

MÉTODO ELECTROQUÍMICO DE BASE TEMPORAL, ALTERNATIVO A LA
ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA, PARA EL ESTUDIO DE LA DENSIDAD
DE ESTADOS DE SISTEMAS REDOX

DANIEL ANDRÉS TRIANA CAMACHO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2019

MÉTODO ELECTROQUÍMICO DE BASE TEMPORAL, ALTERNATIVO A LA
ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA, PARA EL ESTUDIO DE LA DENSIDAD
DE ESTADOS DE SISTEMAS REDOX

DANIEL ANDRÉS TRIANA CAMACHO

Trabajo de grado modalidad, proyecto de investigación para optar al título de
Magister en Física

Director

DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO
Doctor en Química Aplicada

Codirector

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES
Doctor en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2019

DEDICATORIA

Dedico las largas jornadas de estudio, investigación, programación, experimentación y escritura de este trabajo, a mi esposa Karen Lorena Cristiano Rodríguez e hija Silvia Triana Cristiano, quienes sacrificaron su tiempo para conmigo, incluso al punto de esperarme y acompañarme, siendo ellas un puente a mi sueño, ser estudiante de la naturaleza.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores:

- David Alejandro Miranda Mercado, por permitirme trabajar en este trabajo de investigación, por su apoyo, confianza y seguimiento en las actividades propuestas.
- Ángel Manuel Meléndez Reyes, por sus enseñanzas en el laboratorio de electroquímica y su paciencia.
- Stelia Carolina Méndez, por su valiosa y desinteresada ayuda con el reactivo ferricianuro de potasio.

A los laboratorios y grupos de investigación por el uso de equipos, reactivos y material:

- Laboratorio del grupo de investigación CIMBIOS.
- Laboratorio de Electroquímica - CMN.
- Laboratorio de Síntesis.
- Laboratorio del grupo de investigación GIMBA.
- Laboratorio del grupo de investigación GIBIM.
- Laboratorio del grupo de Investigación LEAM.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a la Escuela de Física por aceptarme en el programa de Maestría en Física siendo Ingeniero Electrónico, también por el hecho de tener el programa en modalidad subsidiada, ya que de otra forma no habría como realizar tales estudios.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. ANTECEDENTES	18
1.1. CAPACITANCIA ELECTROQUÍMICA	18
1.2. ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA	18
1.3. POTENCIAL DE ELECTRODO	21
1.4. CELDA DE TRES ELECTRODOS	21
1.5. CRONOAMPEROMETRÍA	22
1.6. MEDIDAS DE CAPACITANCIA EN EL DOMINIO DEL TIEMPO	23
1.7. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN	24
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES	25
2.1. PREPARACIÓN EXPERIMENTAL	25
2.2. CARACTERIZACIÓN DEL PAR REDOX POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	28
2.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y CRONO AMPEROMETRÍA EVALUADAS A DIFERENTES POTENCIALES DE ELECTRODO SOBRE EL PAR REDOX	29
2.4. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL PAR REDOX	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33

3.1.	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IONES FERRI Y FERROCIANURO SOBRE PLATINO	33
3.2.	ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA	40
3.3.	MÉTODO TEMPORAL PARA LA CAPACITANCIA E HIPÓTESIS SOBRE LA DENSIDAD DE ESTADOS	43
3.4.	MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA LAS CURVAS DE CORRIENTE MUESTREADA	50
3.5.	LIBRERÍA <i>PYTHON</i> PARA EL PROCESAMIENTO DE LAS MEDIDAS	57
4.	CONCLUSIONES	62
5.	RECOMENDACIONES	64
	BIBLIOGRFÍA	65
	ANEXOS	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos químicos utilizados y sus especificaciones.	26
Tabla 2. Soluciones preparadas para la caracterización por voltamperometría cíclica.	28
Tabla 3. Capacitancias obtenidas con el método temporal comparadas con capacitancias medidas con multímetro PeakTech 3725.	47
Tabla 4. Corrimiento en las curvas de capacitancia y corrimiento en espectros FT- IR por efecto Stark.	50
Tabla 5. Parámetros μ y β , según la concentración del par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	57
Tabla 6. Métodos de visualización que contiene la clase <i>getData</i> y su uso.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Potencial de excitación y respuesta en corriente sobre un potencial constante.....	19
Figura 2. Configuración celda electroquímica de tres electrodos.	22
Figura 3. Voltamperometría de corriente muestreada (SCV); (a) potencial escalón aplicado; (b) respuestas en corriente de la celda electroquímica; (c) construcción del voltamperograma de corriente muestreada.....	23
Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos.....	25
Figura 5. Soporte de la probeta con acople emisor-fotodetector.	31
Figura 6. Celda electroquímica y led azul para la caracterización fotoelectroquímica.	32
Figura 7. Diagrama de la estrategia seguida en la presentación de resultados para correlacionar las medidas obtenidas por espectroscopia de capacitancia electroquímica con las medidas voltamperométricas “temporales”.....	35
Figura 8. Voltamperogramas cíclicos sucesivos (10 ciclos) representativos de un electrodo de Pt en 0.5 M H ₂ SO ₄ obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s.	36
Figura 9. Voltamperogramas ($v = 50$ mV/s) obtenidos sobre electrodo de Pt en 0.1M Na ₂ SO ₄ (línea azul) y 0.1M K ₂ SO ₄ (línea roja).	37
Figura 10. Voltamperogramas cíclicos característicos ($v = 50$ mV/s) de (a) una solución 4 mM [FeIII(CN) ₆] ³⁻ + 0.1 M Na ₂ SO ₄ y (b) Pt en 0.1 M Na ₂ SO ₄ , obtenidas sobre Pt.	38

Figura 11. Voltamperogramas cíclicos característicos ($v = 50 \text{ mV/s}$) de 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$ (curvas rojas) y 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curvas azules) en 0.1 M Na_2SO_4 (líneas continuas) y 0.1 M K_2SO_4 (líneas discontinuas) obtenidos sobre Pt.	38
Figura 12. Corriente pico anódica en función de la velocidad de barrido elevada a la $1/2$, obtenidos sobre un electrodo de Pt en 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 (Anexos Figura B).....	40
Figura 13. Curvas de capacitancia en función del potencial obtenidas sobre un electrodo de Pt para 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 (curva en cian), 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M K_2SO_4 (curva en magenta). Para ambas curvas el muestreo se realizó a una frecuencia de 0.316 Hz	41
Figura 14. Curvas de capacitancia versus potencial, obtenidas a diferentes frecuencia de muestreo, sobre electrodo de Pt para 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4	42
Figura 15. Transitorios de corriente obtenidos sobre un electrodo de Pt para una solución 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4	44
Figura 16. Curvas de capacitancia versus potencial obtenidas de: la espectroscopia capacitiva con frecuencia de muestreo <i>f_{sample} = 0.1 Hz</i> , de los transitorios de corriente con tiempo de integración <i>t_{integration} = 475 ms</i> , sobre electrodo de Pt en soluciones (a) y (b).	45
Figura 17. Curvas de capacitancia en función del potencial obtenidas de los transitorios de corriente, sobre electrodo de Pt, en soluciones con diferentes concentraciones. Tiempo de integración $t_i = 580 \text{ ms}$	45

Figura 18. (a) Capacitancia en función del potencial para un tiempo de integración de 30 ms obtenidos a partir de (b) transitorios de corriente obtenidos para el circuito RC con valores conocidos $R = 12.13 \text{ KW}$ y $C = 321.3 \text{ mF}$	46
Figura 19. Espectros de absorbancia; $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$ (curva azul), $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curva naranja), $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curva verde) y $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (curva rojo).	48
Figura 20. Curvas de capacitancia versus potencial, (a) sin luz, (b) con luz de 475 nm (curva azul), luz de 410 nm (curva magenta) y sin luz (curva negra), para un tiempo de integración de 900 ms, con electrodo de Pt en solución	49
Figura 21. Voltamperogramas reconstruidos a diferentes tiempos de muestreo (10 ms, 30 ms y 55 ms), sobre electrodo de Pt para 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4	51
Figura 22. Voltamperograma obtenido por voltampertometría cíclica a 100 mV/s (Linea solida verde), voltamperograma de corriente muestreada recosntruido a un tiempo de 200 ms (puntos en azul), sobre electrodo de Pt en 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4	52
Figura 23. Parámetros del modelo planteado en la ecuación (8) en función del tiempo de muestreo; (a) parámetro β , (b) parámetro T, (c) parámetros Q_0 y Q_1 y (d) parámetro μ ; sobre Pt en 4mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4	55
Figura 24. Voltamperogramas de corriente muestreada con $t = 10 \text{ ms}$, para diferentes concentraciones (a) 8 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$, (b) 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 16 mM $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$, (c) 4 mM $[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$, todas con electrolito soporte 0.1 M Na_2SO_4 , sobre Pt.....	56
Figura 25. Estructura del objeto de entrada de datos InputObj en formato JSON.	58

Figura A. Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Pt en (a,b) 0.1M Na ₂ SO ₄ y (c,d) 0.1M K ₂ SO ₄ a distintas velocidades de barrido(Bard, 1980) indicadas en la figura.	70
Figura B. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido (indicadas en la figura) sobre un electrodo de Pt en 4 mM [FeIII(CN) ₆] ³⁻ . Electrolito soporte: 0.1 M Na ₂ SO ₄	71

RESUMEN

TÍTULO: MÉTODO ELECTROQUÍMICO DE BASE TEMPORAL, ALTERNATIVO A LA ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA, PARA EL ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS DE SISTEMAS REDOX*

AUTOR: Daniel Andrés Triana Camacho**

PALABRAS CLAVES: Par redox, capacitancia electroquímica, espectroscopia de capacitancia, transitorios de corriente, *python*.

DESCRIPCIÓN: La capacitancia electroquímica es una cantidad termodinámica fundamental, relacionada con la acumulación de carga en una interfase conductor electrónico/conductor iónico. La técnica experimental usualmente utilizada para medir la capacitancia electroquímica es la espectroscopia de capacitancia que se basa en el procesamiento de medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica. La espectroscopia de capacitancia ha permitido estudiar propiedades mecánico-cuánticas de moléculas electroactivas ancladas en monocapas depositadas sobre la superficie de un electrodo, las cuales han servido para la detección de proteínas y marcadores de enfermedades. En este trabajo de investigación se propone que los transitorios de corriente, los cuales resultan de imponer pulsos de potencial en una interfase conductor electrónico/conductor iónico, son una alternativa para determinar la capacitancia electroquímica. Como modelo para mostrar lo anterior se utilizó el par redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ realizando medidas sobre un electrodo de platino. Debido a la gran cantidad de datos experimentales, se desarrolló una librería en *python* que permite obtener curvas de capacitancia para diferentes potenciales desde la espectroscopia de capacitancia y los transitorios de corriente. Comparando los resultados obtenidos a partir de los transitorios de corriente con las medidas convencionales de capacitancia se encontró que, las medidas de capacitancia en función del potencial pueden ser obtenidas a tiempos cortos de integración, donde la contribución de la corriente capacitiva es mayor que la corriente faradaica. La validación del método propuesto se realizó usando un circuito RC con valores conocidos de resistencia y capacitancia, y comparándolo con las medidas convencionales de espectroscopia de impedancia electroquímica.

*Proyecto de grado modalidad proyecto de investigación.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Director: Ph.D. David Alejandro Miranda Mercado. Codirector: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL METHOD TIME BASED, ALTERNATIVE TO THE CAPACITANCE SPECTROSCOPY, IN ORDER TO STUDY THE DENSITY OF STATES OF A REDOX SYSTEM*

AUTHOR: Daniel Andrés Triana Camacho**

KEYWORDS: Redox pair, electrochemical capacitance, capacitance spectroscopy, current transients, python.

DESCRIPTION: The electrochemical capacitance; a fundamental thermodynamic quantity, related to the accumulation of charge in an electronic/ionic conductor interface; capacitance spectroscopy conventionally is obtained from the processing of electrochemical impedance spectroscopy measurements. Capacitance spectroscopy has allowed studying quantum mechanical properties of electroactive molecules anchored in monolayers deposited on the surface of an electrode, as well as it's applied to the detection of proteins and disease markers. In this research, has been proposed that current transients are an alternative to determine the electrochemical capacitance. The current transients result from imposing pulses of potential in an interface electronic/ionic conductor. As a model for the comparison of the two methods, the redox process of $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ was used, and measurements were made on a platinum electrode. Due to the big amount of experimental data and in order to obtain the capacitance for different potentials, from capacitance spectroscopy and current transients, a python script was developed. Comparing the results obtained from both methods, we found that the capacitance versus potential measurements can be obtained at short integration times, were the contribution of the capacitive current is greater than the faradaic current. The validation of the proposed method was performed using an RC circuit with known values of resistance, and capacitance and comparing it with the conventional measurements of electrochemical impedance spectroscopy.

*Degree project modality research project.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Adviser: Ph.D. David Alejandro Miranda Mercado. Coadviser: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de capacitancia es un método electroquímico basado en la espectroscopia de impedancia electroquímica que ha permitido estudiar propiedades mecánico cuánticas en la interfase de electrodos modificados por monocapas (P. R. Bueno; P. R. Bueno), mientras es aplicada a la detección de enfermedades como: afecciones cardiacas (Bryan), Flavivirus (Cecchetto) y cáncer de próstata (F. C. Fernandes). En particular, es de interés la información proporcionada por la espectroscopia de capacitancia a bajas frecuencias (Johnson), es en aquella región donde se determina la capacitancia redox o electroquímica, quien está relacionada con densidad de estados efectiva y la energía total del sistema (P. R. Bueno; Miranda). Por otra parte, existen métodos electroquímicos basados en transitorios de corriente como la cronoamperometría, que a través de transformaciones de Laplace y Fourier optimizadas permiten obtener un equivalente de la espectroscopia de impedancia electroquímica (Barsoukov; Takano). El problema de estos métodos electroquímicos es que no ofrecen buena calidad en la reconstrucción de la impedancia a bajas frecuencias, también está el solapamiento (*aliasing*) y fuga espectral (*leakage*) propios de la transformación de señales al dominio de la frecuencia (Klotz). Entonces, el objetivo de esta investigación fue implementar un método electroquímico a partir de transitorios de corriente, que incluyera la definición de diferencial de la capacitancia (J. Bisquert), de manera que no fue necesario realizar análisis de Fourier o Laplace para obtener medidas de capacitancia semejantes a las obtenidas con la espectroscopia de capacitancia. Para cumplir con el objetivo propuesto, se abordó el estudio de un sistema modelo, el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. El estudio fue segmentado en cinco fases: la primera fase inició con la influencia del electrodo de trabajo sobre las medidas electroquímicas en diferentes electrolitos soporte y la caracterización del par redox por voltamperometría cíclica; los dos pasos de la primera fase fueron fundamentales para ofrecer certeza y reproducibilidad al momento de implementar la espectroscopia de capacitancia en la segunda fase; la tercera fase siguió con la

construcción del método temporal para determinar la capacitancia con su respectiva validación y comparación; para la cuarta fase se complementó el trabajo con el planteamiento de un modelo físico-matemático que refuerza la hipótesis acerca de la capacitancia y la densidad de estados efectiva; por último en la quinta fase se desarrolló una librería en *python* que permitió modelar, comparar y visualizar los grandes lotes de datos provenientes de las medidas electroquímicas.

1. ANTECEDENTES

1.1. CAPACITANCIA ELECTROQUÍMICA

En los años 80 se adoptó el concepto de capacitancia cuántica, explicada como una consecuencia del principio de exclusión de Pauli (Luryi), tiempo después, se interpretó la capacitancia cuántica como una contribución del potencial químico separada de la contribución del potencial electrostático, siendo la primera proporcional a la densidad de estados. La capacitancia cuántica también adoptó nombres como: capacitancia redox, cuando existe una molécula redox anclada a la superficie de un electrodo (Chidsey, *Electroactive polymers and macromolecular electronics*) y capacitancia electroquímica si la molécula redox se encuentra en solución (Hong).

Recientemente se desarrolló una metodología para determinar la densidad de estados de sistemas redox moleculares basada en las teorías de Marcus (Marcus) y Serge Luryi (Luryi). Bajo esta metodología denominada espectroscopia de capacitancia (P. R. Bueno), se han fabricado biosensores para detectar proteínas consideradas marcadores de afecciones cardiovasculares y de próstata (Santos; Lehr; Ribeiro). La espectroscopia de capacitancia ha sido probada para moléculas redox inmovilizadas sobre una superficie de oro y para moléculas redox disueltas en solución, mostrando resultados similares. En ambos casos, la superficie del electrodo fue modificada por una capa aislante (F. C. Fernandes).

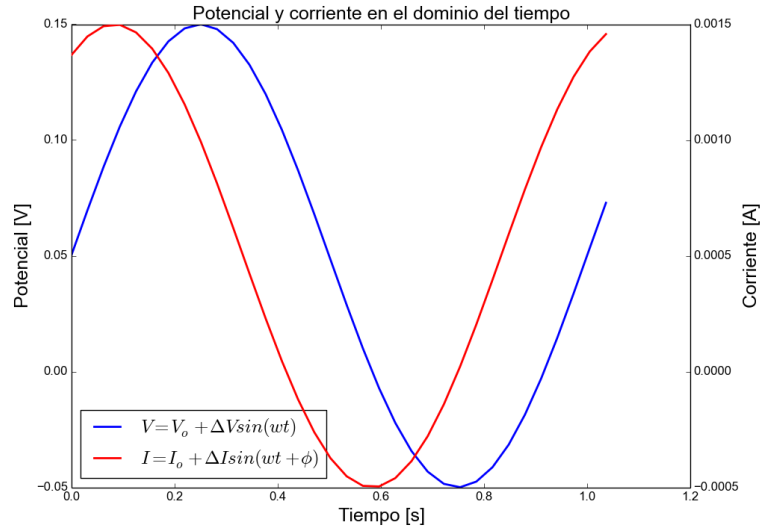
1.2. ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA

La espectroscopia de capacitancia (CS) se basa en la medición de la capacitancia compleja de un cierto medio o material. El cálculo de la capacitancia compleja se realiza por medio de una transformación de los datos obtenidos a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (ver ecuación 1).

$$C^*(w) = \frac{1}{jwZ^*(w)} \quad (1)$$

La (EIS) se mide utilizando una pequeña señal de excitación de corriente alterna AC¹ sumada a un potencial de electrodo normalmente mayor a la pequeña excitación, de tal manera, se obtiene una respuesta pseudo lineal del sistema (Lvovich). La respuesta tiene la misma frecuencia salvo un cambio de fase respecto a la excitación (figura 1).

Figura 1. Potencial de excitación y respuesta en corriente sobre un potencial constante.



Si se conserva la linealidad de la respuesta en corriente, en la ventana de potencial pico a pico aplicado, la impedancia del sistema se puede calcular por la ley de Ohm:

$$Z(w) = \frac{V(w)}{I(w)} \quad (2)$$

¹ Las medidas (EIS) se pueden realizar de dos modos: potenciostático y galvanostático, en el modo potenciostático se excita con voltaje para obtener respuesta en corriente mientras que en modo galvanostático se excita con corriente para obtener respuesta en voltaje.

La impedancia $Z(w)$, es una cantidad compleja con magnitud y cambios de fase dependientes de la frecuencia w . Para efectos de los análisis de Nyquist, que normalmente se realizan con (EIS), la impedancia se representa en el plano complejo:

$$Z(w) = Z'(w) + jZ''(w) \quad (3)$$

Siendo $Z'(w)$, la parte real y $Z''(w)$ la parte imaginaria de la impedancia. Los diagramas de Nyquist permiten obtener una interpretación rápida de los datos, la forma del diagrama que relaciona la parte real con la componente imaginaria de la impedancia suele considerarse para interpretaciones cualitativas (Mark). Por otra parte están los diagramas de Bode que permiten completar los datos de frecuencia perdidos en los diagramas de Nyquist.

Para construir la espectroscopia de capacitancia, la función compleja de impedancia extraída de las medidas (EIS), es transformada a una función compleja de la capacitancia que contiene información de procesos farádicos (redox) y no farádicos (corrientes parásitas) (P. R.-S. Bueno), la parte compleja de la capacitancia contiene información de la capacitancia electroquímica C_{μ} del sistema, la cual permite determinar cambios en la densidad de estados efectiva del sistema (Chidsey, Redox capacity and direct current electron conductivity in electroactive materials; P. R. Bueno).

La nueva capacitancia tendrá componentes: real $C'(w)$, dependiente de la componente imaginaria de la impedancia $Z''(w)$; imaginaria $C''(w)$, dependiente de la componente real de la impedancia $Z'(w)$. Este análisis se lleva a cabo sobre el electrolito soporte, y luego con el par redox, de la diferencia se obtiene la capacitancia electroquímica C_{μ} (P. R. Bueno). Por otra parte, las medidas indirectas

de capacitancia se realizan a diferentes potenciales de electrodo. Luego, la C_{μ} depende de la frecuencia y del potencial de electrodo respecto a una referencia, el cual, experimentalmente no se puede distinguir del potencial electroquímico.

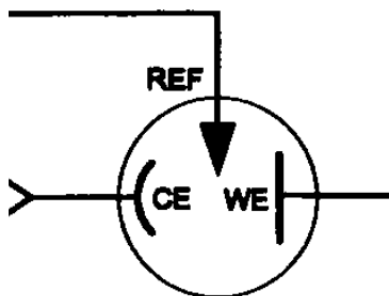
1.3. POTENCIAL DE ELECTRODO

El término “potencial de electrodo” en electroquímica, fundamentado desde la termodinámica, hace referencia al potencial obtenido de un experimento respecto a una referencia conocida. Sin embargo, una interpretación física del término, no requiere de un electrodo de referencia para definir el potencial de electrodo, por otra parte, la descripción física está enfocada en los fenómenos que ocurren en la interfaz, es decir; conductor electrónico, conductor iónico, generalmente referenciadas al vacío (0 V) (Bockris). Se debe tener en cuenta, que la interpretación del potencial para esta investigación se encuentra en una escala diferente a la del vacío. Luego, cualquier interpretación de la densidad de estados asociada a la capacitancia electroquímica, incluye las fluctuaciones térmicas, la celda electroquímica, cambios de polarización y un corrimiento en el potencial debido a la referencia (J. a.-S.-S.-B. Bisquert).

1.4. CELDA DE TRES ELECTRODOS

La configuración de tres electrodos es la más común en aplicaciones electroquímicas (Instruments, Gamry). Dos electrodos permiten medir respuesta del sistema sea corriente o potencial (electrodo de trabajo *WE* y contra electrodo *CE*) y un tercer electrodo que permite establecer una referencia *REF*. A continuación se presenta un diagrama con la configuración característica de tres electrodos en modo potencioestático (figura 2).

Figura 2. Configuración celda electroquímica de tres electrodos. Obtenido la referencia (**Bard**).

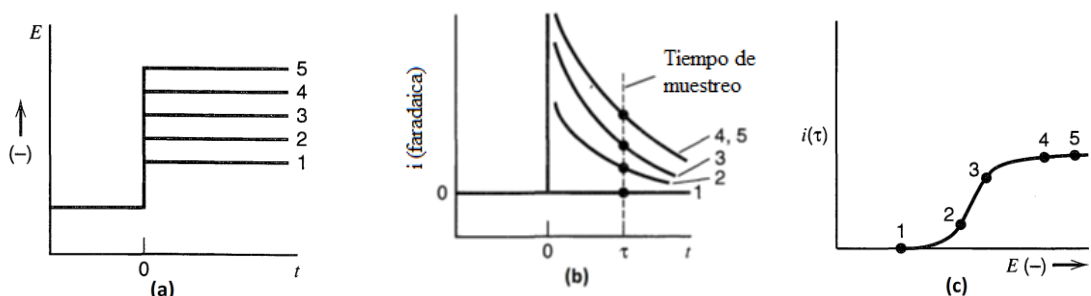


Sobre el electrodo de trabajo ocurren los procesos de transferencia de carga, luego es indispensable que el electrodo no participe de la reacción redox, por tal motivo: platino, oro o carbón vítreo son las opciones más reportadas para trabajar procesos relacionadas con la óxido-reducción del par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Méndez).

1.5. CRONOAMPEROMETRÍA

Normalmente en una cronoamperometría se aplica un potencial constante controlado por los electrodos de referencia (RE) y trabajo (WE), a continuación se mide una respuesta en corriente entre el contra-electrodo (CE) y el electrodo de trabajo (WE) que depende del potencial aplicado y el proceso que se lleve a cabo en el sistema electroquímico, todo en el dominio del tiempo. Es de resaltar, que el transporte de masa producirá cambios en las concentraciones de las especies químicas que reaccionan en el proceso.

Figura 3. Voltamperometría de corriente muestreada (SCV); (a) potencial escalón aplicado; (b) respuestas en corriente de la celda electroquímica; (c) construcción del voltamperograma de corriente muestreada. Adaptado de la referencia **(Bard)**.



Ahora supongamos una serie de experimentos con potenciales escalón (figura 3a). El decaimiento de cada una de sus respuestas en corriente (transitorios de corriente) se observa en la figura 3b, a continuación se supone una indexación o muestreo para todos los transitorios de corriente en un tiempo τ , que permite obtener una curva de corriente contra potencial una vez el escalón toma su valor final (figura 3c). A esta técnica se le conoce como voltamperometría de corriente muestreada (Bard).

1.6. MEDIDAS DE CAPACITANCIA EN EL DOMINIO DEL TIEMPO

Se ha visto en la sección 1.5 que los transitorios de corriente son la respuesta de un sistema ante escalones de potencial en el dominio del tiempo, lo que conduce a una descripción completa del sistema redox al igual que lo haría la voltamperometría cíclica, con la ventaja que la corriente muestreada permite evitar el efecto en la respuesta dado por la velocidad de barrido, que puede no ser acorde a la velocidad del fenómeno (Bard). Por otra parte, nuevos métodos electroquímicos han permitido llevar al dominio de la frecuencia los transitorios de corriente argumentando buena calidad en los espectros (Barsoukov), minimización de ruido ocasionado por el muestreo (Klotz) y fácil implementación instrumental (Takano). El fundamento para estos métodos es el análisis de Fourier y Laplace.

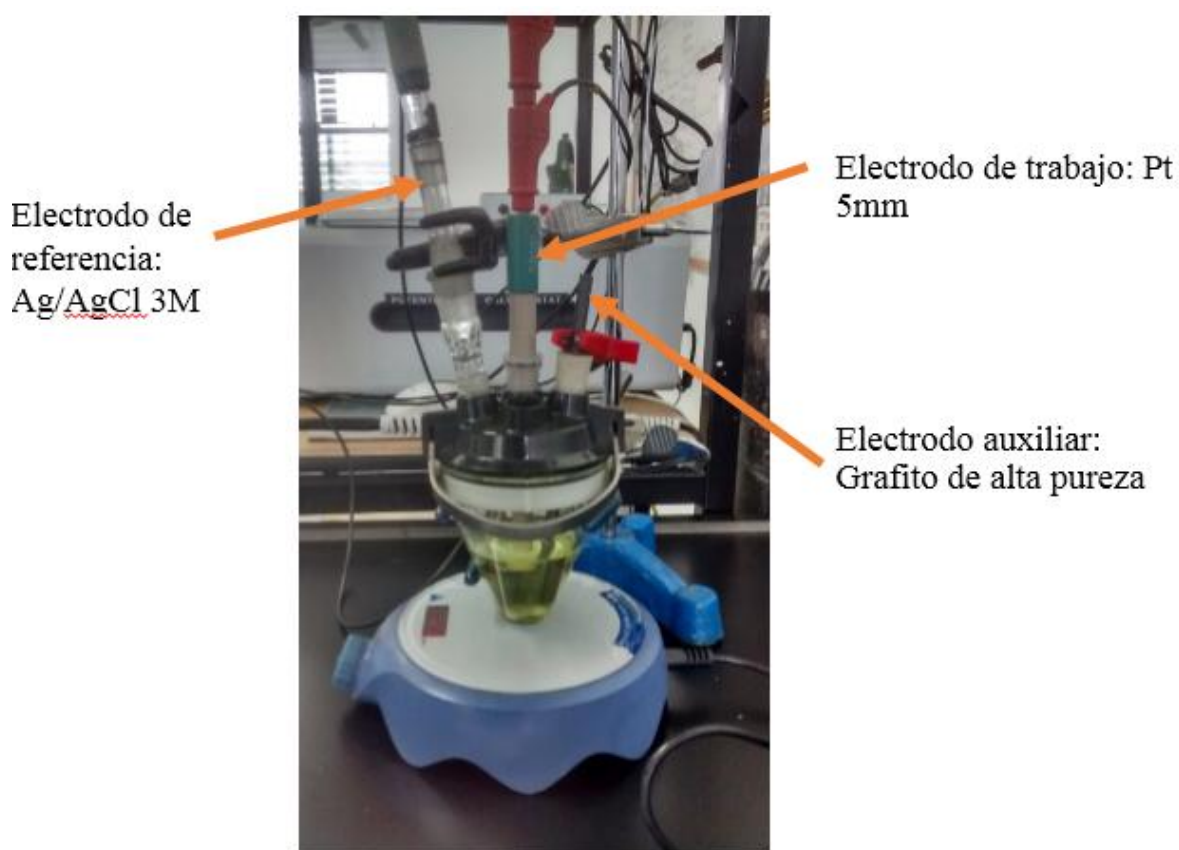
1.7. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

Existen esfuerzos por relacionar los transitorios de corriente, dados por medidas electroquímicas en el dominio del tiempo y las medidas de impedancia electroquímica en el dominio de la frecuencia. Las medidas de impedancia electroquímica son base en la construcción de la espectroscopia de capacitancia para la obtención de la capacitancia electroquímica, asociada a propiedades fundamentales como la densidad de estados efectiva del sistema. Por tanto, se tiene la siguiente hipótesis de investigación: “Es posible obtener medidas de capacitancia a partir de transitorios de corriente a diferentes potenciales de electrodo, que sean equivalentes a las medidas obtenidas por espectroscopia de capacitancia”.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES

La celda electroquímica utilizada fue una celda convencional de tres electrodos (figura 4), usando un electrodo de disco de platino Pt (diámetro: 5 mm) como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia Ag/AgCl(3.0 M KCl) y un electrodo auxiliar de grafito de alta pureza 99.9995%.

Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos.



2.1. PREPARACIÓN EXPERIMENTAL

2.1.1. Reactivos. Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 1:

Tabla 1. Reactivos químicos utilizados y sus especificaciones.

Nombre del reactivo	Formula Química	Especificaciones	Marca
Ferricianuro de potasio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Potassium hexacyanoferrate(III) ACS reagent, $\geq 99\%$, powder, $<10\ \mu m$, peso molecular: 329.26 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Ferrocianuro de potasio	$K_4[Fe(CN)_6]$	TRIHIDRATO P.A. EMSURE ACS, ISO, REAG. PH EUR, peso molecular: 422.41 g/mol	MERCK
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	ANHIDRO P.A. EMSURE ACS, ISO, REAG. PH EUR, peso molecular: 142.04 g/mol	MERCK
Sulfato de potasio	K_2SO_4	P.A. EMSURE ACS, ISO, REAG. PH EUR, peso molecular: 174.26 g/mol	MERCK
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Pureza 95-97%, densidad: 1,84 g/mL, masa molar: 98.08 g/mol, molaridad: 17.8 molar.	MERCK

El pesado de los reactivos se realizó en balanzas con sensibilidad de cuatro cifras decimales, además, todas las soluciones se prepararon con agua ultra pura extraída del equipo Milli-Q IQ 7000 (18.2 M Ω). Todas las soluciones usadas se prepararon el mismo día de la experimentación.

2.1.2. Preparación del electrodo. Previo a cada experimento, el electrodo de platino fue pulido mecánicamente (200 rpm durante 100 s) sobre un paño usando una suspensión de alúmina de tamaño de partícula 0.3 μm . A continuación, el electrodo de platino se llevaba a un baño de ultrasonido dentro de un vaso de precipitado que contenía 40 mL de agua desionizada durante 10 min. Posteriormente al pulido mecánico, al electrodo de trabajo se le realizó una limpieza electroquímica en solución de 0.5 M de ácido sulfúrico, previamente desaerada por 10 min. La limpieza se realizó en un intervalo de potencial de -0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl(3.0 M KCl), durante varios ciclos a una velocidad de perturbación de 100 mV/s. Es importante aclarar que la ventana de electroactividad del platino en la solución de ácido sulfúrico no fue el mismo que para las soluciones con sulfato de sodio y sulfato de potasio.

2.1.3. Caracterización electroquímica del electrodo. Las caracterizaciones electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. El trabajo experimental inicio con la búsqueda de la ventana de electroactividad del platino sobre los electrolitos soporte utilizados en esta investigación, 0.1 M de sulfato de sodio y 0.1 M de sulfato de potasio. Una vez desarrolladas las actividades de la fase preparación experimental, se siguió con la caracterización electroquímica del platino a través de voltamperometría cíclica.

El procedimiento empleado para encontrar la ventana de electroactividad del platino consistió en realizar medidas, tanto en sentido positivo como en sentido negativo y a la misma velocidad de barrido, disminuyendo en cada experimento la ventana de potencial y evitando los potenciales extremos donde se pudiese observar la evolución del medio, en este caso agua. Una vez definida la ventana de potencial para cada electrolito soporte, el procedimiento a seguir era realizar experimentos a diferentes velocidades de barrido, esto para definir los potenciales de oxidación y de reducción sobre las caras cristalográficas del platino y denotar la región capacitiva (zona de baja corriente) en el voltamperograma, región en la que se

preveía, fuera observado el proceso de óxido-reducción una vez combinado el par redox con el electrolito soporte.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL PAR REDOX POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Los cuatro reactivos seleccionados para el estudio: el par redox, ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio; los electrolitos soporte, sulfato de sodio y sulfato de potasio, se combinaron sistemáticamente para formar las 6 soluciones caracterizadas (tabla 2).

Tabla 2. Soluciones preparadas para la caracterización por voltamperometría cíclica.

SOLUCIÓN	COMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES
1	4 mM $K_3[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M Na_2SO_4
2	4 mM $K_4[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M Na_2SO_4
3	4 mM $K_3[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M K_2SO_4
4	4 mM $K_4[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M K_2SO_4
5	4 mM $K_3[(Fe(CN)_6)]$ + 4 mM $K_4[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M Na_2SO_4
6	4 mM $K_3[(Fe(CN)_6)]$ + 4 mM $K_4[(Fe(CN)_6)]$ + 0.1 M K_2SO_4

Previo a cada caracterización se ejecutó la fase de preparación del electrodo descrita en la sección 2.1. Las 6 soluciones fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica para cuatro velocidades de barrido: 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s, iniciando por la menor velocidad. Antes de la siguiente voltamperometría cíclica se agitaba la solución a 400 rpm y desaireaba con nitrógeno durante 1 minuto, de manera que se observará un potencial de circuito abierto igual en dos cifras significativas al potencial de circuito abierto con que se

inició la primera medida. Cada valor de corriente fue registrado con un paso de 1mV. Para las soluciones 1 y 3 el sentido de la perturbación iniciaba con pendiente negativa, es decir, en sentido de la reducción. Para las soluciones 2 y 4, se perturbó en sentido de la oxidación. Finalmente, las soluciones 5 y 6 contienen tanto el agente oxidante como el agente reductor antes de iniciar la perturbación, luego el sentido de la perturbación fue indiferente.

2.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y CRONOAMPEROMETRÍA EVALUADAS A DIFERENTES POTENCIALES DE ELECTRODO SOBRE EL PAR REDOX

Los experimentos de voltamperometría cíclica permitieron definir dos condiciones experimentales importantes para la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica y cronoamperometría:

- a. Los potenciales de electrodo se evaluaron de mayor a menor potencial.
- b. Las soluciones caracterizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y cronoamperometría contenían el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ con el electrolito soporte siempre a una concentración de 0.1 M.

Para los estudios realizados con ambas técnicas se trabajaron concentraciones entre 4 mM y 16 mM a proporciones iguales, por ejemplo: 4mM de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 4mM de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y a proporciones diferentes, ejemplo: 4mM de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 16mM de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

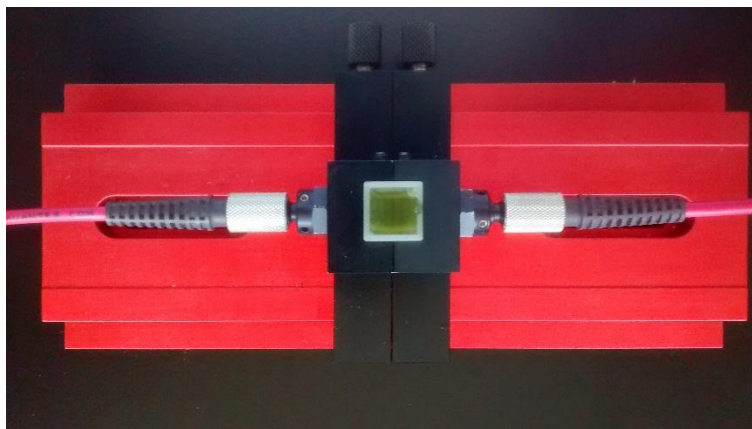
2.3.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Sobre cada potencial constante se aplicó una señal senoidal de amplitud 10 mV que variaba en frecuencia desde 100 KHz hasta 0.1 Hz. Se iniciaba cada serie de experimentos con un potencial constante, desde 0.55 V hasta -0.11 V con paso de 20 mV, luego se obtuvieron 34 mediciones de impedancia.

2.3.2. Cronoamperometria. Para responder a la pregunta ¿Cuánto tiempo se debe mantener el potencial constante? Se evaluaron las soluciones a diferentes tiempos hasta observar que la corriente alcanzara el equilibrio. Una vez definido el tiempo en 1 segundo se aplicaron los potenciales constantes, 0.55 V hasta -0.11 V con paso de 0.02 V, para así obtener 34 mediciones de corriente. Se definió un paso promedio de 0.21 ms para muestrear cada transitorio de corriente. Durante el procedimiento se intentó construir una rutina en el software del Potenciostato/Galvanostato para realizar las medidas a diferentes potenciales, en secuencia programada, pero los transitorios de corriente cambiaban drásticamente al no permitir que el sistema se relajara, por otro lado, se optó por renovar el electrodo, desaírear y agitar la solución por un minuto antes de cada medición a un nuevo potencial.

2.4. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL PAR REDOX

Inicialmente se obtuvo los espectros de absorbancia para definir con que longitudes de onda se debía irradiar las soluciones, durante la caracterización fotoelectroquímica. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro AvaLight-DHC configurado en modo DH. Como porta muestras para las soluciones se utilizó una cubeta de cuarzo UV con dimensiones de 1cm*1cm (figura 5), la referencia tomada fue agua tipo 1.

Figura 5. Soporte de la probeta con acople emisor-fotodetector.



Se analizaron las siguientes soluciones en un rango de 200 nm a 1100 nm:

- a. 8mM de Fe(III)/Fe(II)
- b. 8mM de Fe(III)
- c. 8mM de Fe(II)
- d. 8mM de Fe(III)/Fe(II) + 0.1 M de Na₂SO₄

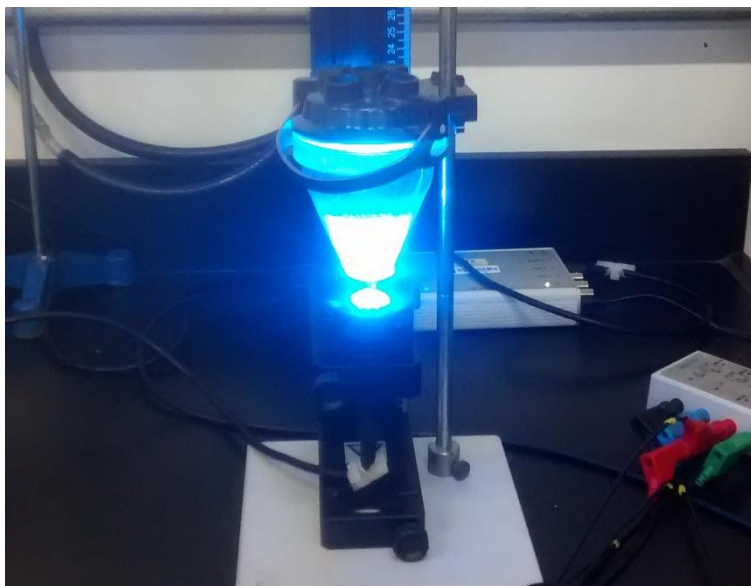
Todas disueltas en agua tipo 1.

Con cada solución se obtuvo un espectro de absorbancia luego de promediar 50 medidas.

La solución (d) fue caracterizada electroquímicamente según lo descrito en la sección 2.3 con el adicional que la solución se perturbó con luz (figura 6):

- a. Proveniente de una lámpara UV – VIS de 250 W.
- b. LED Azul de 475 nm a 1 W.
- c. LED Azul royal de 410 nm a 10 W.

Figura 6. Celda electroquímica y led azul para la caracterización fotoelectroquímica.



Como se observa en la figura 6 el led estaba ubicado en la parte inferior de la celda irradiando luz hacia arriba, tanto a la solución como al electrodo de trabajo. A continuación la celda se introducía en una jaula de Faraday, para realizar cronoamperometria y (EIS) con luz, solo se irradiaba la solución durante el tiempo que duraba cada medición. Finalmente la solución era renovada para realizar experimentos sin luz en el interior de la jaula de Faraday.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de mostrar que es posible obtener medidas de capacitancia a partir de transitorios de corriente, por un método que involucra el cribado de los datos que se obtienen tras imponer distintos pulsos de potencial, para obtener la carga asociada al proceso de oxidación o reducción de un par redox en distintos intervalos de tiempo (llamado de aquí en adelante “tiempos de integración”), y así obtener la capacitancia a través del diferencial de la carga respecto al potencial impuesto, en la figura 7 se muestra un diagrama conceptual donde se resumen los principales conceptos asociados a los resultados y la discusión de los mismos.

3.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IONES FERRI Y FERROCIANURO SOBRE PLATINO

El método temporal que aquí se propone se usa para determinar la capacitancia electroquímica de la densidad de algunos estados efectivos del sistema redox. Por tanto, se eligió medir por voltamperometría cíclica el comportamiento del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, ya que en este sistema solo se transfiere un electrón. Por tanto, los iones modelo usados fueron el ferricianuro $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y el ferrocianuro $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, ya que al ser especies químicas que experimentan reacciones de electrodo de esfera externa tienen un comportamiento reversible sobre un electrodo de platino (Tanimoto). Para minimizar la contribución de migración de los iones a la respuesta en corriente del voltamperograma, el comportamiento electroquímico del par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ fue medido agregando un electrolito soporte, ya sea sulfato de sodio o sulfato de potasio. Debido a que es necesario tratar una gran cantidad de datos para validar el método aquí propuesto, es necesario que las medidas realizadas sean reproducibles, repetibles y confiables, por lo que a continuación se presentan las medidas realizadas para lograr lo antes mencionado.

3.1.1. Estado superficial del material de electrodo. Previo a la realización de una serie de medidas, fue necesario asegurarse que la superficie del electrodo se

encontrará siempre en las mismas condiciones. La manera de lograr lo anterior fue realizar un gran número de ciclos de voltamperometría sobre la superficie de Pt en contacto con una solución de ácido sulfúrico, hasta que el perfil corriente vs potencial no cambiará (figura 8), y fuera el mismo que el informado en la literatura (Torres). En Anexos Figura A, se presenta el comportamiento electroquímico de Pt en Na_2SO_4 y K_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido.

Figura 7. Diagrama de la estrategia seguida en la presentación de resultados para correlacionar las medidas obtenidas por espectroscopia de capacitancia electroquímica con las medidas voltamperométricas “temporales”.

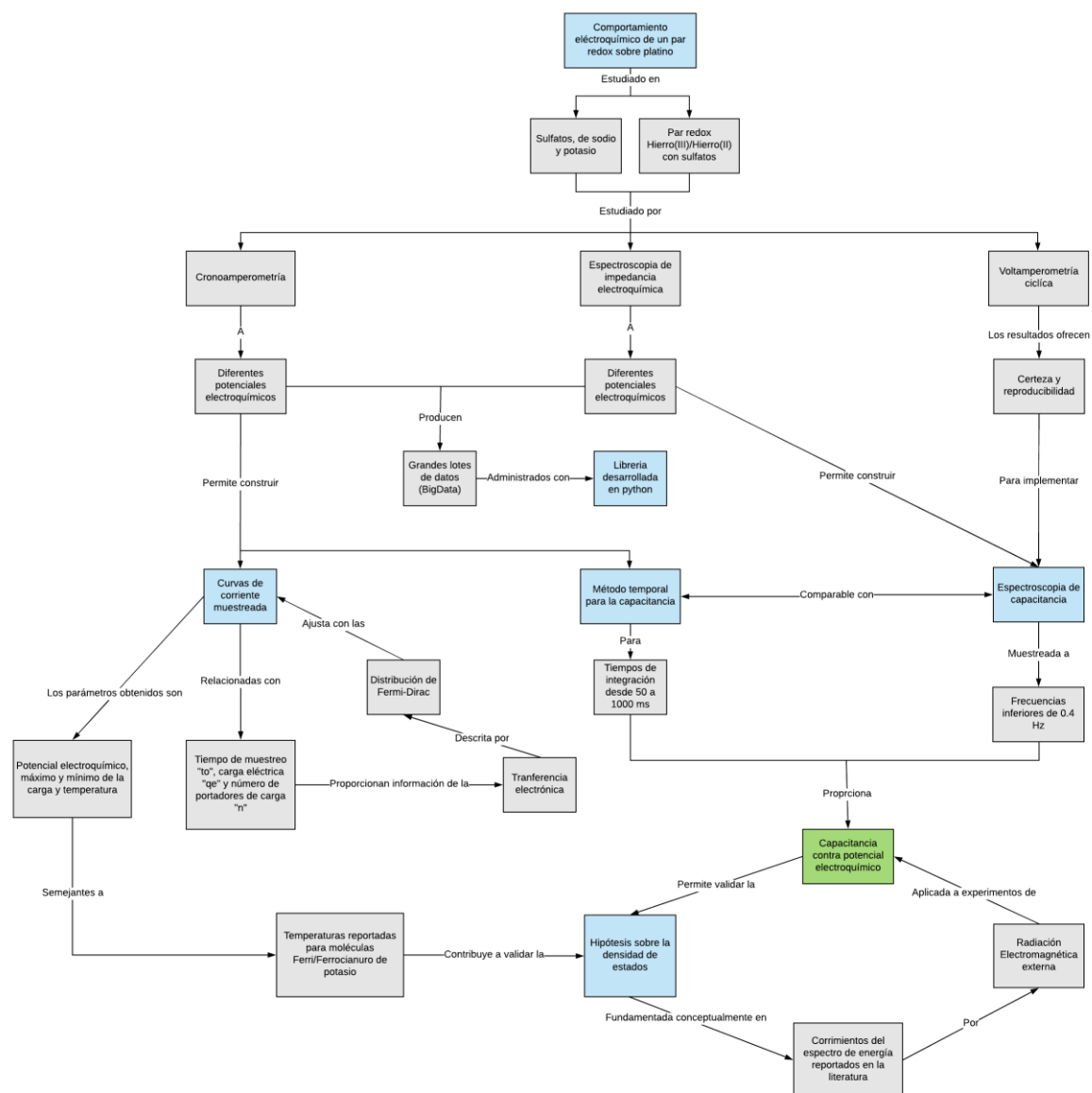
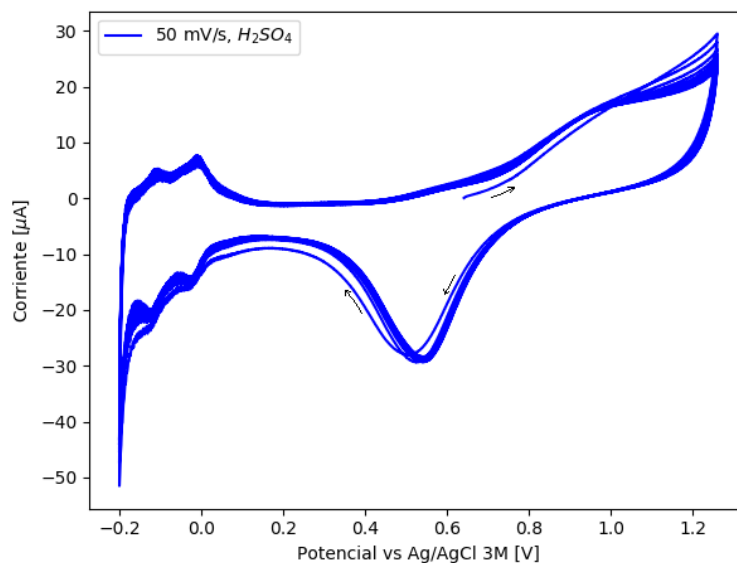
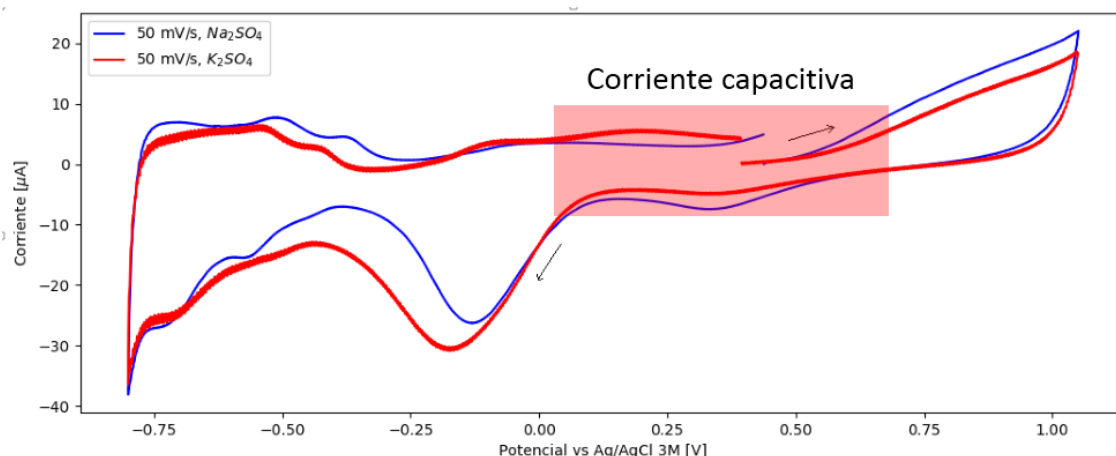


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos sucesivos (10 ciclos) representativos de un electrodo de Pt en 0.5 M H_2SO_4 obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Una vez obtenida una superficie de Pt de características físicas y químicas similares, y con la finalidad de obtener el comportamiento electroquímico del par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, se determinó la ventana de electroactividad del platino en ambos electrolitos (Na_2SO_4 y K_2SO_4). En la figura 9 se muestra que la ventana de electroactividad del platino se encuentra antes de la oxidación y reducción del Pt (Anexo A).

Figura 9. Voltamperogramas ($v = 50 \text{ mV/s}$) obtenidos sobre electrodo de Pt en $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (línea azul) y $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$ (línea roja).



3.1.2. Medidas voltamperométricas de los iones ferri y ferrocianuro. En la figura 10 se muestra el comportamiento electroquímico del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, por lo que la dirección del barrido de potencial fue iniciada en dirección negativa. La separación de los picos de potencial anódico y catódico fue $\sim 0.06 \text{ V}$, por tanto, el sistema es reversible electroquímicamente.

Con la finalidad de investigar si la presencia de iones sodio o potasio influyen en el comportamiento electroquímico del par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, en la figura 11 se presentan los voltamperogramas obtenidos usando como electrolito soporte Na_2SO_4 y K_2SO_4 . Se observa un pequeño corrimiento de los picos anódico y catódico dependiendo del electrolito soporte, esto se puede atribuir a la pequeña diferencia en las permitividades eléctricas de los contraiones de los electrolitos soporte (Van Beek), o debido a la diferencia en la concentración de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la solución.

Figura 10. Voltamperogramas cíclicos característicos ($\nu = 50 \text{ mV/s}$) de (a) una solución 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ y (b) Pt en 0.1 M Na_2SO_4 , obtenidas sobre Pt.

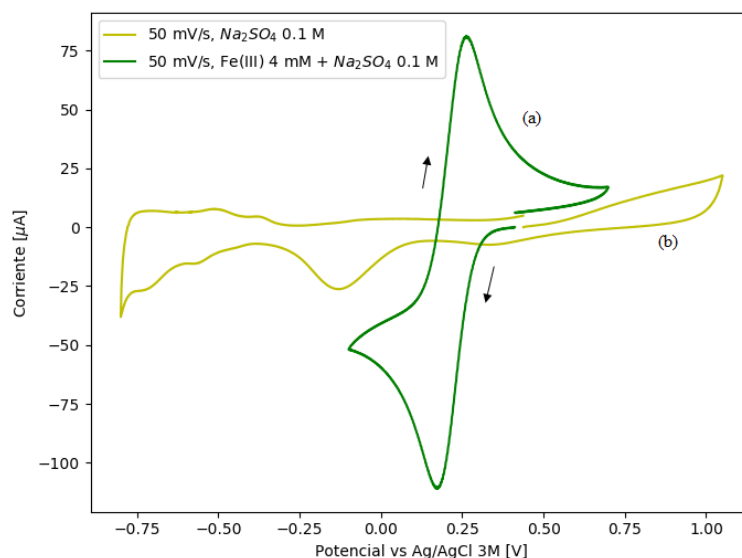
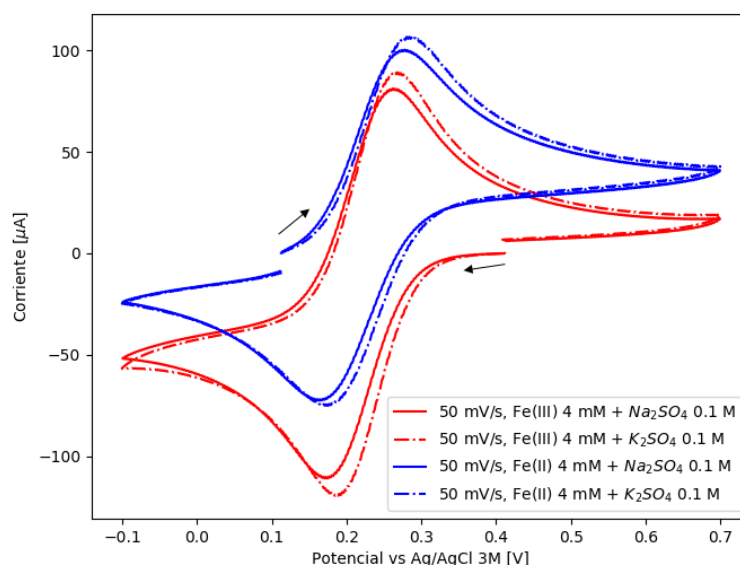


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos característicos ($\nu = 50 \text{ mV/s}$) de 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (curvas rojas) y 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curvas azules) en 0.1 M Na_2SO_4 (líneas continuas) y 0.1 M K_2SO_4 (líneas discontinuas) obtenidos sobre Pt.

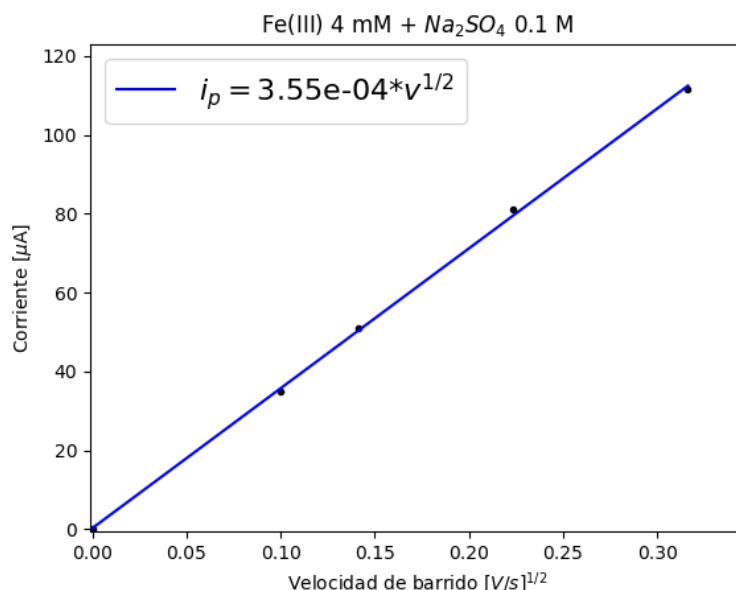


Después de renovar la superficie del electrodo física (pulido) y químicamente (voltamperometría) por primera vez, se decidió no realizar este procedimiento entre cada experimento, ya que no había diferencia significativa en los resultados y resultaba ser más práctico. Con el objetivo de mostrar la reproducibilidad de las medidas cuando no se renueva la superficie del electrodo, se realizaron medidas a diferentes velocidades de barrido (Anexos Figura 2) y los resultados se analizaron según la ecuación de Randles-Sevcik (Macdonald).

$$i_{pa} = 2.69 * 10^5 AD^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (4)$$

donde, i_{pa} es la corriente de pico anódica, D es el coeficiente de difusión, A es el área electroactiva, n el número de electrones transferidos, v la velocidad de barrido y C la concentración del ferricianuro de potasio. Debido a que los parámetros anteriores son constantes, si el comportamiento del ferricianuro de potasio sobre Pt es reproducible y repetible, entonces debe obtener una dependencia lineal entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. El factor de correlación fue 0.9997 (figura 12), lo cual demuestra que se obtienen medidas reproducibles sin necesidad de renovar la superficie de Pt.

Figura 12. Corriente pico anódica en función de la velocidad de barrido elevada a la 1/2, obtenidos sobre un electrodo de Pt en 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 (Anexos Figura B).

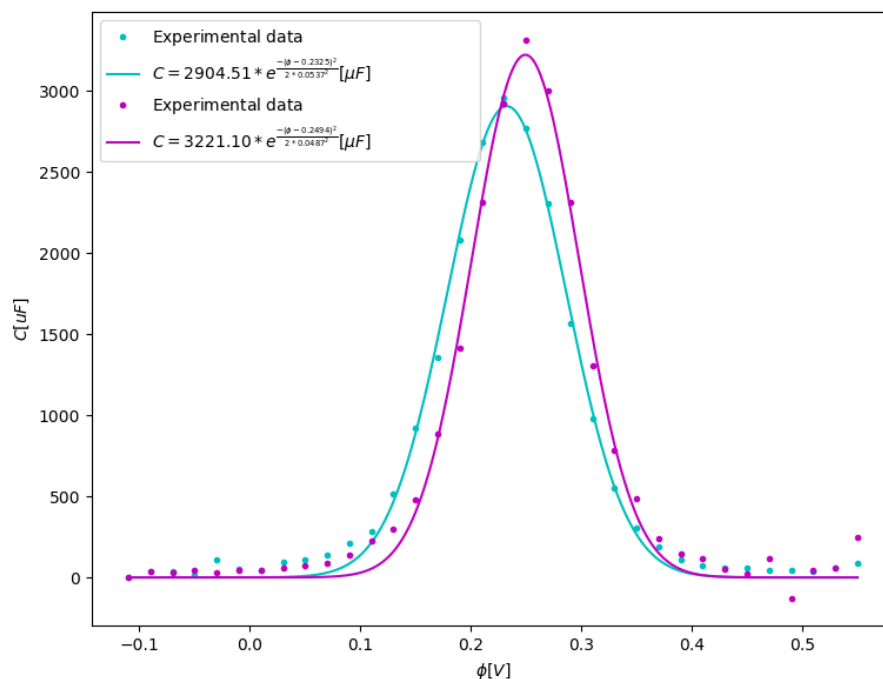


3.2. ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA

Debido a que la espectroscopia de impedancia ha sido usada para determinar electroquímicamente la densidad de estados en sólidos (J. Bisquert), así como en moléculas electroactivas inmovilizadas en monocapas autoensambladas (P. R. Bueno), puede ser posible la determinación de la densidad de estados de iones o moléculas en solución acuosa. De acuerdo a Trasatti (Trasatti) y Gerischer (Gerischer), la densidad de estados de especies químicas en solución está relacionada con el nivel de Fermi, la cual corresponde a la energía intermedia entre los orbitales más bajo desocupado y el más alto ocupado de un par redox. Por tanto, de aquí en adelante se presentan los resultados obtenidos de realizar mediciones con el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

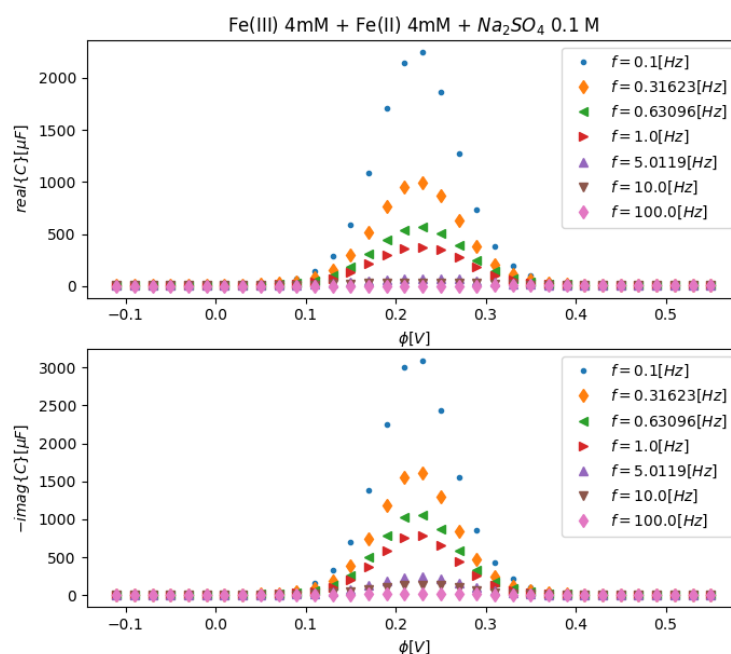
En la figura 13 se muestra la capacitancia en función del potencial aplicado referenciado al electrodo de Ag/AgCl(3.0 M KCl), que por facilidad de la discusión de aquí en adelante se simbolizará con la letra ϕ , determinado para el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. La capacitancia determinada tiene una forma de gaussiana (figura 13), y se observa un pequeño desplazamiento de 0.017 V dependiendo del electrolito soporte usado (Na_2SO_4 o K_2SO_4), lo cual confirma que esto se debe a la diferencia en las permitividades eléctricas de los contraiones de los electrolitos soporte (Na^+ y K^+) y no a un error en la preparación de las soluciones.

Figura 13. Curvas de capacitancia en función del potencial obtenidas sobre un electrodo de Pt para 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 (curva en cian), 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M K_2SO_4 (curva en magenta). Para ambas curvas el muestreo se realizó a una frecuencia de 0.316 Hz.



Es importante resaltar que el máximo de capacitancia corresponde con el potencial de media onda² de cada par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en cada electrolito soporte usado. La forma de gaussiana de la capacitancia muestra que más allá del potencial de media onda la densidad de estados disminuye. Por otra parte, el efecto de muestrear la capacitancia a mayores frecuencias lleva a la disminución en su magnitud, más el ancho de la curva se mantiene invariante, tanto para la parte real como para la parte imaginaria de la capacitancia compleja (figura 14).

Figura 14. Curvas de capacitancia versus potencial, obtenidas a diferentes frecuencia de muestreo, sobre electrodo de Pt para 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .



El ancho $\Delta\phi$ en [V] de las curvas de capacitancia fue de 0.35 V (figura 14), este resultado muestra que el ancho de la curva de capacitancia está limitada por la rápida transferencia de carga. En la referencia (P. R. Bueno) se informa un ancho cercano de 0.4 V en la curva de capacitancia, semejante al aquí encontrado. El

² También se conoce como potencial redox o nivel de Fermi referido al conductor electrónico.

electrodo de trabajo reportado en la referencia (P. R. Bueno) es de oro y tiene una monocapa donde la molécula redox se encuentra anclada, mientras, en esta investigación el par redox se encuentra en la solución y el electrodo de trabajo es de platino.

3.3. MÉTODO TEMPORAL PARA LA CAPACITANCIA E HIPÓTESIS SOBRE LA DENSIDAD DE ESTADOS

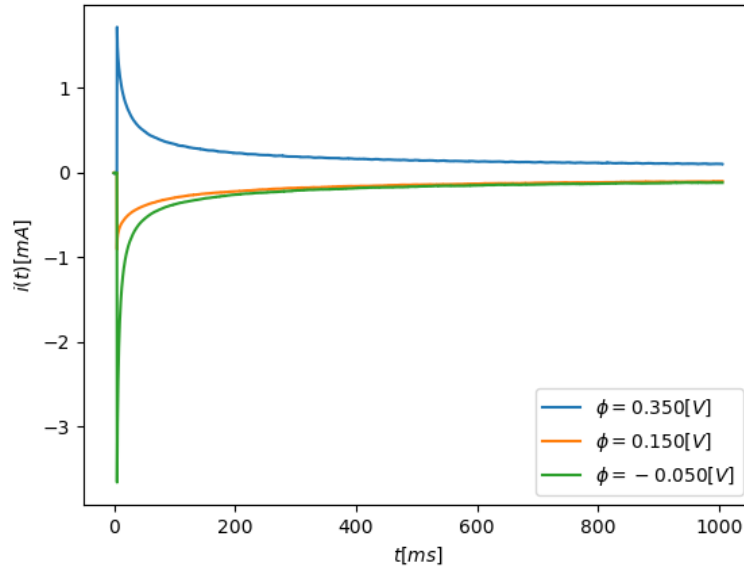
A continuación se describe el método utilizado para determinar la capacitancia a partir de los transitorios de corriente y la estrategia implementada para validar los resultados.

3.3.1. Método temporal para la obtención de la capacitancia. Cada potencial aplicado (utilizando la técnica de cronoamperometría), alrededor del potencial de circuito abierto, da como resultado un transitorio de corriente. Los transitorios de corriente decaen rápidamente en un tiempo mucho menor a 1 s hasta alcanzar un valor estable (figura 15).

De cada transitorio de corriente se determinó la carga eléctrica involucrada en el proceso de oxidación de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ o reducción de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, integrando cada transitorio de corriente (área bajo la curva) desde 50 ms hasta 1000 ms. Posteriormente, para determinar la capacitancia se derivó la carga eléctrica respecto al potencial con el que se obtuvo cada transitorio de corriente. En la figura 16 se muestra que al sobreponer las curvas de capacitancia obtenidas de la espectroscopia de capacitancia y del método temporal para la capacitancia se puede observar la correspondencia entre ambas medidas. Para realizar la comparación fue necesario hacer un cribado de las curvas de capacitancia obtenidas por espectroscopia de capacitancia, realizando iteraciones para 60 frecuencias desde 0.1 Hz hasta 100000 Hz. Paralelamente, se realizó un cribado de las medidas temporales para tiempos de integración desde 10 ms hasta 1000 ms, y

a través del error cuadrático medio se obtuvo la mejor correspondencia para un tiempo de 475 ms. Así, se encontró que las curvas de la espectroscopia de capacitancia son comprables desde 0.1 Hz hasta una frecuencia de 0.4 Hz, los cuales en el método temporal corresponden a tiempos de integración a cortos tiempos, esto se debe a que la contribución capacitiva de los transitorios de corriente se da en los primeros milisegundos de realizada la perturbación (Vazquez-Arenas).

Figura 15. Transitorios de corriente obtenidos sobre un electrodo de Pt para una solución 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .



En la figura 17 se muestran las curvas de capacitancia para distintas relaciones $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, en las cuales se observa que el máximo se desplaza en función de la concentración de las especies químicas, lo cual está de acuerdo con la dependencia del potencial con la concentración de la especie oxidante y reductora según la ecuación de Nernst (Bard).

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}} = E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}^0 + 0.06 \log [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}] \quad (5)$$

Figura 16. Curvas de capacitancia versus potencial obtenidas de: la espectroscopia capacitiva con frecuencia de muestreo $f_{sample} = 0.1 \text{ Hz}$, de los transitorios de corriente con tiempo de integración $t_{integration} = 475 \text{ ms}$, sobre electrodo de Pt en soluciones (a) y (b).

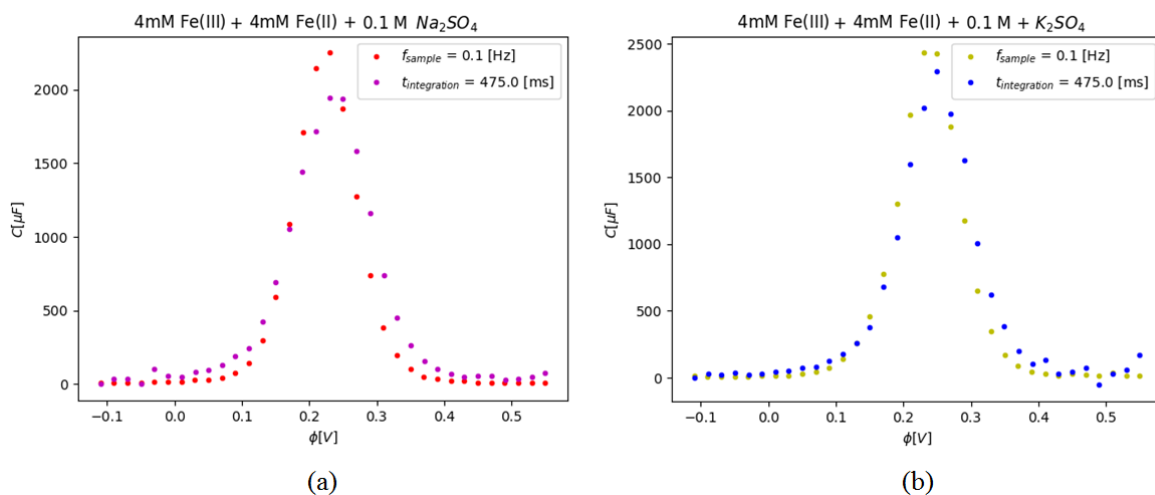
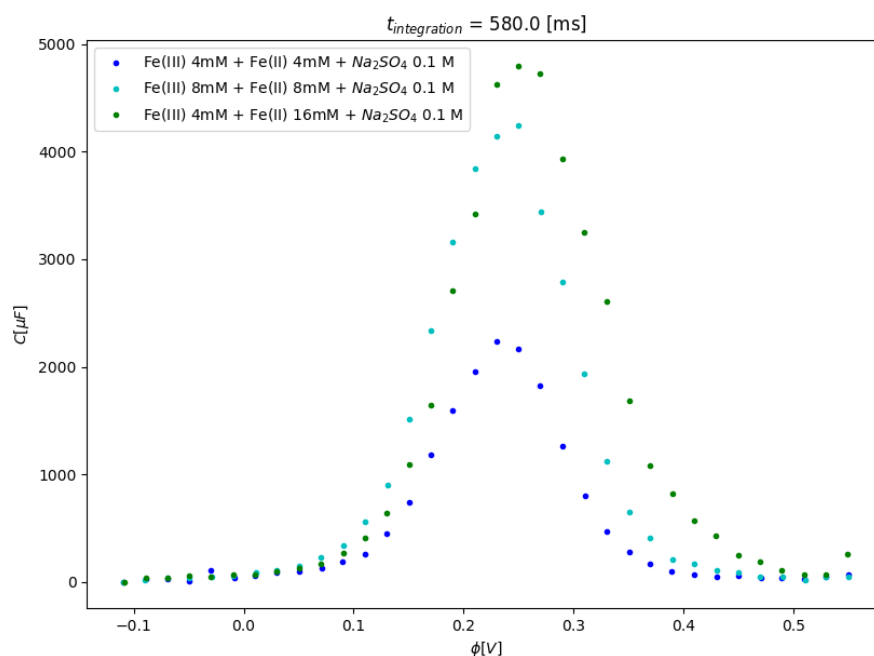


Figura 17. Curvas de capacitancia en función del potencial obtenidas de los transitorios de corriente, sobre electrodo de Pt, en soluciones con diferentes concentraciones. Tiempo de integración $t_i = 580 \text{ ms}$.



3.3.2. Validación de los resultados. Con la finalidad de validar el método aquí propuesto, se usó un circuito Resistencia-Condensador RC de capacitancia conocida; así, se aplicó el método temporal a un circuito RC y se obtuvo su capacitancia. Los datos de la figura 18a se ajustaron con una regresión lineal, de tal manera, que el intercepto corresponde con la capacitancia del capacitor. El método temporal para la capacitancia también se aplicó a otros valores de resistencia y capacitancia conocidas encontrando un mayor error en la determinación de la capacitancia cuando se utilizaron resistencias y condensadores comerciales, mientras, se obtuvo el menor error cuando se utilizaron elementos RC de precisión con valores, $R = 5.1 \text{ K}\Omega$ y $C = 1 \text{ }\mu\text{F}$ (tabla 3).

Figura 18. (a) Capacitancia en función del potencial para un tiempo de integración de 30 ms obtenidos a partir de (b) transitorios de corriente obtenidos para el circuito RC con valores conocidos $R = 12.13 \text{ K}\Omega$ y $C = 321.3 \text{ }\mu\text{F}$.

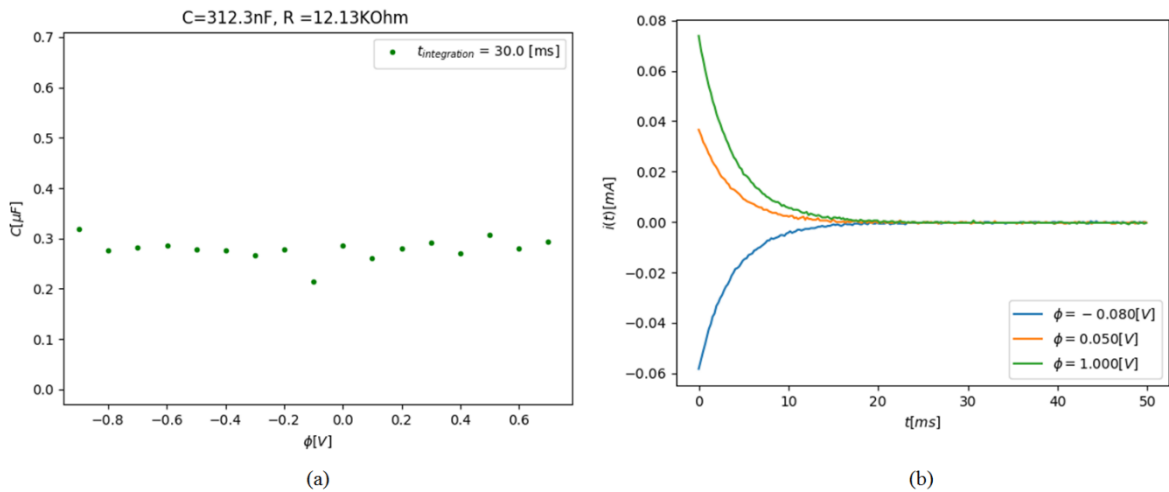


Tabla 3. Capacitancias obtenidas con el método temporal comparadas con capacitancias medidas con multímetro PeakTech 3725.

Resistencia medida directa [$k\Omega$]	Capacitancia medida directa [μF]	Capacitancia método temporal [μF]	Error capacitancia [%]
12.13	0.31	0.28	10
12.13	0.11	0.09	18
13.60	0.31	0.27	13
5.10	1.00	0.92	8

3.3.3. Hipótesis sobre la capacitancia electroquímica y la densidad de estados.

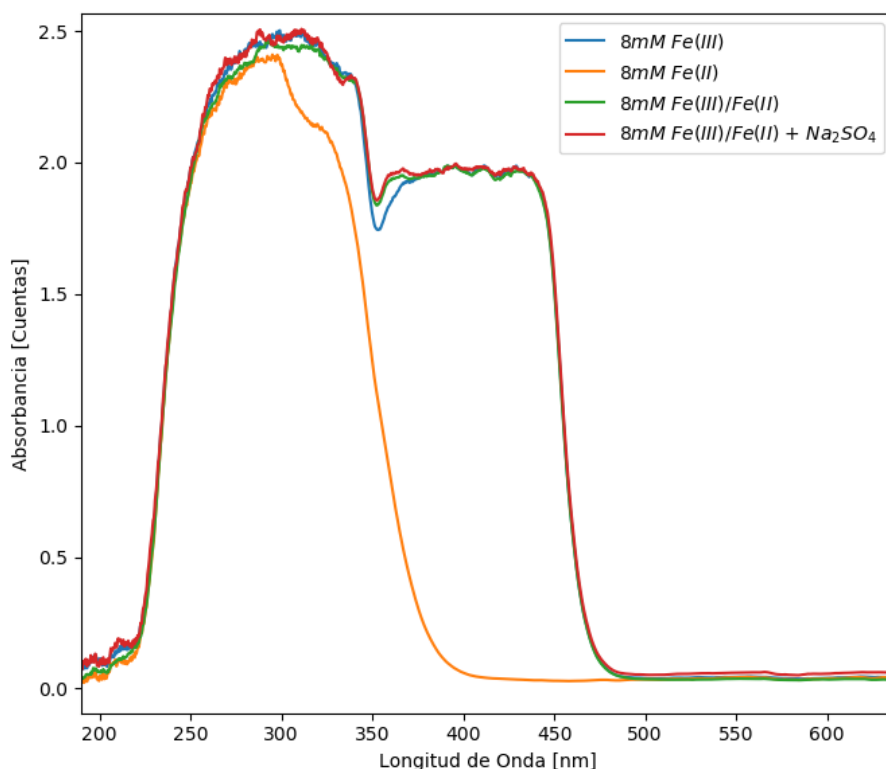
De la literatura se conoce que la capacitancia electroquímica C_e está relacionada con la densidad de estados electrónicos g_E (J. Bisquert). Por otra parte, la capacitancia en función del potencial, obtenida por los métodos electroquímicos implementados en este trabajo de investigación, tiene la particularidad que su ancho es de 0.35 V, en la literatura, para el par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, se reporta una densidad de estados experimental asociada a la capacitancia, con ancho cercano a 1 V (Morisaki)³. De lo anterior se plantea la hipótesis “El ancho de campana obtenido en los experimentos de esta investigación es estrecho porque solo se tiene acceso a uno o pocos niveles energéticos del par redox, luego, si se perturba el sistema con fotones, se reorganizará la densidad de estados, por lo tanto, C_e deberá cambiar”.

3.3.4. Espectros de absorbancia del par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. Los espectros de absorbancia indican una mayor absorción para el $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ a longitudes de

³ Los resultados de esta investigación se obtuvieron con electrodo de platino, mientras que los resultados de la literatura se obtuvieron sobre electrodo de platino recubierto por una capa de 20 nm de óxido de silicio.

onda en el rango ultravioleta, mientras el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, absorbe desde el ultravioleta hasta una parte del azul, entre 410 nm y 475 nm (figura 19).

Figura 19. Espectros de absorbancia; $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (curva azul), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curva naranja), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (curva verde) y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (curva rojo).

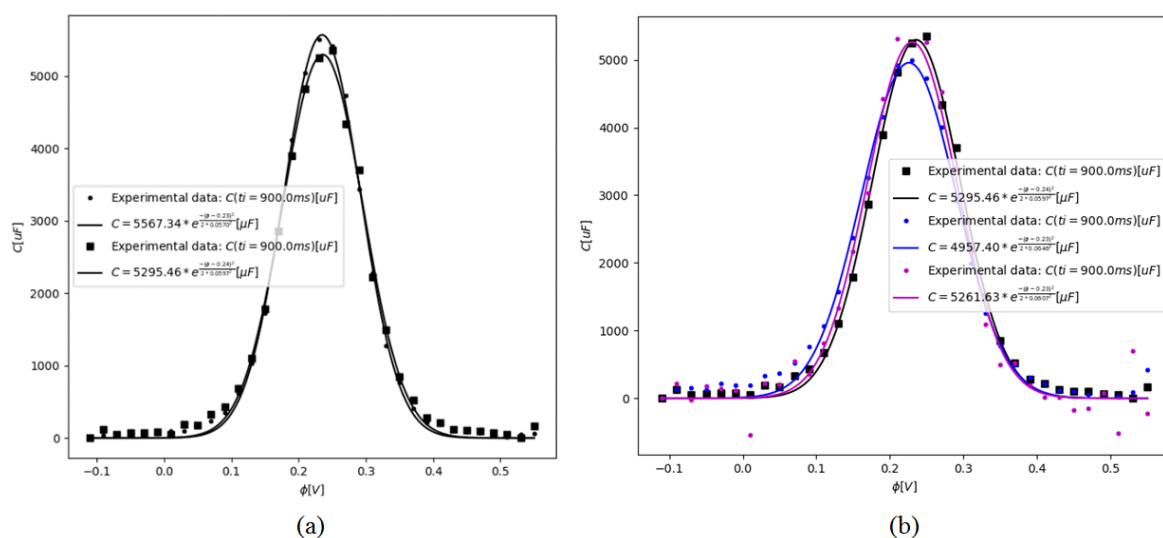


3.3.5. Caracterización fotoelectroquímica del $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. Con base en los espectros de absorbancia se optó por realizar medidas: sin luz, con luz monocromática de 475 nm donde la absorbancia es un 20% de la máxima y con luz monocromática de 410 nm donde la absorbancia es de un 80% de la máxima.

Las curvas de capacitancia contra potencial obtenidas con el método temporal, sin luz, son reproducibles (figura 20a). Por otra parte, las curvas de capacitancia medidas con luz de 475 nm y 410 nm en comparación con la capacitancia medida

sin luz, presentan un corrimiento de 9.1 mV (curva azul) y 4.8 mV (curva magenta) respectivamente (figura 20b).

Figura 20. Curvas de capacitancia versus potencial, (a) sin luz, (b) con luz de 475 nm (curva azul), luz de 410 nm (curva magenta) y sin luz (curva negra), para un tiempo de integración de 900 ms, con electrodo de Pt en solución 8 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 8 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .



Los corrimientos observados en las curvas de capacitancia sobre el $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ son del mismo orden de magnitud a los corrimientos vistos en espectros FT-IR por efecto Stark, sobre el mismo par redox (tabla 4) (Fan; Pharr). Luego, es posible asociar los corrimientos que ocurren en los espectros FT-IR a los corrimientos en las curvas de capacitancia, si la capacitancia medida está directamente relacionada con uno, o algunos de los estados del sistema estudiado. Esto sugiere que la hipótesis descrita en el ítem 3.3.3 es válida.

Tabla 4. Corrimiento en las curvas de capacitancia y corrimiento en espectros FT-IR por efecto Stark.

Corrimiento (luz de 475 nm) [meV]	Corrimiento (luz de 410 nm) [meV]	Corrimiento espectro FT-IR por efecto Stark (Fan; Pharr) [meV]
9.1	4.8	1.6 - 2.1

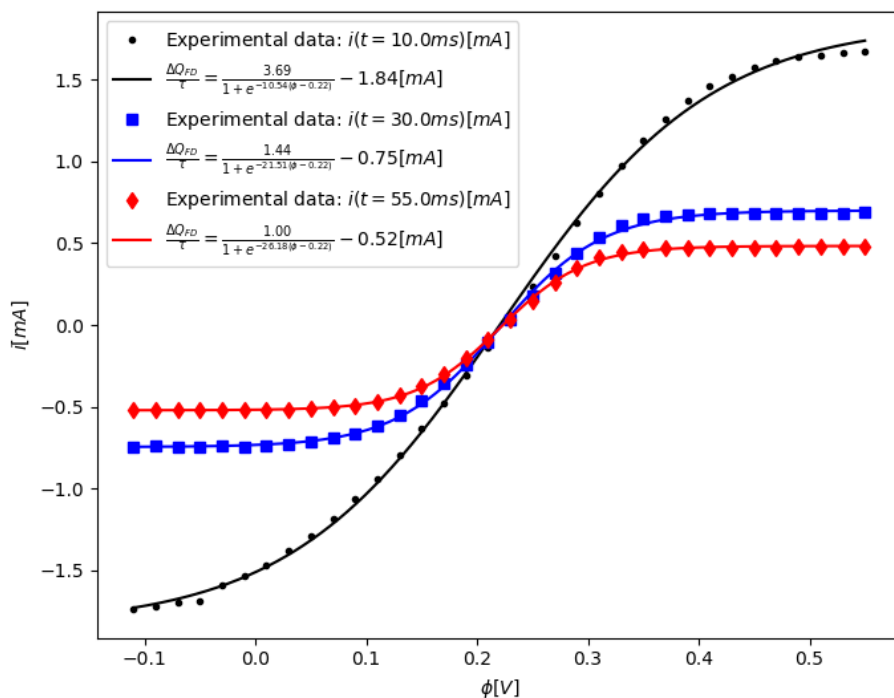
3.4. MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA LAS CURVAS DE CORRIENTE MUESTREADA

3.4.1. Curvas de corriente muestreada y comparación con la voltamperometría cíclica. El método para la reconstrucción de los voltamperogramas de corriente muestreada fue previamente descrito en la sección 1.5.

Entonces, es posible obtener un gran número de voltamperogramas dependiendo del tiempo del muestreo. En la figura 21 se observa una comparación de voltamperogramas reconstruidos a diferentes tiempos de muestreo, los cuales, mantienen el mismo perfil salvo un cambio en la amplitud de la corriente. Por otra parte, a potenciales mayores de 0.3 V y menores de 0.1 V la corriente tiende a mantenerse constante, mostrando que no hay otras reacciones electroquímicas, salvo la transformación de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y viceversa.

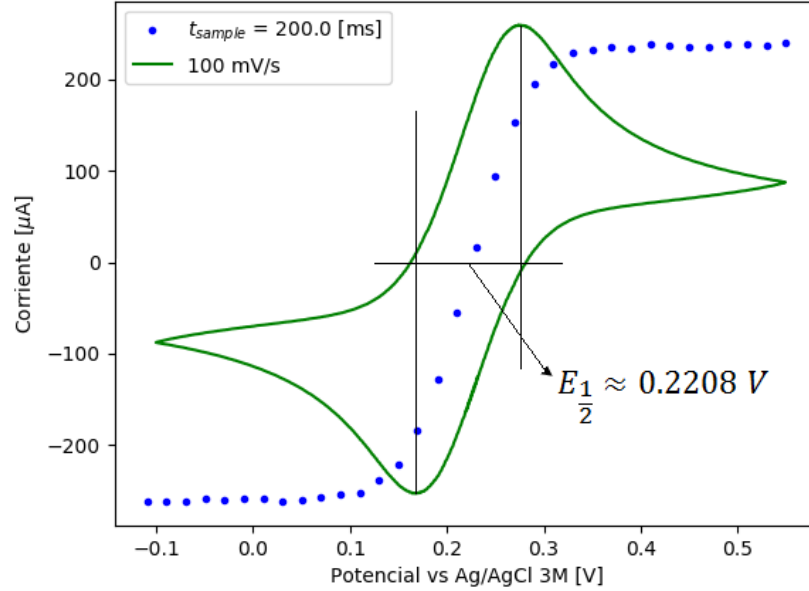
Comparanto los resultados obtenidos de la voltamperometría cíclica con la voltamperometría de corriente muestreada. Se observa que los máximos de corriente de ambos métodos coinciden para cierta velocidad de perturbación 100 mV/s y cierto tiempo de muestreo 200 ms. Por tanto, el voltamperograma de corriente muestreada también representa y describe el proceso redox, con el beneficio de desaparecer la influencia de la velocidad de perturbación sobre el proceso.

Figura 21. Voltamperogramas reconstruidos a diferentes tiempos de muestreo (10 ms, 30 ms y 55 ms), sobre electrodo de Pt para 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .



Desde la voltamperometría cíclica, la corriente muestreada y a partir de los potenciales para los que se da la corriente máxima y mínima, fue determinado el potencial de media onda. Dicho potencial coincidió con el potencial de circuito abierto 0.22 V, esto se debe a que las energías a las que ocurren los procesos de reducción y oxidación están a igual diferencia de potencial respecto al potencial de circuito abierto, siendo así, un proceso reversible controlado por difusión (figura 22).

Figura 22. Voltamperograma obtenido por voltampertometría cíclica a 100 mV/s (Linea solida verde), voltamperograma de corriente muestreada recosntruido a un tiempo de 200 ms (puntos en azul), sobre electrodo de Pt en 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .



3.4.2. Modelo físico matemático de los voltamperogramas de corriente muestreada. Debido a que el proceso estudiado involucra la transferencia de electrones (fermiones), y esta transferencia electrónica se realiza durante un determinado tiempo, la carga eléctrica se transfiere en unidades de carga que corresponden con la carga del electrón y se puede suponer un tiempo característico para el proceso de transferencia de carga. Entonces, de acuerdo a la estadística de Fermi-Dirac el valor esperado para la corriente es

$$\langle i \rangle = \frac{Nq_e}{\tau_0} \quad (6)$$

donde N es el número de portadores de carga, q_e es la carga fundamental del electrón, y τ_0 es el tiempo que dura la transferencia de carga. Además, la cantidad de portadores de carga disponibles se puede describir por la ec. (7).

$$N = \frac{N_0}{1 + e^{\beta(E - \bar{\mu})}} \quad (7)$$

Por lo tanto, cada voltamperograma de corriente muestreada fue ajustado a la función presentada en la ecuación (8) (figura 21). Esta función se asemeja a la distribución de Fermi Dirac de la ecuación (7) salvo por los parámetros Q_0 y Q_1 , que en este caso tendrían unidades de corriente. El parámetro Q_0 indica que tan ancho es el voltamperograma en el dominio de la corriente y el parámetro Q_1 corresponde con la corriente mínima de cada voltamperograma (figura 23c).

$$i(\phi) = \frac{Q_0}{1 + e^{\beta(\phi - \mu)}} + Q_1 \quad (8)$$

La variable ϕ representa la energía aplicada a cada experimento, luego, el parámetro μ también representa una energía.

Los resultados del modelo físico matemático, obtenidos para una misma solución a diferentes tiempos de muestreo (figura 21), mostraron que el parámetro μ está relacionado con el potencial de media onda por la carga eléctrica del único electrón que se transfiere por molécula en esta reacción (figura 23d).

Analizando los voltamperogramas se ha evidenciado que la reacción electroquímica es reversible. La solución de la segunda ley de Fick para sistemas reversibles da como resultado un modelo para la corriente en función del potencial semejante al mostrado en la ecuación (8) (Macdonald), donde el parámetro β está asociado con la temperatura, la constante de Faraday y la constante de gas ideal.

Luego, pensando en la estadística de Fermi-Dirac y realizando un análisis dimensional, es imaginable expresar el parámetro β en la ecuación (9) en términos de:

- La temperatura dada en Kelvin [K].
- La constante de Boltzmann en Joule sobre Kelvin [J/K], en lugar de la constante de gas ideal.

Además, que la carga eléctrica del electrón en Coulomb [C] sea absorbida por μ y ϕ , en lugar de utilizar la constante de Faraday dentro del parámetro β como lo hace el modelo de la referencia (Macdonald).

$$\beta = \frac{1}{K_B T} = \frac{1}{\frac{J}{K} * K} = \frac{1}{J} = J^{-1} \xrightarrow{o\ en} eV^{-1} \quad (9)$$

Por lo tanto, sin importar la perspectiva del modelo, β es un parámetro que depende de la temperatura. Los resultados sugieren temperaturas entre 400 K, para un tiempo de 55 ms y 1100 K para un tiempo de 10 ms (figuras 23a y 23b), lo cual podría ser interpretado como un error en la medición, ya que la temperatura a la que se encontraba la celda electroquímica era de 298 K. Sin embargo, estos rangos de temperatura aparentemente elevados concuerdan bastante bien con mediciones de temperaturas rotacionales y vibracionales reportadas para moléculas (Masoud; Ramos). Luego, podría hablarse de una mayor temperatura asociada a los procesos de transferencia electrónica, la cual sería mayor cuando ocurre la mayor transferencia de carga y existe el mayor número de estados accesibles, mientras que para el mayor tiempo (1000 ms) la temperatura calculada fue de 311.7 K, indicando que el sistema tiende al equilibrio donde transfiere la menor cantidad de carga, lo que corresponde con una disminución del número de estados accesibles.

Figura 23. Parámetros del modelo planteado en la ecuación (8) en función del tiempo de muestreo; (a) parámetro β , (b) parámetro T , (c) parámetros Q_0 y Q_1 y (d) parámetro μ ; sobre Pt en 4mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, 4mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ y 0.1 M Na_2SO_4 .

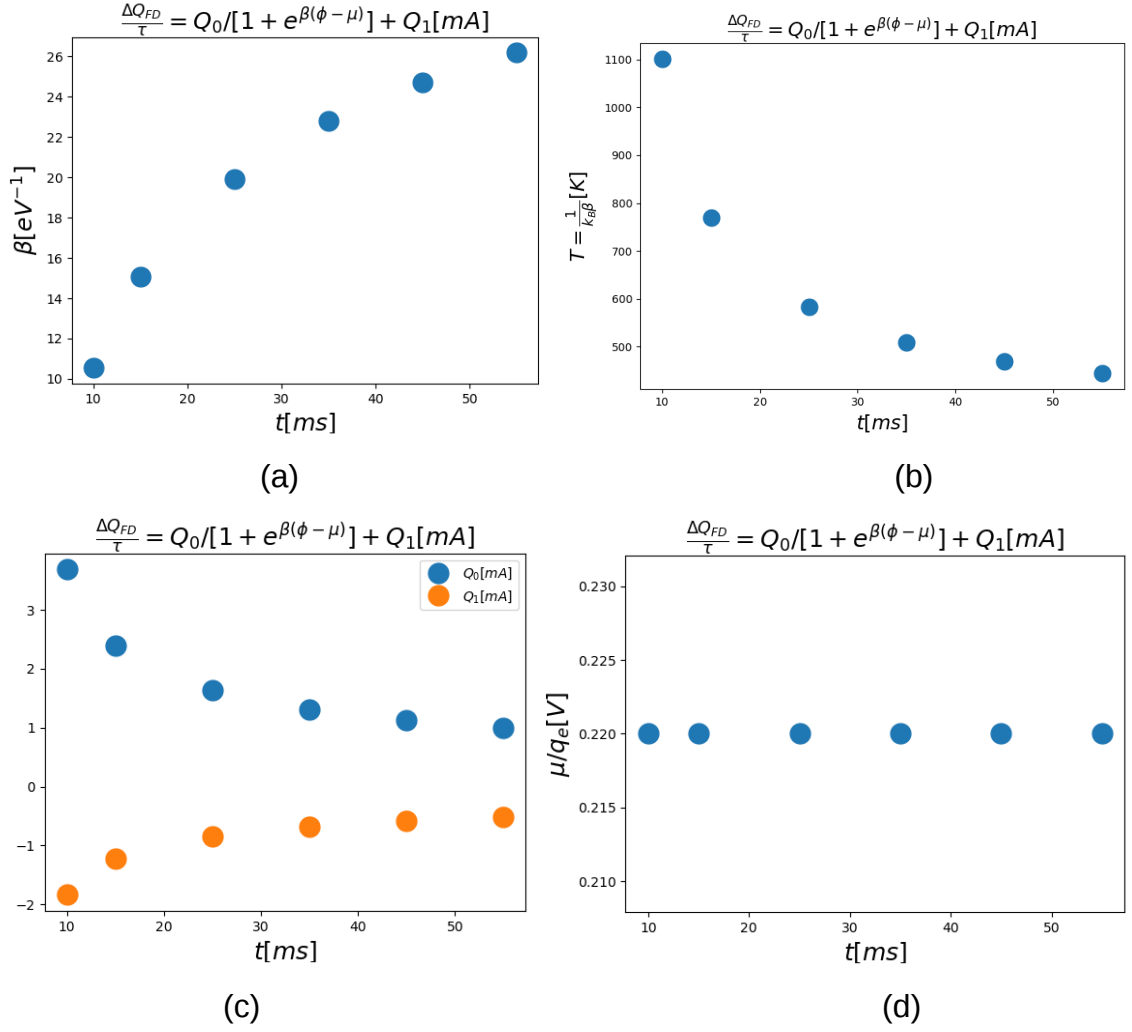
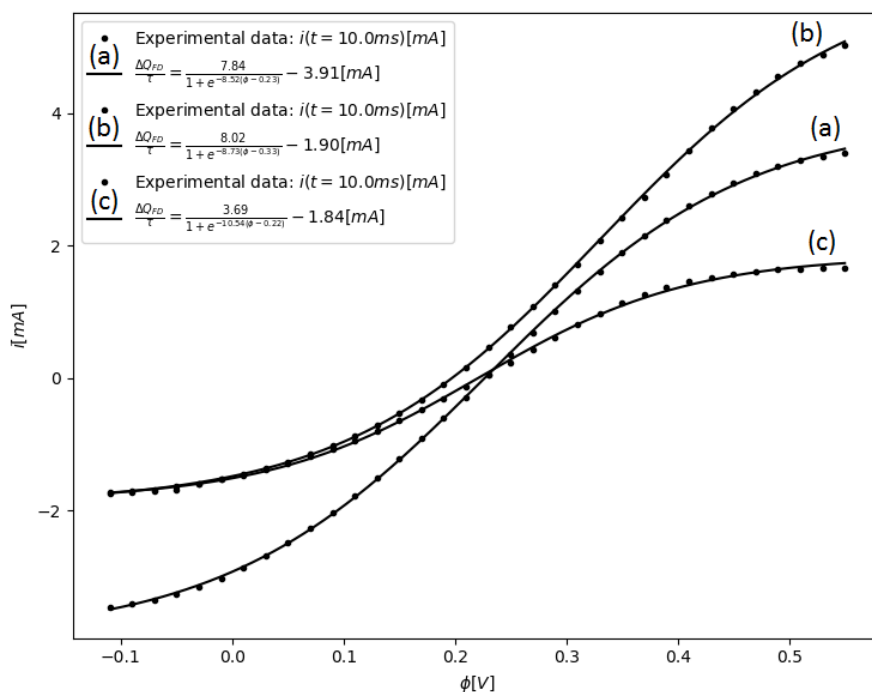


Figura 24. Voltamperogramas de corriente muestreada con $t = 10$ ms, para diferentes concentraciones (a) 8 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, (b) 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y 16 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, (c) 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, todas con electrolito soporte 0.1 M Na_2SO_4 , sobre Pt.



De las medidas para diferentes concentraciones y fijando el tiempo de muestreo en 10 ms, se puede observar que los parámetros Q_0 y Q_1 dependen directamente de la concentración del par redox. Las curvas (b) y (c) de la figura 24, comparten la misma concentración del agente reductor $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ quien es responsable del mínimo de corriente, por tanto el parámetro Q_1 es similar en las curvas (b) y (c) de la figura 24. De igual manera, el potencial de media onda μ/q_e depende de la concentración. Finalmente, no se observan grandes cambios en el parámetro β , de lo que se puede afirmar que este no depende directamente de la concentración (tabla 5).

Tabla 5. Parámetros μ y β , según la concentración del par $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$

Concentración $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ [mM]	Potencial de media onda μ/q_e [V]	Parámetro β [eV^{-1}]
4/4	0.22	10.54
8/8	0.23	8.52
4/16	0.33	8.73

3.5. LIBRERÍA *PYTHON* PARA EL PROCESAMIENTO DE LAS MEDIDAS

Para procesar los datos experimentales provenientes de la espectroscopia de impedancia electroquímica y la cronoamperometría, las cuales fueron procesadas a diferentes potenciales, frecuencias, tiempos de muestreo e intervalos de tiempo, se desarrolló una librería en *Python*. La librería está conformada por tres módulos o archivos con extensión *.py*; el primero contiene la clase llamada *getData* encargada de la administración de los datos, el segundo permitió crear el objeto de entrada con los datos provenientes de las mediciones electroquímicas, y el tercero es el módulo principal que se usó para importar el *inputObj* y crear el objeto “datos”, una vez se ha instanciado la clase *getData*.

3.5.1. El objeto *inputObj*. Este fue creado en formato *JSON*⁴ (esquema 1), implementado como un diccionario cuyas claves “keys” son: *name*, *eis* y *scv*. La clave *name* contiene información de la solución preparada donde también se indican las concentraciones de sus compuestos, las claves *eis* y *scv* conducen a una lista de tantos diccionarios como resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica y cronoamperometría se tengan. Tales diccionarios contienen las claves *path* y *phi*. La clave *path* conduce a la ruta del archivo con extensión *.txt*, que

⁴ Las siglas en ingles son abreviación de *JavaScript Object Notation*.

contiene los resultados del experimento realizado, al potencial⁵ almacenado con la clave *phi*.

Figura 25. Estructura del objeto de entrada de datos *InputObj* en formato *JSON*.

```
inputObj = {
  'name': 'The name of experiment',
  'eis': [
    {
      'path': 'The file name with path (impedance data), e.g.
/data/eis1.txt',
      'phi': 0.0 # The value of external potential to the
measure
    }
  ],
  'scv': [
    {
      'path': 'The file name with path (currents and voltages
data), e.g. /data/step1.txt',
      'phi': 0.0 # The value of external potential to the
measure
    }
  ]
}
```

3.5.2. La clase *getData*. Esta contiene los siguientes atributos: el potencial suministrado el cual es constante, cada una de las medidas de impedancia electroquímica (la impedancia, la magnitud de la impedancia, la fase, la capacitancia y la frecuencia), y las medidas de cronoamperometría (la corriente, el potencial y el tiempo). Una vez se ha instanciado la clase, cada atributo almacena información en una lista, que a su vez contiene “n” listas que corresponden a los “n” experimentos de impedancia y “n” experimentos de cronoamperometría, para un total de “2n” archivos leídos. Cada experimento de impedancia puede contener cerca de 61 frecuencias mientras que cada cronoamperometría puede contener hasta 4806 tiempos. Otra labor importante de la clase *getData* es la adquisición y administración de los datos, la cual es ejecutada a través de sus métodos.

⁵ El potencial de electrodo es constante y es referido al electrodo de Ag/AgCl(3.0 M KCl).

Los métodos *setData*, *addEISdata* y *addSCVdata*, se encargan de recolectar y distribuir la información proveniente de los “2n” archivos. Por otra parte, los demás métodos creados se separaron en dos categorías:

- a. Métodos para combinar y procesar información de experimentos a diferentes potenciales. Los nombres de estos métodos inician con la palabra *get*.
- b. Métodos para graficar o presentar los resultados obtenidos de los métodos definidos en el ítem (a). Los nombres de estos métodos inician con la palabra *plot*.

Con el fin de explicar características semejantes en la construcción de los métodos, de aquí en adelante se denominan métodos *get* a los métodos expresados en el ítem (a) y métodos *plot* a los expresados en el ítem (b).

Dependiendo de la medida electroquímica (temporal o en dominio de la frecuencia), los métodos *get* tienen un argumento que permite al usuario definir el tiempo o la frecuencia que será usada para muestrear o recorrer sobre las “n” listas. Se debe recordar que cada lista corresponde a un experimento y según el tipo de experimento contiene una cantidad de frecuencias o tiempos. El recorrido en las “n” listas se realizará con un ciclo *for*, por ejemplo, en el caso del método *getC_mu*, el usuario puede ingresar el argumento *freq*, que se refiere a la frecuencia de muestreo con la que se construirá la curva de capacitancia contra potencial electroquímico.

El método *getC_mu* también contiene un algoritmo para ajustar la frecuencia seleccionada por el usuario con una de las frecuencias reales de los experimentos; las cuales son comparadas con la frecuencia seleccionada por el usuario, que es modificada por una tolerancia más o menos un tanto por ciento, luego de la comparación queda una lista con pocas frecuencias de las cuales se escoge la frecuencia más cercana o de menor error absoluto respecto a la seleccionada por el usuario. Finalmente el método retorna el potencial, la capacitancia compleja y la frecuencia de muestreo. Además, para procesar información de los experimentos de impedancia electroquímica, está el método *getZ_mu* que contiene el mismo

algoritmo de ajuste de frecuencia descrito para el método *getC_mu*, salvo que este método retorna la impedancia compleja además del potencial y la frecuencia de muestreo.

Los métodos *getI_mu* y *getC_mu_ti* trabajan con las medidas de dominio temporal. Al tener en cada medida más de 4000 datos de tiempo y por ende igual cantidad de corrientes, se optó por usar la librería de interpolación *scipy.interpolate.interp1d* para realizar el muestreo de los tiempos, en lugar de implementar el algoritmo de búsqueda y comparación. El método *getI_mu* además de retornar la corriente muestreada y el potencial también construye un archivo de extensión *.txt* donde se almacena el potencial y la corriente muestreada, para usuarios que deseen visualizar y comparar los resultados en herramientas como *Origin* o *Excel*. Por otra parte, el método *getC_mu_ti* calcula la carga hasta un tiempo de integración *ti*. A continuación la carga es diferenciada respecto al potencial y finalmente el método retorna el potencial, la carga y la capacitancia.

La clase *getData* contiene tres métodos especialmente contruidos, con el objetivo de ajustar las curvas experimentales de corriente muestreada a un modelo físico matemático. La función de ajuste tiene la forma de una de distribución de Fermi Dirac y fue implementada con el método *fermiDiracFun*. A continuación se encuentra el método *fermiDiracInverseModel* basado en un algoritmo de optimización *basin-hopping*, este permite obtener los parámetros que ajustan a la función de distribución. Por último está el método *getfermiDiracInRange*, encargado de recolectar los parámetros del modelo para varias curvas de corriente muestreada, y así visualizar el comportamiento de los parámetros en función del tiempo de muestreo. Bajo el mismo algoritmo descrito en este párrafo se construyeron los métodos *gaussianFun*, *gaussianInverseMode* y *getgaussianInRange*, con la diferencia que los datos experimentales de capacitancia electroquímica, se ajustaron a los parámetros de una función tipo gaussiana.

Finalmente, están los métodos *plot* para la visualización de los resultados (tabla 6).

Tabla 6. Métodos de visualización que contiene la clase *getData* y su uso.

Nombre del Método	Uso
<i>plotC_mu</i>	Gráfica la capacitancia obtenida de las espectroscopias de impedancia electroquímica contra el potencial.
<i>plotZ_mu</i>	Gráfica la impedancia obtenida de las espectroscopias de impedancia electroquímica contra el potencial.
<i>plotI_t</i>	Gráfica los “n” transitorios de corriente función del tiempo.
<i>plotI_mu</i>	Gráfica la corriente muestreada contra el potencial.
Nombre del Método	Uso
<i>plotC_mu_ti</i>	Gráfica la capacitancia obtenida de los transitorios de corriente contra el potencial.
<i>plotFermiDiracInRange</i>	Gráfica los parámetros del modelo físico-matemático aplicado a los datos experimentales de corriente muestreada, en función del tiempo de muestreo.

4. CONCLUSIONES

- A partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica se obtuvo curvas de capacitancia en función del potencial, referenciado al electrodo de Ag/AgCl(3.0 M KCl), para el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en dos electrolitos soporte. Fue posible reconstruir hasta 61 curvas de capacitancia, tantas como las 61 frecuencias medidas con la espectroscopia de impedancia electroquímica en un intervalo entre 0.1 Hz y 100 kHz. Se encontró que las curvas de capacitancia a diferentes frecuencias conservan una forma semejante salvo un cambio de magnitud. Las curvas de capacitancia mostraron una amplitud apreciable para frecuencias menores de 5 Hz.
- Los resultados experimentales de capacitancia en función del potencial, voltamperometría cíclica y corriente muestreada, mostraron que hay un corrimiento de +16.9 mV en el potencial de media onda cuando se cambió el electrolito soporte, sulfato de sodio por sulfato de potasio. Por lo tanto, si se asume válida la hipótesis que la capacitancia se relaciona con la densidad de estados electrónicos, entonces, el cambio de electrolito soporte afecta la distribución de estados al estar relacionada con la capacitancia.
- Para cualquier frecuencia inferior a 0.4 Hz, la capacitancia muestreada a una única frecuencia para diferentes potenciales tiene su correspondiente capacitancia obtenida a un único tiempo de integración para diferentes potenciales.
- Según la hipótesis planteada en la sección 3.3.3, los resultados de las medidas de capacitancia muestran que hay un pequeño desplazamiento de las curvas cuando se excita la solución con luz de 475 nm y 410 nm de longitud de onda. Estas longitudes de onda se encuentran dentro de la región de mayor absorbancia del par redox. Por lo tanto, las medidas de capacitancia para la

celda electroquímica, compuesta por el conductor electrónico de platino y el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en solución, proporcionan información de la densidad de estados efectiva del sistema redox.

- La transferencia electrónica en la interfase debido al suministro de un potencial externo fue descrita por la estadística de Fermi-Dirac, lo cual fue modelado en las curvas de corriente muestreada. A partir de este modelado se obtuvo temperaturas semejantes a las temperaturas rotacionales y vibracionales reportadas para moléculas binarias.
- Se desarrolló una librería en *python* que permite obtener curvas de corriente muestreada y curvas de capacitancia para diferentes potenciales a partir de datos experimentales de espectros de impedancia electroquímica y cronoamperometrías. La implementación de la librería sobre los datos experimentales permitió que las curvas de corriente muestreada y capacitancia en función del potencial fueran construidas, comparadas y modeladas matemáticamente de manera más eficiente que con las herramientas tradicionalmente usadas en electroquímica.

5. RECOMENDACIONES

- Para determinar el efecto de la agitación térmica en la determinación de la capacitancia, se recomienda realizar mediciones de cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica sobre el par redox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, variando la temperatura de forma controlada, de tal manera que la solución no cambie de fase.
- Determinar la capacitancia en función del potencial por el método temporal para otros pares redox, con la perspectiva de determinar las condiciones experimentales sin necesidad de comparar los resultados con aquellos obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica.

BIBLIOGRFÍA

- Bard, Allen J and Faulkner, Larry R and Leddy, Johna and Zoski, Cynthia G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. Nueva York: Wiley, 1980.
- Barsoukov, Evgenij and Ryu, Sang Hyo and Lee, Hosull. "A novel impedance spectrometer based on carrier function Laplace-transform of the response to arbitrary excitation." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 536.1-2 (2002): 109-122.
- Bisquert, Juan and Fabregat-Santiago, Francisco and Mora-Sero, Iván and Garcia-Belmonte, Germá and Barea, Eva M and Palomares, Emilio. "A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors." *Inorganica Chimica Acta* 361.3 (2008): 684-698.
- Bisquert, Juan. "Physical electrochemistry of nanostructured devices." *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.1 (2008): 49-72.
- Bockris, John O'M and Conway, Brian E and Yeager, Ernest and White, Ralph E. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Vol. 8. Nueva York: Springer, 1980.
- Bryan, Thomas and Luo, Xiliang and Bueno, Paulo R and Davis, Jason J. "An optimised electrochemical biosensor for the label-free detection of C-reactive protein in blood." *Biosensors and Bioelectronics* 39.1 (2013): 94-98.
- Bueno, Paulo R and Benites, Tiago A and Davis, Jason J. "The Mesoscopic Electrochemistry of Molecular Junctions." *Scientific reports* 6 (2016): 18400.
- Bueno, Paulo R and Davis, Jason J. "Measuring quantum capacitance in energetically addressable molecular layers." *Analytical chemistry* 86.3 (2014): 1337-1341.
- Bueno, Paulo R and Fabregat-Santiago, Francisco and Davis, Jason J. "Elucidating capacitance and resistance terms in confined electroactive molecular layers." *Analytical chemistry* 85.1 (2012): 411-417.
- Bueno, Paulo R and Feliciano, Gustavo T and Davis, Jason J. "Capacitance spectroscopy and density functional theory." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.14 (2015): 9375-9382.

- Bueno, Paulo R and Miranda, David A. "Conceptual density functional theory for electron transfer and transport in mesoscopic systems." *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.8 (2017): 6184--6195.
- Bueno, Paulo R and Mizzon, Giulia and Davis, Jason J. "Capacitance spectroscopy: a versatile approach to resolving the redox density of states and kinetics in redox-active self-assembled monolayers." *The Journal of Physical Chemistry B* 116.30 (2012): 8822-8829.
- Cecchetto, Juliana and Fernandes, Flávio CB and Lopes, Rute and Bueno, Paulo R. "The capacitive sensing of NS1 Flavivirus biomarker." *Biosensors and Bioelectronics* 87 (2017): 949--956.
- Chidsey, Christopher ED and Murray, Royce W. "Electroactive polymers and macromolecular electronics." *Science* 231.4733 (1986): 25-31.
- . "Redox capacity and direct current electron conductivity in electroactive materials." *The Journal of Physical Chemistry* 90.7 (1985): 1479-1484.
- Fan, Qinbai and Ng, Lily M. "In Situ FTIR-ATR Study of p-Silicon Photoelectrode/Potassium Ferri-Ferrocyanide Electrolyte Interface." *Journal of the Electrochemical Society* 141.12 (1994): 3369-3375.
- Fernandes, F. C., Santos, A., Martins, D. C., Góes, M. S., Bueno, P. R. "Comparing label free electrochemical impedimetric and capacitive biosensing architectures." *Biosensors and Bioelectronics* 8.16 (2016): 8931-8938.
- Fernandes, Flávio C Bedatty and Bueno, Paulo R. "Optimized electrochemical biosensor for human prostatic acid phosphatase." *Sensors and Actuators B: Chemical* 253 (2017): 1106-1112.
- Gerischer, Heinz and Decker, Franco and Scrosati, Bruno. "The electronic and the ionic contribution to the free energy of alkali metals in intercalation compounds." *Journal of the Electrochemical Society* 141.9 (1994): 2297-2300.
- Hong, Felix T and Mauzerall, David. "Interfacial photoreactions and chemical capacitance in lipid bilayers." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 71.4 (1974): 1564-1568.
- Instruments, Gamry. "Basics of electrochemical impedance spectroscopy." 1-30 (2007).

- Johnson, Anthony and Song, Qifeng and Ko Ferrigno, Paul and Bueno, Paulo R and Davis, Jason J. "Sensitive Affimer and Antibody Based Impedimetric Label-Free." *Analytical chemistry* 84.15 (2012): 6553--6560.
- Klotz, D and Schönleber, M and Schmidt, JP and Ivers-Tiffée, E. "New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data." *Electrochimica Acta* 56.24 (2011): 8763-8769.
- Lehr, Joshua and Fernandes, Flávio C Bedatty and Bueno, Paulo R and Davis, Jason J. "Label-free capacitive diagnostics: exploiting local redox probe state occupancy." *Analytical chemistry* 86.5 (2014): 2559-2564.
- Luryi, Serge. "Quantum capacitance devices." *Applied Physics Letters* 52.6 (1988): 501-503.
- Lvovich, Vadim F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, Nueva Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- Macdonald, Digby D. *Transient Techniques in Electrochemistry*. Nueva York: Plenum Press, 1977.
- Marcus, Rudolph A. "On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I." *The Journal of Chemical Physics* 24.5 (1956): 966-978.
- Mark, BT and Orazem, E and Tribollet, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, Nueva Jersey: John Willey & Sons, 2008.
- Masoud, N and Martus, K and Figus, M and Becker, K. "Rotational and vibrational temperature measurements in a high-pressure cylindrical dielectric barrier discharge (C-DBD)." *Contributions to Plasma Physics* 45.1 (2005): 32-39.
- Méndez, Adrian Francisco Gil. *Estudio de procesos electroquímicos en ácido sulfúrico: especies químicas solubles y electropolimerización*. México: Tesis de Maestría, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA, 1994.
- Miranda, David A and Bueno, Paulo R. "Density functional theory and an experimentally-designed energy functional of electron density." *Royal Society of Chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics* 18.37 (2016): 25984-25992.

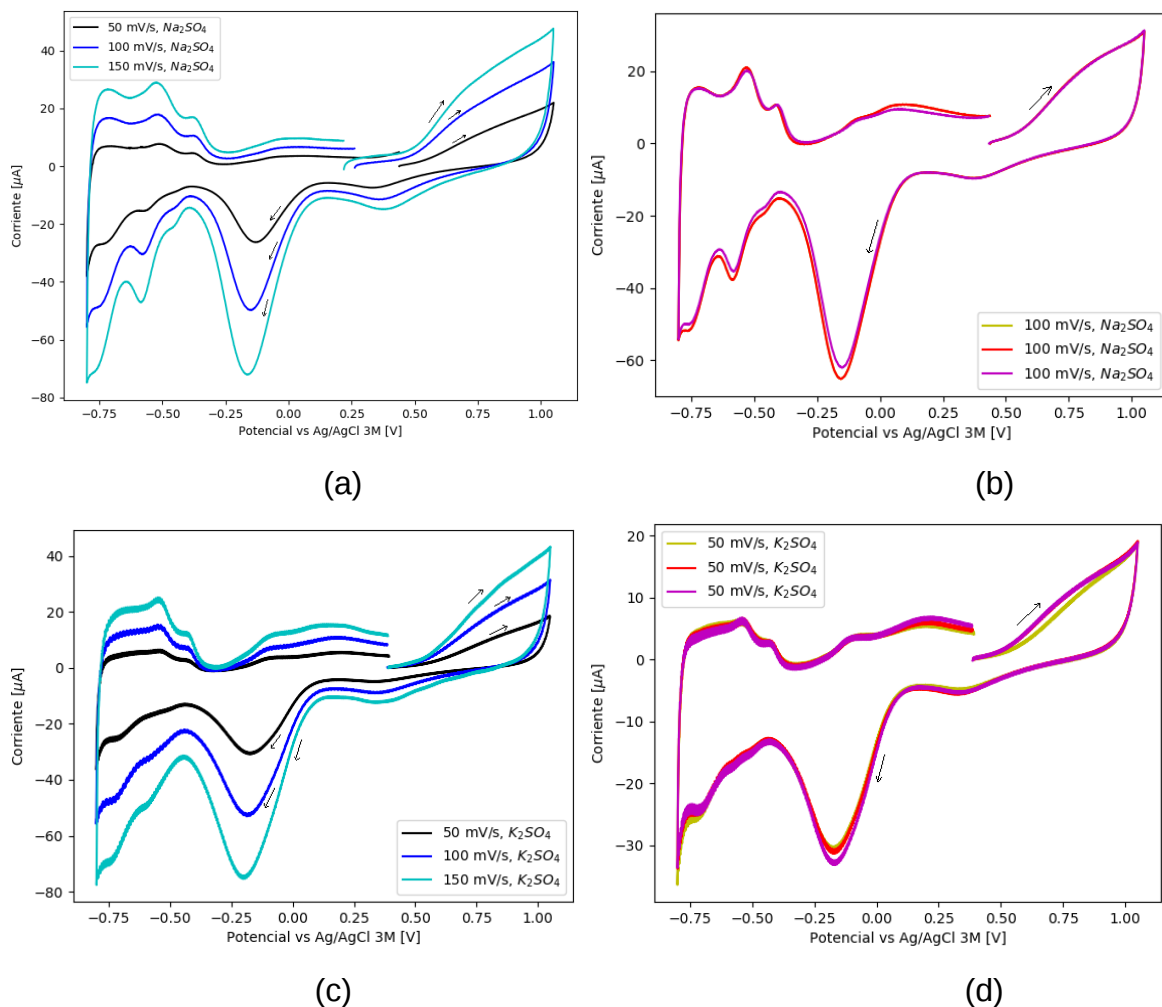
- Morisaki, H and Ono, H and Yazawa, K. "Measurement of the Density of Electronic States in Aqueous Electrolytes Using Oxide-Covered Pt-Silicide Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 135.2 (1988): 381-383.
- Pharr, Christine M and Griffiths, Peter R. "Infrared spectroelectrochemical analysis of adsorbed hexacyanoferrate species formed during potential cycling in the ferrocyanide/ferricyanide redox couple." *Analytical Chemistry* 69.22 (1997): 4673-4679.
- Ramos, R and Cunge, G and Touzeau, M and Sadeghi, N. "Absorption spectroscopy in BCl₃ inductively coupled plasmas: determination of density, rotational, translational and vibrational temperatures of BCl molecule." *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.11 (2008): 115205.
- Ribeiro, W. C., Gonçalves, L. M., Liébana, S., Pividori, M. I., & Bueno, P. R. "Molecular conductance of double-stranded DNA evaluated by electrochemical capacitance spectroscopy." *Nanoscale* 8.16 (2016): 8931-8938.
- Santos, Adriano and Carvalho, Fernanda C and Roque-Barreira, Maria-Cristina and Bueno, Paulo R. "Impedance-derived electrochemical capacitance spectroscopy for the evaluation of lectin--glycoprotein binding affinity." *Biosensors and Bioelectronics* 62 (2014): 102-105.
- Takano, Kiyonami and Nozaki, Ken and Saito, Yoshiyasu and Kato, Ken and Negishi, Akira. "Impedance Spectroscopy by Voltage-Step Chronoamperometry Using the Laplace Transform Method in a Lithium-Ion Battery." *Journal of the Electrochemical Society* 147.3 (2000): 922-929.
- Tanimoto, Sachiko and Ichimura, Akio. "Discrimination of inner-and outer-sphere electrode reactions by cyclic voltammetry experiments." *Journal of Chemical Education* 90.6 (2013): 778-781.
- Torres, Luz Maria and Gil, Adrian F and Galicia, Laura and González, Ignacio. "Understanding the difference between inner-and outer-sphere mechanisms: An electrochemical experiment." *Journal of chemical education* 73.8 (1996): 808.
- Trasatti, Sergio. "The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)." *Pure and Applied Chemistry* 58.7 (1986): 955-966.

Van Beek, Wim M and Mandel, Michel. "Static relative permittivity of some electrolyte solutions in water and methanol." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 74 (1978): 2339-2351.

Vazquez-Arenas, Jorge and Vázquez, Gerardo and Meléndez, Angel M and González, Ignacio. "The Effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ Step on Copper Electrocrystallization in Acid Noncomplexing Electrolytes." *Journal of The Electrochemical Society* 154.9 (2007): D473-D481.

ANEXOS

Figura A. Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Pt en (a,b) 0.1M Na_2SO_4 y (c,d) 0.1M K_2SO_4 a distintas velocidades de barrido indicadas en la figura.



En la figura A se muestran los voltamperogramas de Pt en los que se observa un incremento de la corriente después de iniciado el barrido de potencial en dirección positiva, el cual corresponde a la formación de un óxido. Después de invertir la perturbación y a potenciales cercanos a 0 V vs Ag/AgCl se observa un incremento de la magnitud de corriente asociado con la reducción del óxido formado en el barrido directo. Los picos de corriente catódica y anódica registrado a potenciales más negativos corresponden a la adsorción/desorción de hidrógeno sobre distintos

planos cristalográficos del platino. Es importante mencionar que al aumentar la velocidad de barrido se logran definir cada vez más los picos característicos del platino, lo cual no sucede tan bien con el sulfato de potasio.

Figura B. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido (indicadas en la figura) sobre un electrodo de Pt en 4 mM $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Electrolito soporte: 0.1 M Na_2SO_4 .

