



Application Note AN-EC-030

Electroquímica de microelectrodos: una comparación con electrodos de tamaño común

Una forma de superar las limitaciones de difusión en los
experimentos electroquímicos

En esta Application Note, se comparan las propiedades electroquímicas de los electrodos con una superficie de tamaño micrométrico con las propiedades electroquímicas de los electrodos con una superficie de tamaño milimétrico.

La comparación se realiza mediante voltamperometría cíclica en un $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (ferro/ferri), y las diferencias en los voltamogramas se explican con los diferentes perfiles de difusión en las interfaces electrodo-electrolito

INTRODUCCIÓN

Los microelectrodos son electrodos con al menos una dimensión lo suficientemente pequeña como para que las propiedades en la interfaz electrodo-electrolito sean una función del tamaño. Las superficies de los microelectrodos pueden tener diferentes formas, como esférica, semiesférica, de disco, de alambre, lineal y de anillo. En esta nota de aplicación, la atención se centra en los microelectrodos de disco, también conocidos como microdiscos, con un área de superficie del orden de micrómetros cuadrados (μm^2). En comparación, los

macroelectrodos tienen una superficie plana del orden de milímetros cuadrados (mm^2) o más.

La diferencia en el área superficial entre los macroelectrodos y los microelectrodos provoca diferencias en los perfiles de difusión de las especies electroactivas desde el electrolito a granel hasta la interfaz electrodo-electrolito. En macroelectrodos, la superficie plana conduce a un campo de difusión semi-infinito (**Figura 1**, parte superior). En microelectrodos con superficie de disco, sin embargo, el campo de difusión es semiesférico (**Figura 1**, abajo).

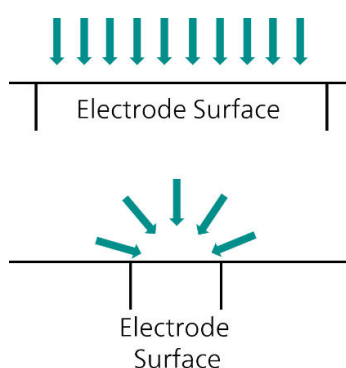


Figure 1. Ilustraciones del perfil de difusión (flechas verdes) de especies electroactivas. Arriba: el perfil de difusión planar de un macroelectrodo. Abajo: el perfil de difusión hemisférico de un electrodo de disco de tamaño micro.

Los diferentes perfiles de difusión son responsables de las diferencias en el comportamiento electroquímico de los microelectrodos en comparación con los macroelectrodos, como se muestra en la sección de Resultados.

La corriente medida en los microelectrodos normalmente oscila entre pA y nA, es decir, órdenes

de magnitud menores que la corriente medida en los macroelectrodos. Las pequeñas corrientes observadas en los microelectrodos reducen o eliminan la caída óhmica (Δ_{ohmic}) definida como el producto de la corriente (i) y la resistencia del electrolito entre el electrodo de referencia y el de trabajo, denominada resistencia no compensada (R_u).

$$\Delta E_{ohmic} = iR_u$$

La capacidad de los microelectrodos para reducir o eliminar la caída óhmica permite a los investigadores realizar experimentos en entornos altamente resistivos que no pueden investigarse con macroelectrodos (p. ej., disolventes no polares, fluidos supercríticos y sólidos) [1].

Los microelectrodos se utilizan en varias áreas: en electroquímica analítica debido al aumento de la sensibilidad de la voltamperometría de redisolución anódica, en electroquímica fundamental para investigar la transferencia rápida de electrones y reacciones químicas acopladas, y en aplicaciones que investigan reacciones con electrolitos de baja conductividad. Su pequeña área de superficie también es beneficiosa en la investigación de

sensores y en la investigación médica y biológica.2].

En general, debido a la baja corriente medida, podría ser necesario el uso de una jaula de Faraday para reducir el ruido ambiental y mejorar la relación señal-ruido de las señales electroquímicas medidas. Además, el empleo de rangos de corriente de sub-nanoamperios podría ser útil para aumentar la resolución actual.

Las mediciones electroquímicas realizadas con microelectrodos requieren una atención especial para comprobar si hay impurezas en el sistema. Pequeñas cantidades de impurezas en la superficie podrían bloquear una parte significativa de la superficie electroactiva, cambiando la respuesta electroquímica del sistema medido.

CONFIGURACION DE LA PRÁCTICA

Los experimentos consistieron en voltamperometría cíclica (CV) con dos ciclos por experimento: de potencial de circuito abierto (OCP) a +0,5 V, luego a -0,5 V y de regreso a OCP. La velocidad de exploración fue de 100 mV/s con una altura de paso de 2,44 mV. Todos los potenciales mencionados son referidos versus OCP.

Como electrodos de trabajo, un electrodo de disco de oro (Au) de 3 mm de diámetro (área superficial de aproximadamente 0,07 cm²) y un microelectrodo de oro (Au) de 10 µm de diámetro (7.85E-7 cm², o 78,5 micras² superficie) fueron empleados. Un contraelectrodo de hoja de Pt Metrohm y un electrodo de referencia Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl completaron la celda electroquímica.

El electrolito fue una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 mol/L, con 0,05 mol/L de ferrocianuro de potasio (K₄[Fe(CN)₆] o Fe²⁺) y 0,05 mol/L de ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆] o Fe³⁺).

Fe²⁺ y Fe³⁺ son las especies activas que experimentan reducción/oxidación. Se utilizó agua ultrapura (UPW) para los experimentos.

Antes de comenzar los experimentos, los electrodos de trabajo se pulieron con polvo de óxido de aluminio (tamaño de grano de 0,3 µm), luego se enjuagaron con UPW.

El microelectrodo se limpió electroquímicamente realizando 100 repeticiones de voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,5 mol/L, entre -1 V y +1,5 V, con una velocidad de exploración de 1 V/s. Todos los potenciales mencionados son referidos versus OCP. Los contraelectrodos y los de referencia eran una lámina de Pt de Metrohm y un KCl de 3 mol/L de Ag/AgCl de Metrohm, respectivamente.

Para los experimentos se utilizó VIONIC powered by INTELLO (Figura 2).



Figure 2. VIONIC impulsado por INTELLO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las siguientes gráficas muestran el segundo ciclo del CV. resultados.

figura 3 muestra el voltamograma cíclico relacionado con el electrodo de oro de 3 mm de diámetro.

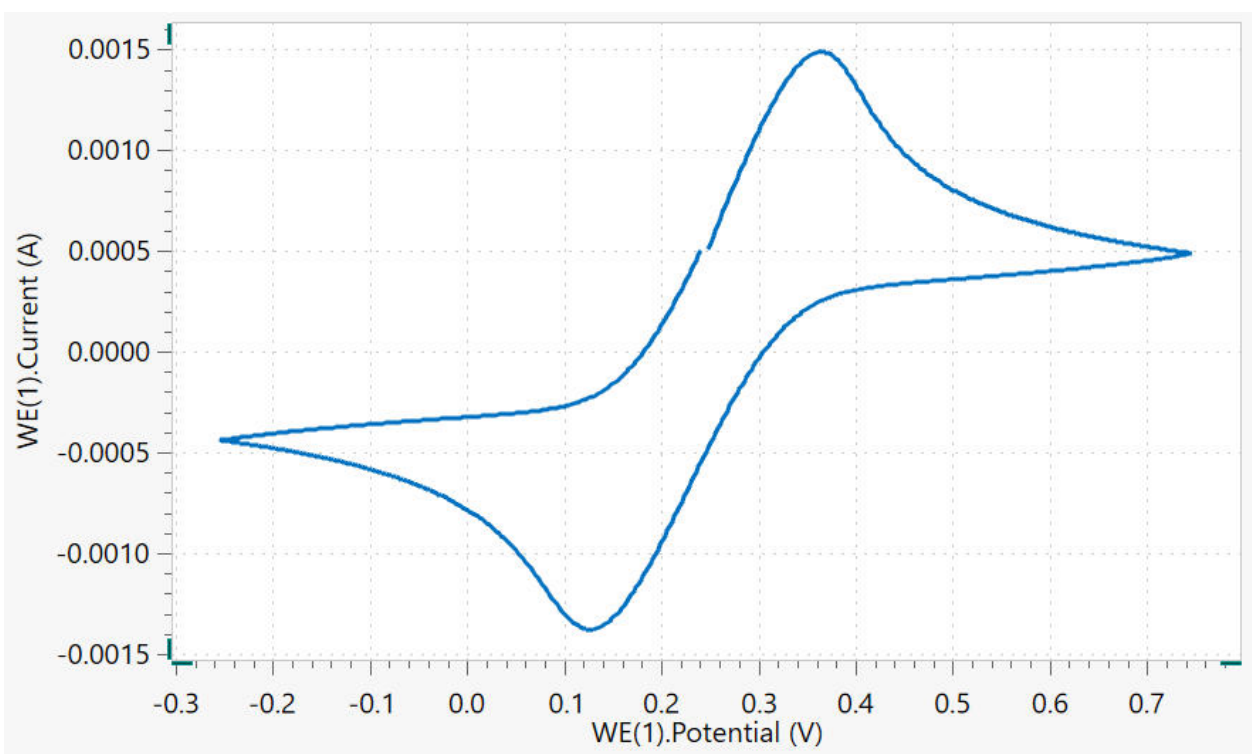
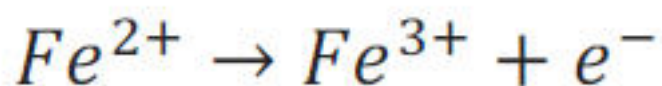


Figure 3. El voltamograma cíclico de una solución ferri/ferro a 100 mV/s con un electrodo de oro de 3 mm de diámetro.

Cuando el potencial está sesgado a valores superiores a OCP, el Fe^{2+} los iones en la interfaz se oxidan en

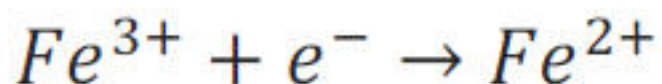
Fe^{3+} .



La transferencia de carga responsable de la oxidación sigue aumentando, así como la corriente anódica (positiva) resultante. La oxidación continúa hasta que la transferencia de carga está limitada por el transporte de masa del Fe^{2+} a la superficie del electrodo, lo que da como resultado una disminución

de la corriente, como se muestra entre +0,35 V y +0,75 V, con un pico de corriente de aproximadamente +0,35 V.

Se pueden considerar consideraciones similares para la reducción del Fe^{3+} iones a Fe^{2+} cuando el potencial está sesgado a valores más bajos que el OCP.



En este caso, la transferencia de carga responsable de la reducción sigue aumentando, así como la corriente catódica (negativa) resultante. La corriente sigue aumentando hasta que la transferencia de carga se ve limitada por el transporte de masa del Fe^{3+} a la superficie del electrodo, lo que da como resultado

una disminución de la corriente negativa, como se muestra entre +0,12 V y -0,35 V, con un pico de corriente negativa de alrededor de +0,12 V.

El voltamograma cíclico relacionado con el electrodo de oro de 10 μm de diámetro se muestra en **Figura 4**.

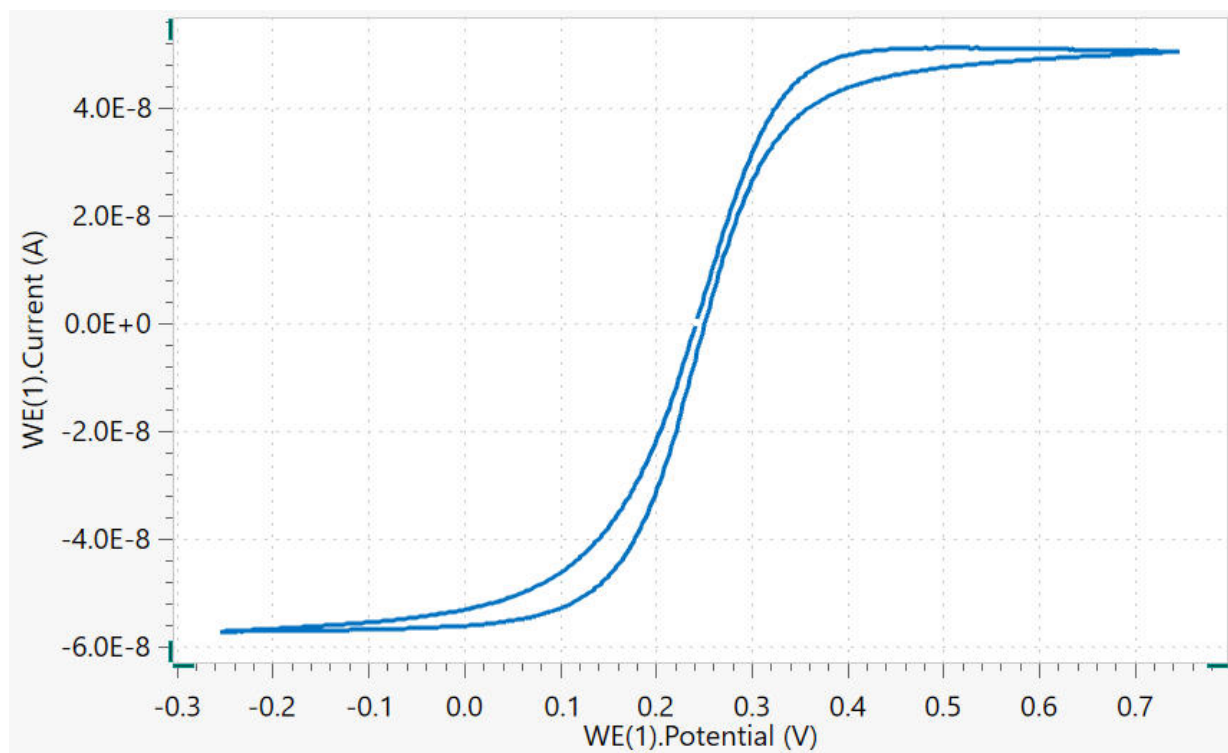


Figure 4. Voltamograma cíclico de una solución de ferri/ferro a 100 mV/s con un electrodo de oro de 10 μm de diámetro.

Durante el proceso de oxidación y reducción, el Fe^{2+} y Fe^{3+} los iones tienen un **transporte masivo mejorado** con un perfil de difusión hemisférico estacionario (**Figura 1**) hacia la superficie del microelectrodo. Por tanto, la corriente anódica aumenta y la catódica (corriente negativa) disminuye, respectivamente, hasta alcanzar un valor límite. Esta es la razón por la que los picos de oxidación y reducción (que se pueden observar para macroelectrodos, **figura 3**) no están presentes en el voltamograma cíclico que se

muestra en **Figura 4**. Estas corrientes se denominan «corrientes límite» y vienen dadas por el equilibrio entre la transferencia de carga y el transporte de masa.

También vale la pena notar la gran diferencia de las corrientes medidas entre los macroelectrodos (corrientes máximas a $\pm 1,5$ mA) y los microelectrodos (corrientes límite a ± 50 nA) debido a la gran diferencia en el área de superficie entre los dos tipos de electrodos.

CONCLUSIÓN

En esta nota de aplicación, se compara la respuesta electroquímica de dos electrodos de trabajo con diferente área de superficie. Se emplean dos electrodos de disco de oro (diámetros de 3 mm y 10 μm) con voltamperometría cíclica en un $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ solución. La diferencia en los voltamogramas cíclicos se atribuye a los diferentes perfiles de difusión en la interfaz electrodo-electrolito. En el caso del electrodo de disco de oro de 3 mm de diámetro, la reacción

primero se controla mediante la cinética de transferencia de carga y luego se limita por transporte masivo. En el caso del electrodo de disco de oro de 10 μm de diámetro, la reacción está controlada únicamente por la cinética de reacción, aumentando la corriente, hasta que se alcanza un equilibrio entre la transferencia de carga y el transporte de masa, lo que lleva a una meseta de corriente (es decir, «corriente límite»). »).

REFERENCIAS

1. roberto j Forster. Microelectrodos: Nuevas Dimensiones en Electroquímica. *Cdobladillo. Soc. Rvdo. Publicación RSC*. 1994, núm. 4, 289–297.
<https://doi.org/10.1039/CS9942300289>.
2. Derek Plechter. ¿Por qué Microelectrodos? *Aplicación de la teoría de los microelectrodos*. 1991, 3–16.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potencióstato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software **INTELLO** de Autolab.

VIONIC ofrece las **especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual** actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 μ s

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico