

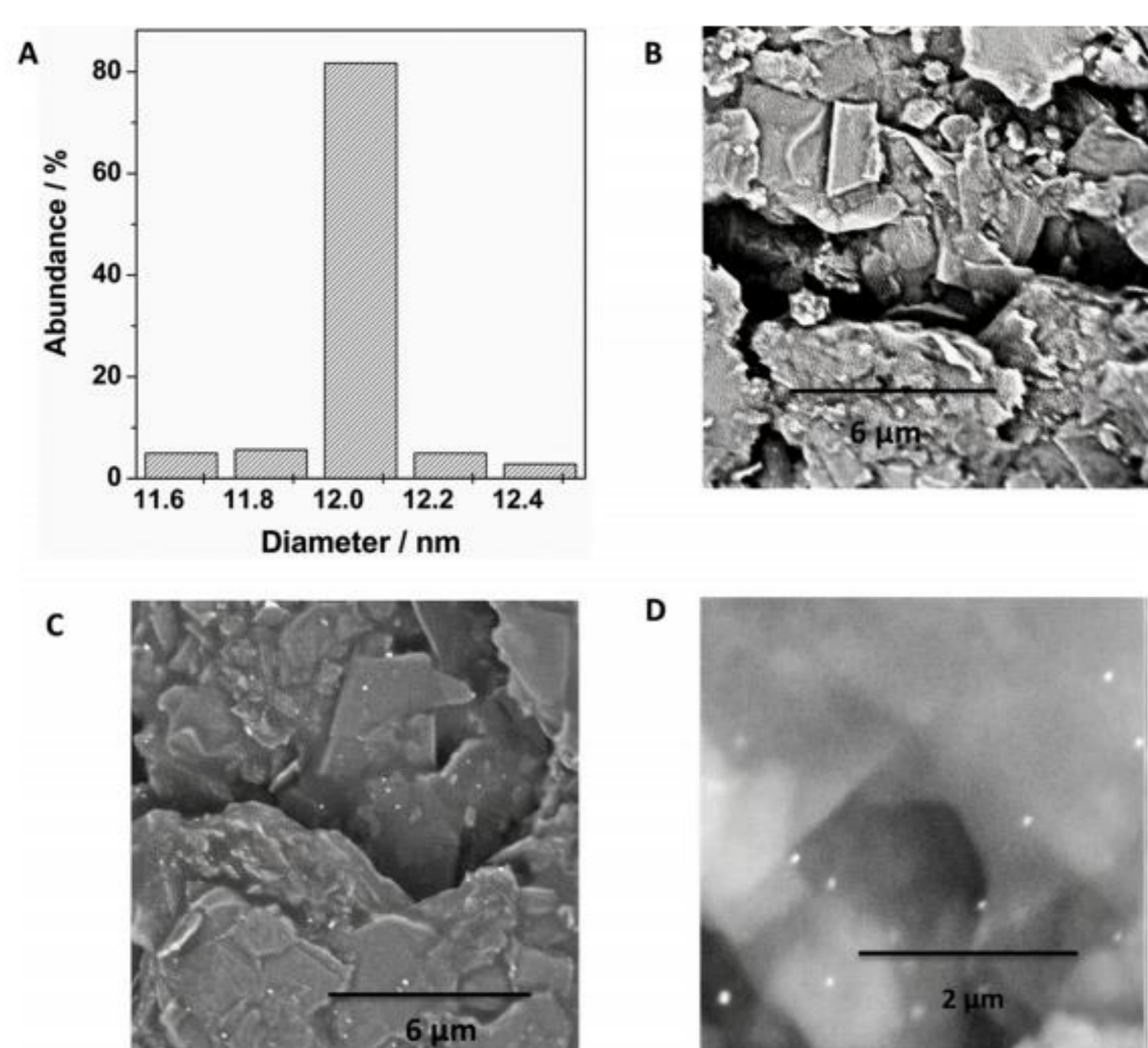
Introducción y objetivos

La inclusión de nanopartículas de oro (AuNP) en electrodos de pasta (CPE) aumenta la conductividad, rugosidad y mejora la electrocatalisis. La oxidación electroquímica del ácido ascórbico (AA) se estudió en diferentes superficies, pero el mecanismo de reacción en ellos no se ha investigado en detalle, ni tampoco la morfología de la superficie resultante como consecuencia de la inclusión de AuNP. Las simulaciones computacionales se aplican en procesos electroquímicos. Uno de los métodos más utilizados son las simulaciones de Monte Carlo (MC), que reproduce los parámetros electroquímicos. El objetivo del trabajo es describir la morfología de la superficie cuando se incorporan cantidades crecientes de AuNP en CPE; analizar sus efectos sobre las propiedades electroquímicas mediante la oxidación del AA y comparar resultados con los obtenidos por MC.

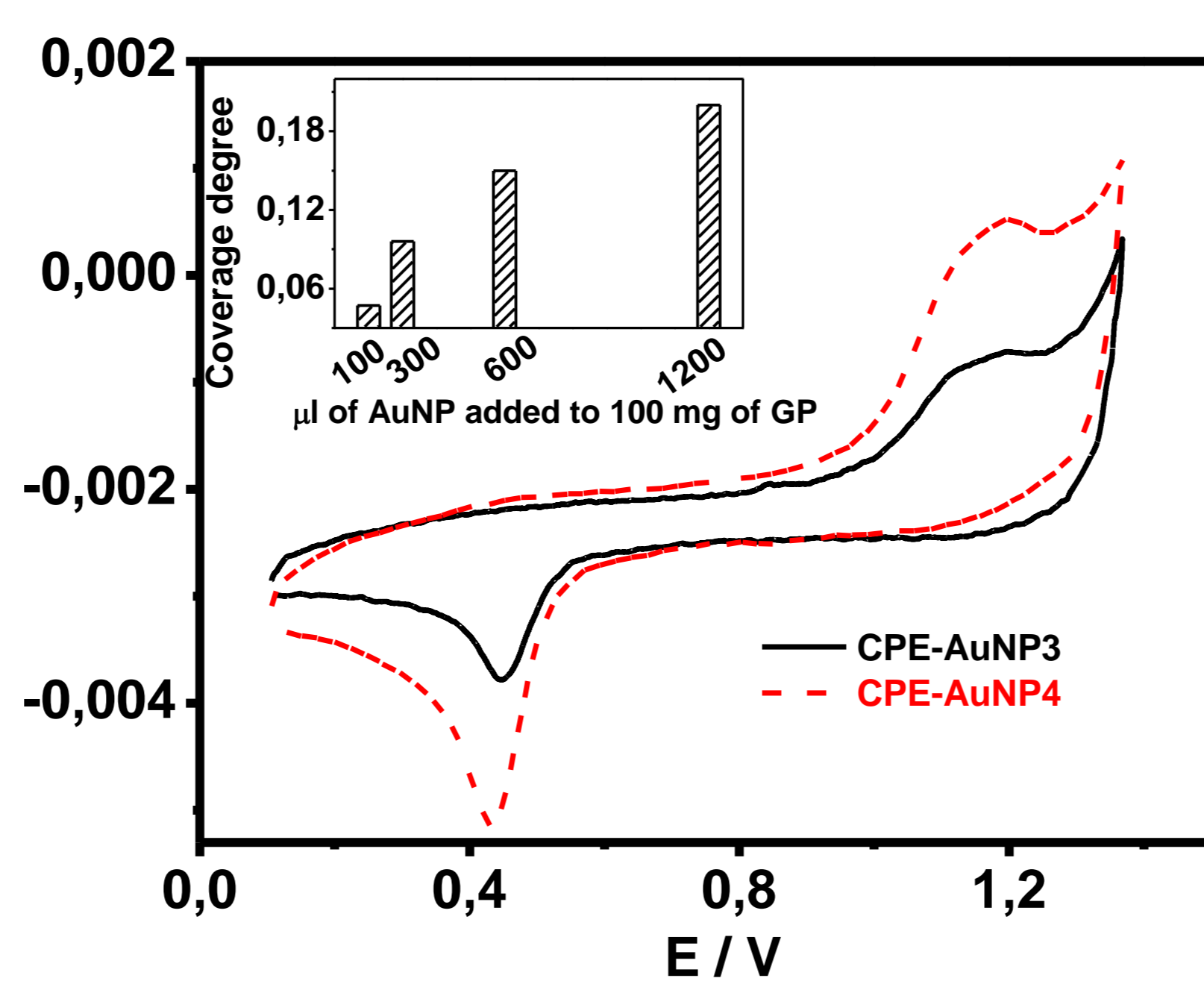
Experimental

Síntesis química de AuNP con método de Turkevich. Preparación de EPC: 100 mg de grafito y diferentes volúmenes de AuNP (200, 300, 600 y 1200 μ L) obteniéndose CPE-AuNP1, CPE-AuNP2, CPE-AuNP3 y CPE-AuNP4. Caracterización TEM de suspensión de AuNP, y caracterización SEM de las superficies de CPE y CPE-AuNP. La actividad electrocatalítica de EPC-AuNP se evaluó mediante voltametría diferencial de pulso (VDP), mientras que los parámetros cinéticos relacionados al mecanismo de oxidación del AA se evaluaron por voltametría cíclica (CV). Se realizó un estudio comparativo de los resultados experimentales con los obtenidos por simulación de MC y modelo de gas reticulado.

Resultados y Discusión



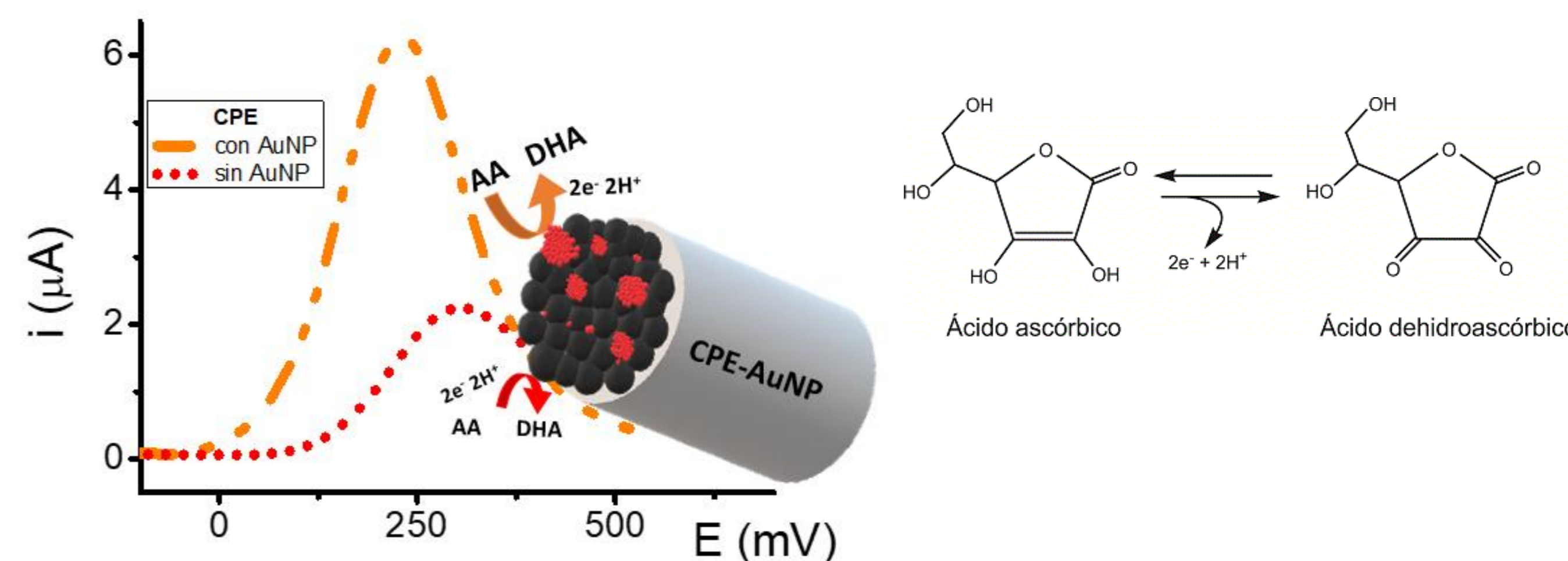
Histograma de distribución de tamaño e imagen TEM (recuadro) del AuNP (C) y (D), sintetizado (A). Imágenes SEM de CPE (B) y CPE-AuNP3



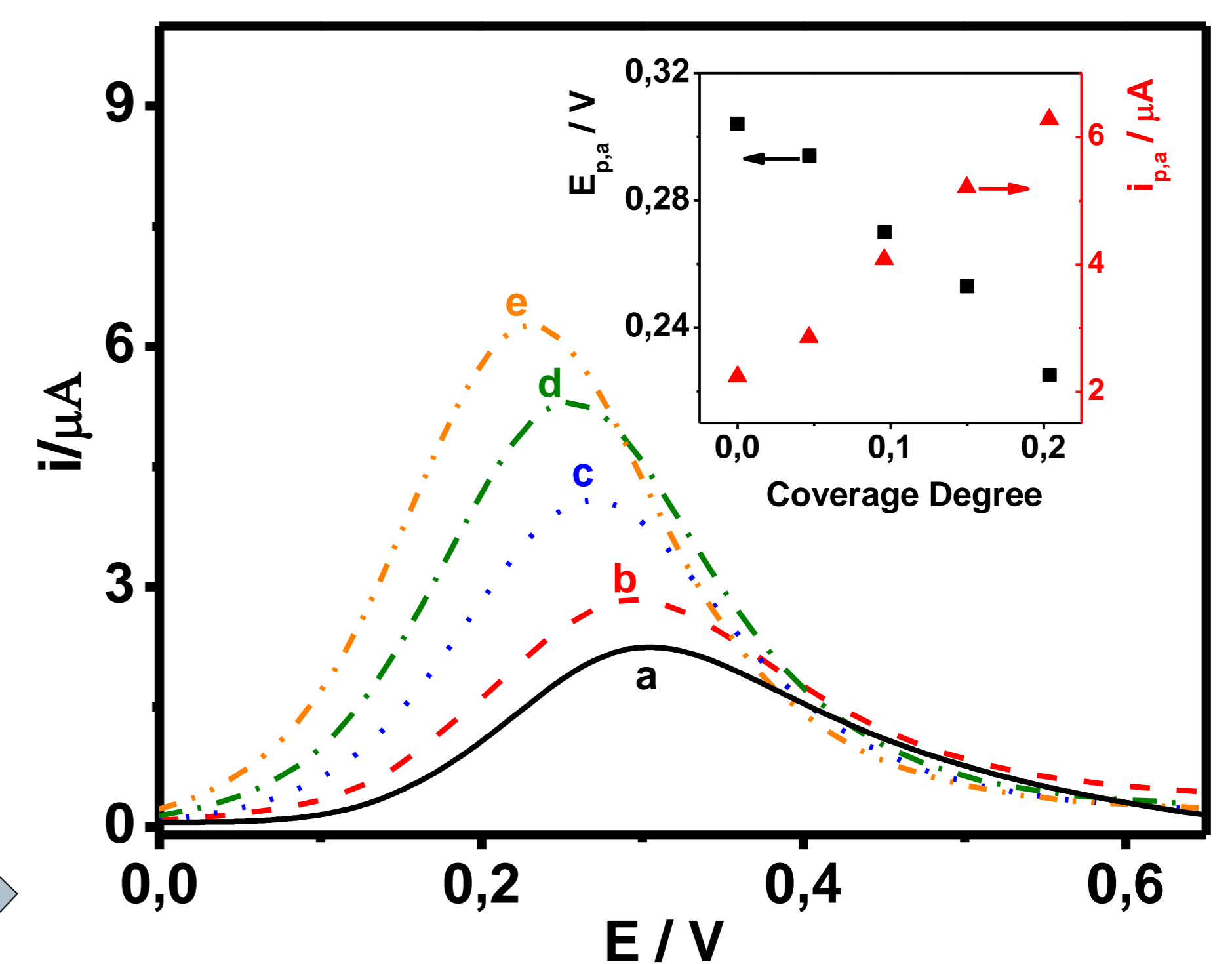
Voltamogramas cíclicos de CPE-AuNP3 y CPE-AuNP4 en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 Vs⁻¹. Recuadro: variación del grado de cobertura frente al volumen de suspensión coloidal de AuNP incorporado en 100 mg de GP.

AAuNP/A = 0.047 (CPE-AuNP1) 0.096 (CPE-AuNP2), 0.15 (CPE-AuNP3) y 0.20 (CPE-AuNP4)

Electrooxidación de AA

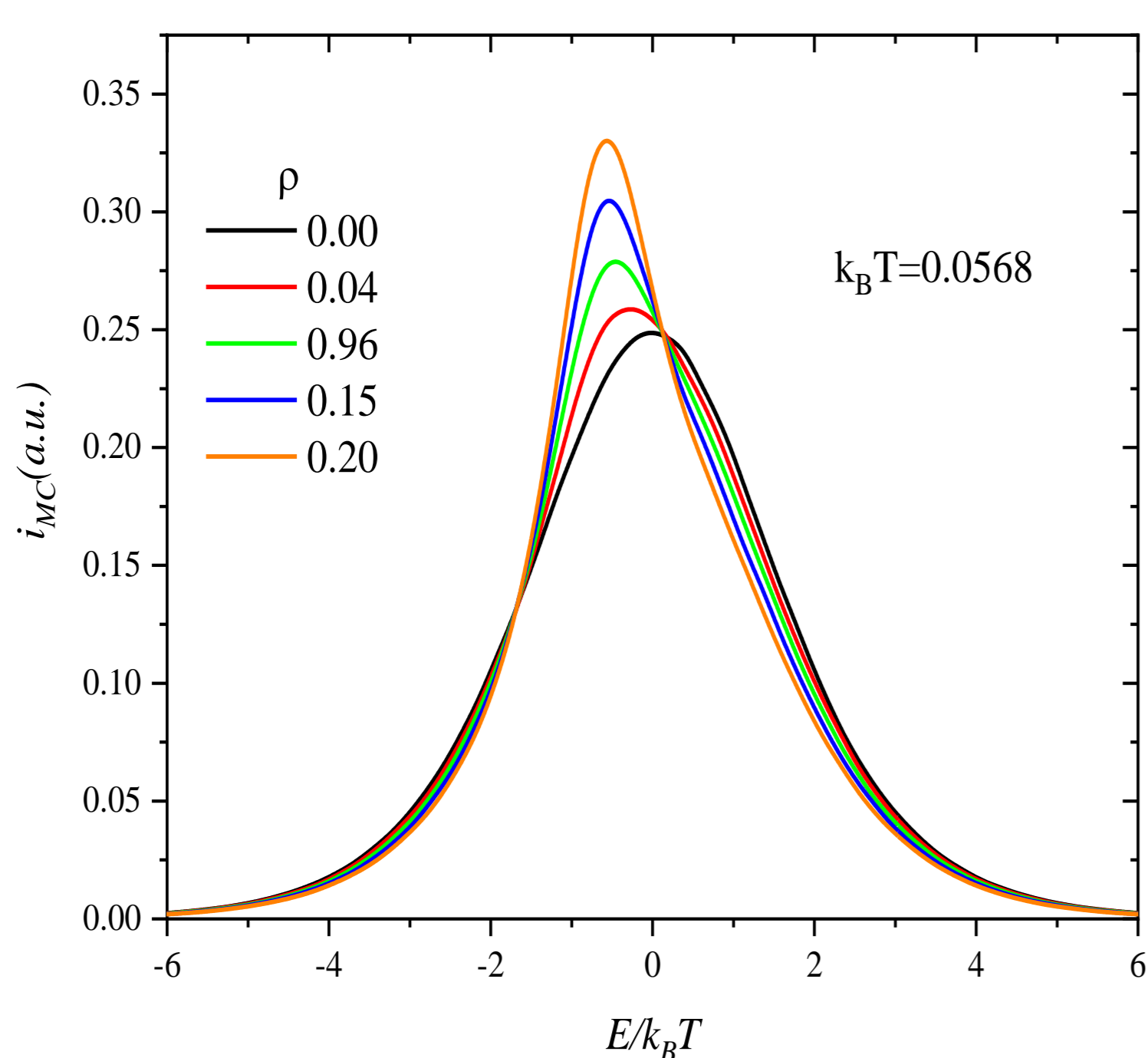


| Parametros electrocineticos | k_s | αn_α |
|-----------------------------|---|-------------------|
| | $2.98 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ | 0.52 |



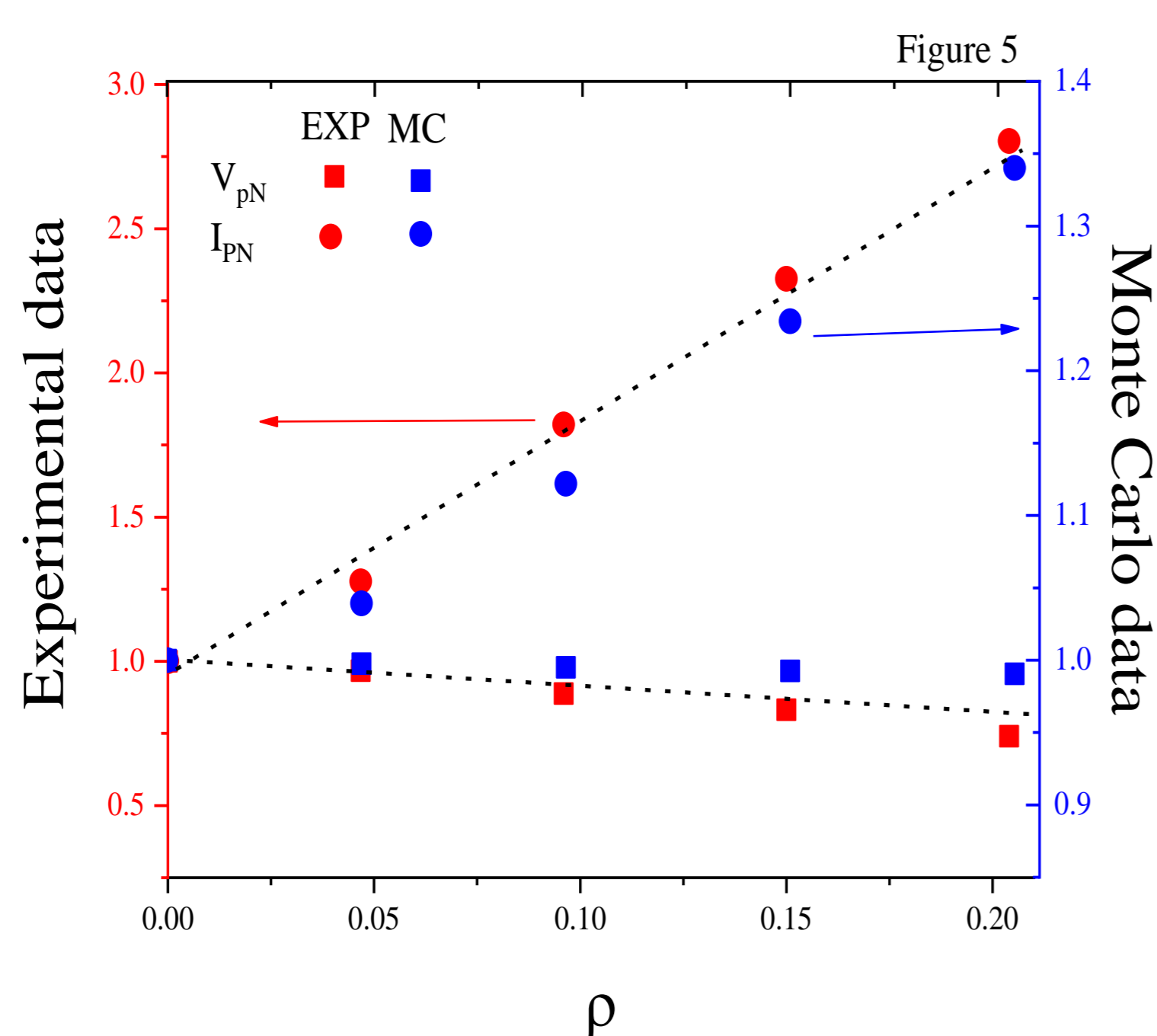
Voltamogramas de pulso diferencial de (a) CPE, (b) CPE-AuNP1, (c) CPE-AuNP2, (d) CPE-AuNP3 y (e) CPE-AuNP4 en PBS 0,1 M (pH = 7,0) que contiene AA 0,1 mM. Recuadro: E_{pa} e i_{pa} en función de la cobertura de la superficie (AAuNP/A).

Modelado y Simulación por MC



Voltamogramas de simulación de para diferentes valores de ρ

i_p aumenta y E_p se corre a valores más bajos a medida que aumenta ρ .



Datos experimentales y de MC para picos de corriente y potencial frente a ρ , ambos parámetros normalizados a los valores del electrodo limpio. La línea discontinua indica las tendencias lineales.

Conclusiones

- Para las cantidades de AuNP utilizadas, se observa la formación de aglomerados de Au (AuNP_{agg})
- A medida que aumenta AuNP_{agg}, i_{pa} aumenta, y E_{pa} se desplaza hacia valores más bajos.
- Para la electrooxidación de AA, los valores de αn_α y k_s demostraron que AuNP_{agg} facilita la transferencia de e⁻ en la oxidación de AA, y se verificó que la 1^{ra} transferencia de e⁻ es el paso determinante de velocidad.
- El valor de k_s es cercano al obtenido para un electrodo de Au sobre el que se deposita una capa de AuNP, lo que sugiere que AuNP_{agg} muestra un efecto catalítico similar al de AuNP monodisperso
- El modelo de gas reticulado describe la superficie del electrodo y mediante MC se simuló los valores de i_{pa} y E_{pa} .
- Los resultados experimentales se compararon con los obtenidos por el modelo computacional y se encontraron comportamientos lineales similares.