, aunque su señal permite analizar con gran precisión la cinética de los procesos de transferencia de carga mediante observables característicos como son el máximo cuasi-reversible y la aparición de dos picos en la señal corriente-potencial (“*splitting*” de la señal), la presencia de interacciones distorsiona dichos observables obteniendo por ejemplo picos de corriente asimétricos aún en el caso de condiciones cinéticas simétricas, o una dependencia de la posición del máximo cuasi-reversible con el grado de recubrimiento de la especie electroactiva. Por ello, se ha propuesto un protocolo para la determinación de los parámetros cinéticos y de interacción del proceso que combina las técnicas voltamétrica y voltaculométrica, el cual, a pesar de una cierta complejidad, nos ha permitido obtener valores reproducibles y auto-consistentes de dichos parámetros para monocapas binarias de ferrocenilundecanotiol/decanotiol en dos medios no acuosos.

Aunque el modelo utilizado es fenomenológico, tal y como se ha comentado, se ha propuesto en base a un modelo anterior una expresión que relaciona los parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$ con diferentes magnitudes estructurales de la monocapa tales como las anchuras de las diferentes subcapas de los componentes de la monocapa, las constantes dieléctricas y las constantes de equilibrio para los procesos de asociación iónica. Estas expresiones son válidas únicamente en el caso de que las interacciones se deban exclusivamente a causas electrostáticas y, por lo tanto, sólo serían aplicables en condiciones de bajos recubrimientos.

5. Los valores de los parámetros de interacción obtenidos son dependientes de la técnica utilizada. Así, en Voltametría Cíclica (CV) se obtienen valores de $\theta_E G$ más negativos que los correspondientes a técnicas de multipulso de potencial. En el caso de la técnica CV, la corriente se mide de manera continua durante la aplicación de la perturbación mientras que en las técnicas de multipulso se aplican potenciales constantes durante un intervalo de tiempos dado y se muestrea la corriente al final de los mismos. Por tanto, la zona temporal en la que se mide la corriente es diferente en ambos casos y el comportamiento de la corriente con el tiempo está fuertemente afectado por la presencia de interacciones, lo que da lugar a las diferencias observada. Se ha de indicar además de que en el caso de la CV, se observan mayores discrepancias entre los valores de los parámetros de interacción obtenidos entre barridos anódicos y catódicos que en el caso de técnicas de multipulso de potencial en su modalidad cíclica.

6. Se ha analizado la influencia de la presencia de interacciones intermoleculares en la respuesta de la técnica Voltametría Cíclica, la cual es la más habitualmente utilizada en el estudio de procesos de transferencia de carga entre especies confinadas. Se ha propuesto una extensión de los criterios propuestos originalmente por E. Laviron para el estudio cinético de estos sistemas en base al análisis de la evolución del potencial de pico voltamétrico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. Cuando existen interacciones y se considera el formalismo de Marcus-Hush, la utilización de este criterio puede dar lugar a desviaciones importantes en el valor de los parámetros cinéticos obtenidos en relación a los valores adecuados de los mismos. Se ha puesto de manifiesto que el criterio de Laviron no permite obtener una visión clara de las diferentes influencias sobre la respuesta voltamétrica. Se ha analizado la evolución de la corriente de pico, de la semianchura de pico y de las correlaciones potencial de pico-semianchura, con la velocidad de barrido. De todas ellas, ésta última se ha mostrado como la más útil a la hora de obtener valores fiables de los parámetros cinéticos y de interacción. Aunque la corriente de pico es un parámetro muy sensible, se ve afectado por influencias no deseadas (tales como los procesos de carga de la doble capa), especialmente en la zona Nernstiana que se corresponde con velocidades de barrido bajas, por lo que no se cumplen de forma satisfactoria las predicciones teóricas de este modelo. La correlación potencial de pico-semianchura permite calcular los parámetros relevantes del proceso al ser muy sensible a las condiciones experimentales. Esta metodología se ha aplicado al estudio de monocapas del radical TEMPO sobre electrodos de oro y platino, obteniéndose valores de la constante de transferencia de carga y de la energía de reorganización de este sistema. Éstos últimos han resultado ser

sorprendentemente bajos, hecho este que está en consonancia con estudios recientes que indican que si la sonda redox se localiza muy próxima a la interfase, la energía de reorganización externa no contribuye al valor total.

7. Se ha extendido el modelo propuesto al estudio de procesos electrocatalíticos, y específicamente al caso de catalizadores bidireccionales. Se ha considerado una simplificación del estudio anterior suponiendo únicamente el formalismo Butler-Volmer. Se ha propuesto una expresión para la corriente estacionaria en ausencia / presencia de interacciones y se ha analizado la influencia sobre la eficiencia del proceso electrocatalítico del parámetro de interacción $\theta_E G$, observándose que valores negativos del mismo dan lugar a un incremento en el potencial necesario para lograr una corriente catalítica dada. Además se ha discutido la validez de la consideración de transferencia de carga rápida independientemente del valor de la constante de velocidad de la etapa catalítica, observándose que para catálisis muy altas, el proceso global no puede ser considerado como Nernstiano. Se ha analizado el comportamiento experimental de una monocapa binaria de ferrocenilundecanotiol/decanotiol en un medio acuoso en presencia del par ferrocianuro / ferricianuro potásico, observándose una respuesta electrocatalítica anódico-catódica en línea con una catálisis bidireccional. Se ha observado que la presencia del sustrato catalítico altamente cargado como es el caso del par ferro / ferri cianuro, provoca que la señal catalítica sea fuertemente dependiente de las condiciones experimentales concretas a través de los parámetros $\theta_E G$ y $\theta_E S$. Se han propuesto ajustes de las diferentes respuestas observándose una preferencia catalítica por el proceso catódico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Zhu, G. Yan, H. Li, D. Du, Y. Lin, Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures, *Anal. Chem.* 87 (2015) 230–249.
- [2] M. Labib, E.H. Sargeny, S.O. Kelly, Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules, *Chem. Rev.* 116 (2016) 9001–9090.
- [3] C. Cao, Y. Zhang, C. Jian, M. Qi, G. Liu, Advances on Aryldiazonium Salt Chemistry Based Interfacial Fabrication for Sensing Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 5031–5049.
- [4] M. Halik, A. Hirsch, The potential of molecular self-assembled monolayers in organic electronic devices, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2689–2695. <https://doi.org/10.1002/adma.201100337>.
- [5] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J.L. Bredas, The interface energetics of self-assembled monolayers on metals, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 721–729. <https://doi.org/10.1021/ar700284q>.
- [6] N. Nerngchamnon, L. Yuan, D.C. Qi, J. Li, D. Thompson, C.A. Nijhuis, The role of van der Waals forces in the performance of molecular diodes, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 113–118. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.238>.
- [7] Q. Wang, N. Evans, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, Molecular wiring of insulators: Charging and discharging electrode materials for high-energy lithium-ion batteries by molecular charge transport layers, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3163–3167. <https://doi.org/10.1021/ja066260j>.
- [8] C. Costentin, T.R. Porter, J.M. Savéant, How Do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 8649–8658. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14100>.
- [9] M.C. Henstridge, E. Laborda, N. V. Rees, R.G. Compton, Marcus-Hush-Chidsey theory of electron transfer applied to voltammetry: A review, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.026>.
- [10] L. Zhang, Y.B. Vogel, B.B. Noble, V.R. Gonçalves, N. Darwish, A. Le Brun, J.J. Gooding, G.G. Wallace, M.L. Coote, S. Ciampi, TEMPO Monolayers on Si(100) Electrodes: Electrostatic Effects by the Electrolyte and Semiconductor Space-Charge on the Electroactivity of a Persistent Radical, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 9611–9619. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04788>.
- [11] S. Fukuzumi, Y.M. Lee, W. Nam, Immobilization of Molecular Catalysts for Enhanced Redox Catalysis, *ChemCatChem.* 10 (2018) 1686–1702.

-
- <https://doi.org/10.1002/cctc.201701786>.
- [12] R.M. Bullock, A.K. Das, A.M. Appel, Surface Immobilization of Molecular Electrocatalysts for Energy Conversion, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 7626–7641. <https://doi.org/10.1002/chem.201605066>.
- [13] A. Berisha, M. Chehimi, J. Pinson, E. Podvorica, Electrode Surface Modification Using Diazonium Salts, in: A.J. Bard, C.G. Zoski (Eds.), *Electroanal. Chem. A Ser. Adv. Vol.* 26, CRC Press, 2015.
- [14] O. Hammerich, J. Ulstrup, *Bioinorganic electrochemistry*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [15] E. Palecek, F. Scheller, J. Wang, *Electrochemistry of nucleic acids and proteins: towards electrochemical sensors for genomics and proteomics*, Elsevier, 2005.
- [16] R.D. Milton, T. Wang, K.L. Knoche, S.D. Minter, Tailoring Biointerfaces for Electrocatalysis, *Langmuir*. 32 (2016) 2291–2301. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04742>.
- [17] J.J. Gooding, S. Ciampi, The molecular level modification of surfaces: From self-assembled monolayers to complex molecular assemblies, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2704–2718. <https://doi.org/10.1039/c0cs00139b>.
- [18] D. Dhar, C.G. McKenas, C.W. Huang, J.M. Atkin, J.L. Dempsey, M.R. Lockett, Quantitative Effects of Disorder on Chemically Modified Amorphous Carbon Electrodes, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 8038–8047. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01434>.
- [19] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103–1170. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
- [20] M. V Mirkin, S. Amemiya, *Nanoelectrochemistry*, CRC Press, 2015.
- [21] A.J. Bard, M. V. Mirkin, eds., *Scanning Electrochemistry Microscopy*, 2nd ed., CRC Press, Boca Ratón, 2012.
- [22] M. Reggente, D. Passeri, M. Rossi, E. Tamburri, M.L. Terranova, Electrochemical atomic force microscopy: In situ monitoring of electrochemical processes, in: *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics Inc., 2017: p. 20009. <https://doi.org/10.1063/1.4997138>.
- [23] S. Ye, Y. Sato, K. Uosaki, Redox-induced orientation change of a self-assembled monolayer of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol on a gold electrode studied by in situ FT-IRRAS, *Langmuir*. 13 (1997) 3157–3161. <https://doi.org/10.1021/la9700432>.
- [24] Y. Feng, E.R. Dionne, V. Toader, G. Beaudoin, A. Badia, Odd-even effects in electroactive self-assembled monolayers investigated by electrochemical surface plasmon resonance and impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 24626–

24640. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08053>.
- [25] A.J. Bard, Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: The challenge, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7559–7567. <https://doi.org/10.1021/ja101578m>.
- [26] J. Gonzalez, J.A. Sequí, Kinetic Implications of the Presence of Intermolecular Interactions in the Response of Binary Self-Assembled Electroactive Monolayers, *ACS Omega*. 3 (2018) 1276–1292. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01995>.
- [27] E. Laviron, Voltammetric methods for the study of adsorbed species, *Electroanal. Chem.* 12 (1982) 53–157.
- [28] M.J. Honeychurch, G.A. Rechnitz, Voltammetry of Adsorbed Molecules. Part 1: Reversible Redox Systems, *Electroanalysis*. 10 (1998) 285–293. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199804\)10:5<285::AID-ELAN285>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199804)10:5<285::AID-ELAN285>3.0.CO;2-B).
- [29] M.J. Honeychurch, G.A. Rechnitz, Voltammetry of Adsorbed Molecules. Part 2: Irreversible Redox Systems, *Electroanalysis*. 10 (1998) 453–457. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199806\)10:7<453::AID-ELAN453>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199806)10:7<453::AID-ELAN453>3.0.CO;2-F).
- [30] J.J. Calvente, R. Andreu, Intermolecular interactions in electroactive thiol monolayers probed by linear scan voltammetry, *Curr. Opin. Electrochem.* 1 (2017) 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2016.12.006>.
- [31] C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Majsce, Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: Electroactive self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4301–4306. <https://doi.org/10.1021/ja00167a028>.
- [32] L.Y.S. Lee, T.C. Sutherland, S. Rucareanu, R.B. Lennox, Ferrocenylalkylthiolates as a probe of heterogeneity in binary self-assembled monolayers on gold, *Langmuir*. 22 (2006) 4438–4444. <https://doi.org/10.1021/la053317r>.
- [33] H. Tian, D. Xiang, H. Shao, H.Z. Yu, Electrochemical identification of molecular heterogeneity in binary redox self-assembled monolayers on gold, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 13733–13742. <https://doi.org/10.1021/jp5040745>.
- [34] G.P. Morris, R.E. Baker, K. Gillow, J.J. Davis, D.J. Gavaghan, A.M. Bond, Theoretical analysis of the relative significance of thermodynamic and kinetic dispersion in the dc and ac voltammetry of surface-confined molecules, *Langmuir*. 31 (2015) 4996–5004. <https://doi.org/10.1021/la5042635>.
- [35] C.P. Smith, H.S. White, Theory of the Interfacial Potential Distribution and Reversible Voltammetric Response of Electrodes Coated with Electroactive Molecular Films, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2398–2405. <https://doi.org/10.1021/ac00044a017>.

-
- [36] J.J. Calvente, R. Andreu, M. Molero, G. López-Pérez, M. Domínguez, Influence of spatial redox distribution on the electrochemical behavior of electroactive self-assembled monolayers, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9557–9568. <https://doi.org/10.1021/jp011990t>.
- [37] Y.B. Vogel, L. Zhang, N. Darwish, V.R. Gonçalves, A. Le Brun, J.J. Gooding, A. Molina, G.G. Wallace, M.L. Coote, J. Gonzalez, S. Ciampi, Reproducible flaws unveil electrostatic aspects of semiconductor electrochemistry, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02091-1>.
- [38] S. Ciampi, N. Darwish, H.M. Aitken, I. Díez-Perez, M.L. Coote, Harnessing electrostatic catalysis in single molecule, electrochemical and chemical systems: a rapidly growing experimental tool box, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 5146–5164. <https://doi.org/10.1039/c8cs00352a>.
- [39] S. Shaik, R. Ramanan, D. Danovich, D. Mandal, Structure and reactivity/selectivity control by oriented-external electric fields, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 5125–5145. <https://doi.org/10.1039/c8cs00354h>.
- [40] N. Nerngchamnon, D. Thompson, L. Cao, L. Yuan, L. Jiang, M. Roemer, C.A. Nijhuis, Nonideal Electrochemical Behavior of Ferrocenyl-Alkanethiolate SAMs Maps the Microenvironment of the Redox Unit, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 21978–21991. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05137>.
- [41] J. Trasobares, J. Rech, T. Jonckheere, T. Martin, O. Aleveque, E. Levillain, V. Diez-Cabanes, Y. Olivier, J. Cornil, J.P. Nys, R. Sivakumarasamy, K. Smaali, P. Leclere, A. Fujiwara, D. Théron, D. Vuillaume, N. Clément, Estimation of π - π Electronic Couplings from Current Measurements, *Nano Lett.* 17 (2017) 3215–3224. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00804>.
- [42] E. Laviron, L. Roullier, General expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the adsorbed molecules. Applications to modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 65–74. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80496-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80496-7).
- [43] E. Laviron, Surface linear potential sweep voltammetry. Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 395–402. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80449-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80449-3).
- [44] E. Laviron, A.C. polarography and faradaic impedance of strongly adsorbed electroactive species. Part II. Theoretical study of a quasi-reversible reaction in the case of a Frumkin isotherm, *J. Electroanal. Chem.* 105 (1979) 25–34. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80336-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80336-8).
- [45] H. Matsuda, K. Aoki, K. Tokuda, Theory of electrode reactions of redox couples

- confined to electrode surfaces at monolayer levels. Part II. Cyclic voltammetry and ac impedance measurements, *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 15–32. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85061-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85061-1).
- [46] H. Daifuku, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, Electrode kinetics of surfactant polypyridine osmium and ruthenium complexes confined to tin oxide electrodes in a monomolecular layer by the Langmuir-Blodgett method, *J. Electroanal. Chem.* 183 (1985) 1–26. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85478-2](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85478-2).
- [47] K. Kano, T. Ikeda, Fundamentals and practices of mediated bioelectrocatalysis, *Anal. Sci.* 16 (2000) 1013–1021. <https://doi.org/10.2116/analsci.16.1013>.
- [48] Á. Molina, J. González, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, L.K. Bieniasz, Electrocatalysis at modified microelectrodes: A theoretical approach to cyclic voltammetry, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14542–14551. <https://doi.org/10.1021/jp104860y>.
- [49] P.S. Singh, S.G. Lemay, Stochastic Processes in Electrochemistry, *Anal. Chem.* 88 (2016) 5017–5027. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00683>.
- [50] R. Sardar, C.A. Beasley, R.W. Murray, Ferrocenated Au nanoparticle monolayer adsorption on self-assembled monolayer-coated electrodes, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6960–6965. <https://doi.org/10.1021/ac9010364>.
- [51] S.S. Isied, ed., *Electron Transfer Reactions*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997. <https://doi.org/10.1021/ba-1997-0253>.
- [52] J. Savéant, C. Costentin, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119292364>.
- [53] K.-Y. Chan, C.-Y.V. Li, *Electrochemically Enabled Sustainability: Devices, Materials and Mechanisms for Energy Conversion*, CRC Press, 2014.
- [54] J. Zhang, L. Zhang, H. Liu, A. Sun, R.-S. Liu, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2011.
- [55] J. Masa, W. Schuhmann, Electrocatalysis and bioelectrocatalysis – Distinction without a difference, *Nano Energy.* 29 (2016) 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.007>.
- [56] F.A. Armstrong, J. Hirst, Reversibility and efficiency in electrocatalytic energy conversion and lessons from enzymes, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 14049–14051. <https://doi.org/10.1073/pnas.1103697108>.
- [57] J. Gonzalez, J.A. Coca-Clemente, A. Molina, E. Laborda, J.M. Gomez-Gil, L.A. Rincon, Carbon Support Effects and Mechanistic Details of the Electrocatalytic Activity of Polyoxometalates Investigated via Square Wave Voltacoulometry, *ACS Catal.* 7 (2017) 1501–1511. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03392>.
- [58] S. Dey, B. Mondal, S. Chatterjee, A. Rana, S. Amanullah, A. Dey, Molecular electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 1–20.

-
- <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0098>.
- [59] L.J.C. Jeuken, Conformational reorganisation in interfacial protein electron transfer, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1604 (2003) 67–76. [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(03\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(03)00026-4).
- [60] L. Peng, A. Feng, M. Huo, J. Yuan, Ferrocene-based supramolecular structures and their applications in electrochemical responsive systems, *Chem. Commun.* 50 (2014) 13005–13014. <https://doi.org/10.1039/c4cc05192k>.
- [61] I. Álvarez-Martos, E.E. Ferapontova, Electrochemical Label-Free Aptasensor for Specific Analysis of Dopamine in Serum in the Presence of Structurally Related Neurotransmitters, *Anal. Chem.* 88 (2016) 3608–3616. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04207>.
- [62] J.M. Gómez-Gil, E. Laborda, J. Gonzalez, A. Molina, R.G. Compton, Electrochemical and Computational Study of Ion Association in the Electroreduction of PW12O40³⁻, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 26751–26763. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07073>.
- [63] B. Limoges, J.M. Savéant, Catalysis by immobilized redox enzymes. Diagnosis of inactivation and reactivation effects through odd cyclic voltammetric responses, *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.035>.
- [64] A. Molina, C.M. Soto, J. González, Electrocatalytic responses at mediator modified electrodes with several cyclic step and cyclic sweep potential techniques. Application to the oxidation of ascorbate at a ferrocene-monolayer modified gold electrode, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6830–6836. <https://doi.org/10.1021/ac901090g>.
- [65] J. Gonzalez, A. Molina, F. Martinez Ortiz, E. Laborda, Characterization of the electrocatalytic response of monolayer-modified electrodes with square-wave voltammetry, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 11206–11215. <https://doi.org/10.1021/jp303171f>.
- [66] C. Costentin, Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Overpotential and Turnover Frequency: Unidirectional and Bidirectional Systems, *ACS Catal.* 11 (2021) 5678–5687. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00744>.
- [67] V. Ball, *Self-Assembly Processes at Interfaces: Multiscale Phenomena*, Academic Press, London, 2017.
- [68] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1979) 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3).
- [69] Á. Molina, J. González, *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis. Theory and applications*, Springer International Publishing, Heidelberg, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21251-7>.
- [70] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd

- ed., John Wiley & Sons, 2001.
- [71] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2nd ed., Springer: Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04937-8>.
- [72] E. Laborda, M.C. Henstridge, C. Batchelor-Mc Auley, R.G. Compton, Asymmetric Marcus–Hush theory for voltammetry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4894–4905. <https://doi.org/10.1039/c3cs35487c>.
- [73] K.B. Oldham, J.C. Myland, On the evaluation and analysis of the Marcus-Hush-Chidsey integral, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.044>.
- [74] S.W. Feldberg, Implications of Marcus-Hush theory for steady-state heterogeneous electron transfer at an inlaid disk electrode, *Anal. Chem.* 82 (2010) 5176–5183. <https://doi.org/10.1021/ac1004162>.
- [75] M.T.M. Koper, Statistical mechanics and kinetic modelling of electrochemical reactions on single-crystal electrodes using the lattice-gas approximation, in: R.C. Alkire, D.M. Kolb, L.A. Kibler, J. Lipkowski (Eds.), *Electrocatal. Theor. Found. Model Exp.*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527680436.ch2>.
- [76] W. Peng, J.F. Rusling, Intermolecular interactions between surfactants coadsorbed on electrodes, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16436–16441. <https://doi.org/10.1021/j100044a035>.
- [77] O. Alévêque, P.Y. Blanchard, C. Gautier, M. Dias, T. Breton, E. Levillain, Electroactive self-assembled monolayers: Laviron’s interaction model extended to non-random distribution of redox centers, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1462–1466. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.039>.
- [78] F. Goujon, C. Bonal, B. Limoges, P. Malfreyt, Molecular dynamics simulations of ferrocene-terminated self-assembled monolayers, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 6447–6454. <https://doi.org/10.1021/jp911467x>.
- [79] V. Mirčeski, M. Lovrić, R. Gulaboski, Theoretical and experimental study of the surface redox reaction involving interactions between the adsorbed particles under conditions of square-wave voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00609-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00609-X).
- [80] C.E.D. Chidsey, Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface, *Science* (80-.). 251 (1991) 919–922. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.919>.
- [81] M. Robinson, K. Ounnunkad, J. Zhang, D. Gavaghan, A. Bond, Integration of Heuristic and Automated Parametrization of Three Unresolved Two-Electron Surface-Confined Polyoxometalate Reduction Processes by AC Voltammetry, *ChemElectroChem.* 5 (2018) 3771–3785. <https://doi.org/10.1002/celec.201800950>.

-
- [82] J.D. Hoffman, Numerical methods for engineers and scientists, 2nd ed. re, New York, 1992.
- [83] J. González, N. Abenza, Á. Molina, Analytical solutions of the multipotential pulse quasi-reversible Q-E-t and I-E-t responses of strongly adsorbed redox molecules, *J. Electroanal. Chem.* 596 (2006) 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.034>.
- [84] H. Matsuda, K. Aoki, K. Tokuda, Theory of electrode reactions of redox couples confined to electrode surfaces at monolayer levels. Part I. Expression of the current-potential relationship for simple redox reactions, *J. Electroanal. Chem.* (1987). [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85060-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85060-X).
- [85] M.S. Ravenscroft, H.O. Finklea, Kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous electrolytes, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3843–3850. <https://doi.org/10.1021/j100065a047>.
- [86] R.J. Forster, L.R. Faulkner, Electrochemistry of Spontaneously Adsorbed Monolayers. Effects of Solvent, Potential, and Temperature on Electron Transfer Dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5453–5461. <https://doi.org/10.1021/ja00091a058>.
- [87] A. V. Rudnev, K. Yoshida, T. Wandlowski, Electrochemical characterization of self-assembled ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on low-index gold single crystal electrodes, *Electrochim. Acta.* 87 (2013) 770–778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.090>.
- [88] R.J. Forster, L.R. Faulkner, Kinetic Separation of Faradaic Currents: Binary Monolayers as Model Systems, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1232–1239. <https://doi.org/10.1021/ac00103a014>.
- [89] H.O. Finklea, K. Yoon, E. Chamberlain, J. Allen, R. Haddox, Effect of the metal on electron transfer across self-assembled monolayers, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 3088–3092. <https://doi.org/10.1021/jp0041510>.
- [90] Á. Molina, J. González, N. Abenza, Study of charge transfer processes in a surface confined redox system by means of differential staircase voltacoulometry, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4351–4362. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.018>.
- [91] J. González, A. Molina, N. Abenza, C. Serna, M.M. Moreno, Square wave voltacoulometry: A tool for the study of strongly adsorbed redox molecules, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7580–7587. <https://doi.org/10.1021/ac071006a>.
- [92] O. Alévêque, E. Levillain, Electroactive self-assembled monolayers: A versatile function to fit symmetric voltammetric peak, *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.023>.
- [93] V. Mirčeski, E. Laborda, D. Guziejewski, R.G. Compton, New approach to electrode kinetic measurements in square-wave voltammetry: Amplitude-based quasireversible

- maximum, *Anal. Chem.* 85 (2013) 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/ac4008573>.
- [94] V. Mirčeski, S. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Square-wave voltammetry: theory and application*, Springer Verlag, Heidelberg, 2007.
- [95] Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, Square-wave voltammetry of quasi-reversible surface redox reactions, *J. Electroanal. Chem.* 384 (1995) 115–122. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03742-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03742-L).
- [96] M.A. Mann, L.A. Bottomley, Cyclic Square Wave Voltammetry of Surface-Confined Quasireversible Electron Transfer Reactions, *Langmuir*. 31 (2015) 9511–9520. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01684>.
- [97] F.E.A. Catunda, M.F. De Araujo, A.M. Granero, F.J. Arévalo, M.G. De Carvalho, M.A. Zón, H. Fernández, The redox thermodynamics and kinetics of flavonoid rutin adsorbed at glassy carbon electrodes by stripping square wave voltammetry, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 9707–9713. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.053>.
- [98] V. Mirčeski, R. Gulaboski, M. Lovrić, I. Bogeski, R. Kappl, M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, *Electroanalysis*. 25 (2013) 2411–2422. <https://doi.org/10.1002/elan.201300369>.
- [99] D. Bizzotto, I.J. Burgess, T. Doneux, T. Sagara, H.Z. Yu, Beyond Simple Cartoons: Challenges in Characterizing Electrochemical Biosensor Interfaces, *ACS Sensors*. 3 (2018) 5–12. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00840>.
- [100] G.K. Rowe, S.E. Creager, Interfacial solvation and double-layer effects on redox reactions in organized assemblies, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5500–5507. <https://doi.org/10.1021/j100072a017>.
- [101] G.K. Rowe, S.E. Creager, Redox and Ion-Pairing Thermodynamics in Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*. 7 (1991) 2307–2312. <https://doi.org/10.1021/la00058a055>.
- [102] H. Tian, L. Qi, D. Xiang, H. Shao, H.Z. Yu, Homogenized redox behavior of electroactive self-assembled monolayers on gold in the organic phase, *Electrochim. Acta*. 170 (2015) 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.143>.
- [103] G. Filippini, Y. Israeli, F. Goujon, B. Limoges, C. Bonal, P. Malfreyt, Free energy calculations in electroactive self-assembled monolayers (SAMs): Impact of the chain length on the redox reaction, *J. Phys. Chem. B*. 115 (2011) 11678–11687. <https://doi.org/10.1021/jp204615e>.
- [104] G. Filippini, F. Goujon, C. Bonal, P. Malfreyt, Environment effect on the redox properties of Self-Assembled Monolayers: A theoretical investigation of the nature of the supporting electrolyte, *Soft Matter*. 7 (2011) 8961–8968. <https://doi.org/10.1039/c1sm05738c>.
- [105] M. Ohtani, S. Kuwabata, H. Yoneyama, Voltammetric Response Accompanied by Inclusion of Ion Pairs and Triple Ion Formation of Electrodes Coated with an

-
- Electroactive Monolayer Film, *Anal. Chem.* 69 (1997) 1045–1053. <https://doi.org/10.1021/ac960952g>.
- [106] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd ed., Wiley, Weinheim, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527629152>.
- [107] J. Gonzalez, J.A. Sequí, Square Wave Voltcoulometry Analysis of the Influence of the Electrostatic Environment on the Electrochemical Functionality of Redox Monolayers, *ChemElectroChem*. 6 (2019) 2290–2301. <https://doi.org/10.1002/celec.201900352>.
- [108] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding voltammetry*, 3rd ed., Imperial College Press, London, 2018. <https://doi.org/10.1142/6430>.
- [109] L. Tender, M.T. Carter, R.W. Murray, Cyclic Voltammetric Analysis of Ferrocene Alkanethiol Monolayer Electrode Kinetics Based on Marcus Theory, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3173–3181. <https://doi.org/10.1021/ac00091a028>.
- [110] H.O. Finklea, N. Madhiri, Reorganization energies of TEMPO{radical dot}/TEMPO+ in water, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.026>.
- [111] J.E. Nutting, M. Rafiee, S.S. Stahl, Tetramethylpiperidine N-Oxyl (TEMPO), Phthalimide N-Oxyl (PINO), and Related N-Oxyl Species: Electrochemical Properties and Their Use in Electrocatalytic Reactions, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4834–4885. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00763>.
- [112] O. Alévêque, P.Y. Blanchard, T. Breton, M. Dias, C. Gautier, E. Levillain, F. Seladji, Nitroxyl radical self-assembled monolayers on gold: Experimental data vs. Laviron's interaction model, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1776–1780. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.015>.
- [113] M. Cesbron, S. Dabos-Seignon, C. Gautier, T. Breton, Enhanced electrocatalytic activity on TEMPO mixed film grafted by diazonium reduction, *Electrochim. Acta.* 345 (2020) 136190. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136190>.
- [114] M. Mas-Torrent, N. Crivillers, C. Rovira, J. Veciana, Attaching persistent organic free radicals to surfaces: How and why, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2506–2527. <https://doi.org/10.1021/cr200233g>.
- [115] O. Alévêque, E. Levillain, Y. Morille, Alternative voltammetry on self-assembled monolayers: An original approach to estimate the electrochemical electron-transfer rate constants when electroactive adsorbed species interact, *J. Electroanal. Chem.* 873 (2020) 114414. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114414>.
- [116] O. Alévêque, P.Y. Blanchard, T. Breton, M. Dias, C. Gautier, E. Levillain, Revisiting the determination of full steady-state coverage of redox centers on self-assembled monolayers, *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.12.014>.
-

- [117] M. Buda, On calculating reorganization energies for electrochemical reactions using density functional theory and continuum solvation models, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 536–549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.045>.
- [118] R.E. Bangle, J. Schneider, D.T. Conroy, B.M. Aramburu-Trošelj, G.J. Meyer, Kinetic evidence that the solvent barrier for electron transfer is absent in the electric double layer, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 14940–14946. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05226>.
- [119] C. Karlsson, T. Suga, H. Nishide, Quantifying TEMPO Redox Polymer Charge Transport toward the Organic Radical Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 10692–10698. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00403>.
- [120] L. Qi, Y. Tang, B. Chakraborty, D. Sen, H.Z. Yu, Immobilized DNA Switch Modulated by Intermolecular Interactions, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 13779–13788. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03253>.
- [121] J.W. Ciszek, M.P. Stewart, J.M. Tour, Spontaneous assembly of organic thiocyanates on gold surfaces. Alternative precursors for gold thiolate assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13172–13173. <https://doi.org/10.1021/ja0472477>.
- [122] J.M. Savéant, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2348–2378. <https://doi.org/10.1021/cr068079z>.
- [123] C. Costentin, M. Robert, J.M. Savéant, Molecular catalysis of electrochemical reactions, *Curr. Opin. Electrochem.* 2 (2017) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.02.006>.
- [124] V. Fourmond, E.S. Wiedner, W.J. Shaw, C. Léger, Understanding and Design of Bidirectional and Reversible Catalysts of Multielectron, Multistep Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 11269–11285. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04854>.
- [125] G.K. Rowe, M.T. Carter, J.N. Richardson, R.W. Murray, Consequences of Kinetic Dispersion on the Electrochemistry of an Adsorbed Redox-Active Monolayer, *Langmuir.* 11 (1995) 1797–1806. <https://doi.org/10.1021/la00005a059>.
- [126] J. González, C.M. Soto, A. Molina, Square Wave Voltammetry and Voltcoulometry applied to electrocatalytic reactions. Oxidation of ferrocyanide at a ferrocene modified gold electrode, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.07.014>.
- [127] S. V. Hexter, T.F. Esterle, F.A. Armstrong, A unified model for surface electrocatalysis based on observations with enzymes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11822–11833. <https://doi.org/10.1039/c3cp55230f>.
- [128] S. V. Hexter, F. Grey, T. Happe, V. Climent, F.A. Armstrong, Electrocatalytic mechanism of reversible hydrogen cycling by enzymes and distinctions between the major classes of hydrogenases, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 11516–11521. <https://doi.org/10.1073/pnas.1204770109>.

-
- [129] A. Molina, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Potentiostatic voltammetry at spherical electrodes and microelectrodes in the presence of product, *J. Electroanal. Chem.* 617 (2008) 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.023>.
- [130] S.S. Rao, *Applied numerical methods for engineers and scientists*, Upper Saddle River, New Jersey, 2002.
- [131] O. Alévêque, E. Levillain, A generalized lateral interactions function to fit voltammetric peaks of self-assembled monolayers, *Electrochem. Commun.* 67 (2016) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.003>.
- [132] A. Molina, J.M. Gómez-Gil, J. Gonzalez, E. Laborda, Analytical theory for the voltammetry of the non-Nernstian catalytic mechanism at macro and microelectrodes: Interplay between the rates of mass transport, electron transfer and catalysis, *J. Electroanal. Chem.* 847 (2019) 113097. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.057>.
- [133] C.M. Soto, A. Molina, J. González, Comparison between a charge transfer process and an electrocatalytic process in cyclic voltammetry and cyclic volt coulometry. Application to the oxidation of ferrocyanide at a ferrocene-monolayer modified gold electrode, *Electroanalysis*. 22 (2010) 106–112. <https://doi.org/10.1002/elan.200900305>.