



Application Note AN-EC-030

Elettrochimica dei microelettrodi: un confronto con elettrodi di dimensioni comuni

Un modo per superare i limiti della diffusione negli esperimenti elettrochimici

In questa Application Note, si mettono a confronto le proprietà elettrochimiche degli elettrodi con superficie delle dimensioni di micrometri con le proprietà elettrochimiche degli elettrodi con superficie delle dimensioni di millimetri.

Il confronto avviene tramite voltammetria ciclica in una soluzione $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (ferro/ferri) e le differenze nei voltammogrammi sono spiegate con i diversi profili di diffusione sulle interfacce elettrodo-elettrolita.

INTRODUZIONE

I microelettrodi sono elettrodi con almeno una dimensione sufficientemente piccola e che le proprietà dell'interfaccia elettrodo-elettrolita siano una funzione delle dimensioni. Le superfici dei microelettrodi possono avere forme diverse come sferiche, emisferiche, a disco, a filo, lineari e ad anello. In questa Application Note, l'attenzione è rivolta ai microelettrodi a disco, noti anche come microdischi, con un'area superficiale dell'ordine dei micrometri quadrati (μm^2). In confronto, i macroelettrodi hanno una superficie piana dell'ordine dei millimetri quadrati

(mm^2) o più.

La differenza di superficie tra macroelettrodi e microelettrodi provoca differenze nei profili di diffusione delle specie elettroattive dall'elettrolita sfuso all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Nei macroelettrodi, la superficie planare porta a un campo di diffusione semiinfinito (**Figura 1**, superiore). Nei microelettrodi con superficie del disco, tuttavia, il campo di diffusione è emisferico (**Figura 1**, parte inferiore).

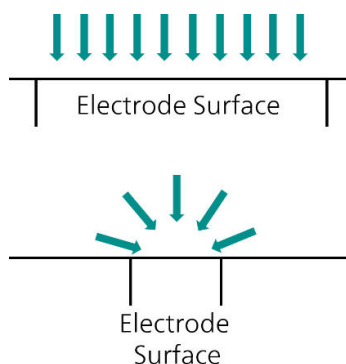


Figure 1. Illustrazioni del profilo di diffusione (frecche verdi) di specie elettroattive. In alto: il profilo di diffusione planare da un macroelettrodo. In basso: il profilo di diffusione emisferico da un elettrodo a disco di dimensioni micro.

I diversi profili di diffusione sono responsabili delle differenze nel comportamento elettrochimico dei microelettrodi rispetto ai macroelettrodi, come mostrato nella sezione Risultati.

La corrente misurata ai microelettrodi varia tipicamente da pA a nA, cioè ordini di grandezza

inferiori alla corrente misurata ai macroelettrodi. Le piccole correnti osservate ai microelettrodi riducono o eliminano la caduta ohmica (ΔE_{ohmic}) definita come il prodotto della corrente (i) e della resistenza dell'elettrolita tra l'elettrodo di riferimento e quello di lavoro, detta resistenza non compensata (R_u).

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

La capacità dei microelettrodi di ridurre o eliminare la caduta ohmica consente ai ricercatori di eseguire esperimenti in ambienti altamente resistivi che non possono essere studiati con macroelettrodi (p. es., solventi non polari, fluidi supercritici e solidi) [1].

I microelettrodi sono utilizzati in diverse aree: nell'elettrochimica analitica per l'aumento della sensibilità della voltammetria di stripping anodico, nell'elettrochimica fondamentale per studiare il trasferimento rapido di elettroni e reazioni chimiche accoppiate e nelle applicazioni che studiano le reazioni con elettroliti a bassa conduttività. La loro piccola superficie è utile anche nella ricerca sui sensori e nella ricerca medica e biologica [2].

ANALISI SETUP

Gli esperimenti consistevano in voltammetria ciclica (CV) con due cicli per esperimento: dal potenziale di circuito aperto (OCP) a +0,5 V, quindi a -0,5 V e di nuovo a OCP. La velocità di scansione era di 100 mV/s con un'altezza del gradino di 2,44 mV. Tutti i potenziali menzionati sono riferiti a OCP.

Come elettrodi di lavoro, un elettrodo a disco d'oro (Au) di 3 mm di diametro (area superficiale di circa 0,07 cm²) e un microelettrodo in oro (Au) di 10 µm di diametro (7,85E-7 cm² o 78,5 micron² superficie) sono stati impiegati. Un controelettrodo a foglio Metrohm Pt e un elettrodo di riferimento Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl hanno completato la cella elettrochimica.

L'elettrolita era una soluzione acquosa di idrossido di sodio (NaOH) 0,1 mol/L, con ferrocianuro di potassio 0,05 mol/L (K₄[Fe(CN)₆] o Fe²⁺) e ferricianuro di potassio 0,05 mol/L (K₃[Fe(CN)₆] o Fe³⁺).

In generale, a causa della bassa corrente misurata, potrebbe essere necessario l'uso di una gabbia di Faraday per abbassare il rumore ambientale e migliorare il rapporto segnale/rumore dei segnali elettrochimici misurati. Inoltre, l'utilizzo di intervalli di corrente sub-nanoamp potrebbe essere utile per aumentare la risoluzione corrente.

Le misurazioni elettrochimiche eseguite con i microelettrodi richiedono un'attenzione particolare per verificare la presenza di impurità nel sistema. Piccole quantità di impurità sulla superficie potrebbero bloccare una parte significativa della superficie elettroattiva, modificando la risposta elettrochimica del sistema misurato.

Fe²⁺ e Fe³⁺ sono le specie attive in fase di riduzione/ossidazione. Per gli esperimenti è stata utilizzata acqua ultrapura (UPW).

Prima di iniziare gli esperimenti, gli elettrodi di lavoro sono stati lucidati con polvere di ossido di alluminio (granulometria 0,3 µm), quindi risciacquati con UPW.

Il microelettrodo è stato ulteriormente pulito elettrochimicamente eseguendo 100 ripetizioni di voltammetria ciclica in acido solforico (H₂SO₄) 0,5 mol/L, tra -1 V e +1,5 V, con una velocità di scansione di 1 V/s. Tutti i potenziali menzionati sono riferiti a OCP. Gli elettrodi di contatore e di riferimento erano rispettivamente un foglio Metrohm Pt e un Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl.

Per gli esperimenti è stato utilizzato VIONIC powered by INTELLO (figura 2).



Figure 2. VIONIC powered by INTELLO.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I grafici seguenti mostrano il secondo ciclo del CV risultati.

Figura 3 mostra il voltammogramma ciclico relativo all'elettrodo d'oro di 3 mm di diametro.

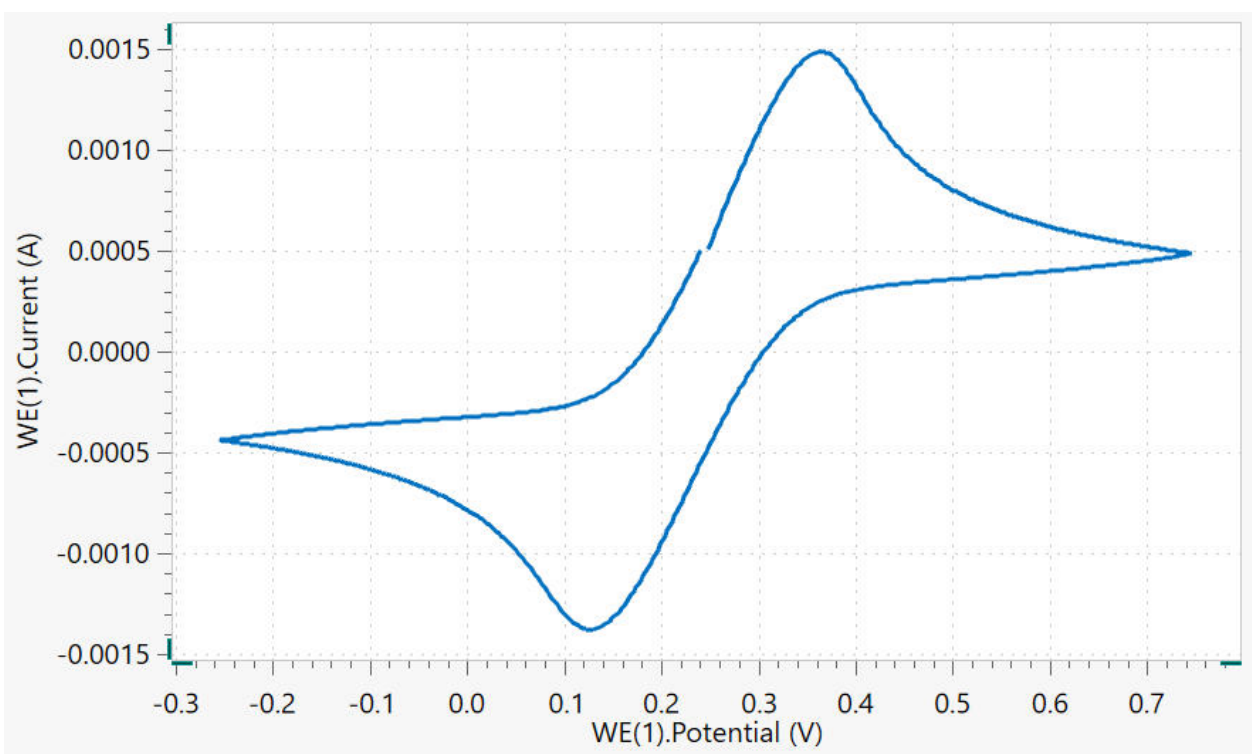
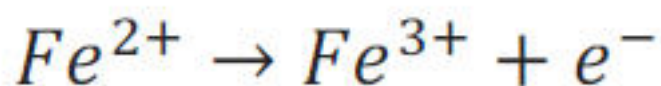


Figure 3. Il voltammogramma ciclico di una soluzione ferri/ferro a 100 mV/s con un elettrodo d'oro di 3 mm di diametro.

Quando il potenziale è sbilanciato a valori superiori a OCP, il Fe^{2+} gli ioni all'interfaccia vengono ossidati in

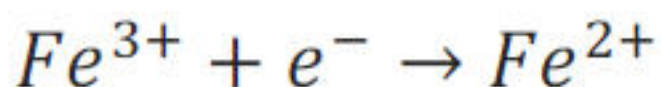
Fe^{3+} .



Il trasferimento di carica responsabile dell'ossidazione continua ad aumentare, così come la corrente anodica (positiva) risultante. L'ossidazione continua fino a quando il trasferimento di carica è limitato dal trasporto di massa del Fe^{2+} alla superficie dell'elettrodo, con conseguente diminuzione della

corrente, come mostrato tra +0,35 V e +0,75 V, con un picco di corrente a circa +0,35 V.

Analoghe considerazioni possono essere considerate per la riduzione della Fe^{3+} ioni a Fe^{2+} quando il potenziale è polarizzato a valori inferiori rispetto all'OCP.



In questo caso, il trasferimento di carica responsabile della riduzione continua ad aumentare, così come la corrente catodica (negativa) risultante. La corrente continua ad aumentare fino a quando il trasferimento di carica è limitato dal trasporto di massa del Fe^{3+} alla superficie dell'elettrodo, determinando una

diminuzione della corrente negativa, come mostrato tra +0,12 V e -0,35 V, con un picco di corrente negativa a circa +0,12 V.

Il voltammogramma ciclico relativo all'elettrodo d'oro di 10 μm di diametro è mostrato in **Figura 4**.

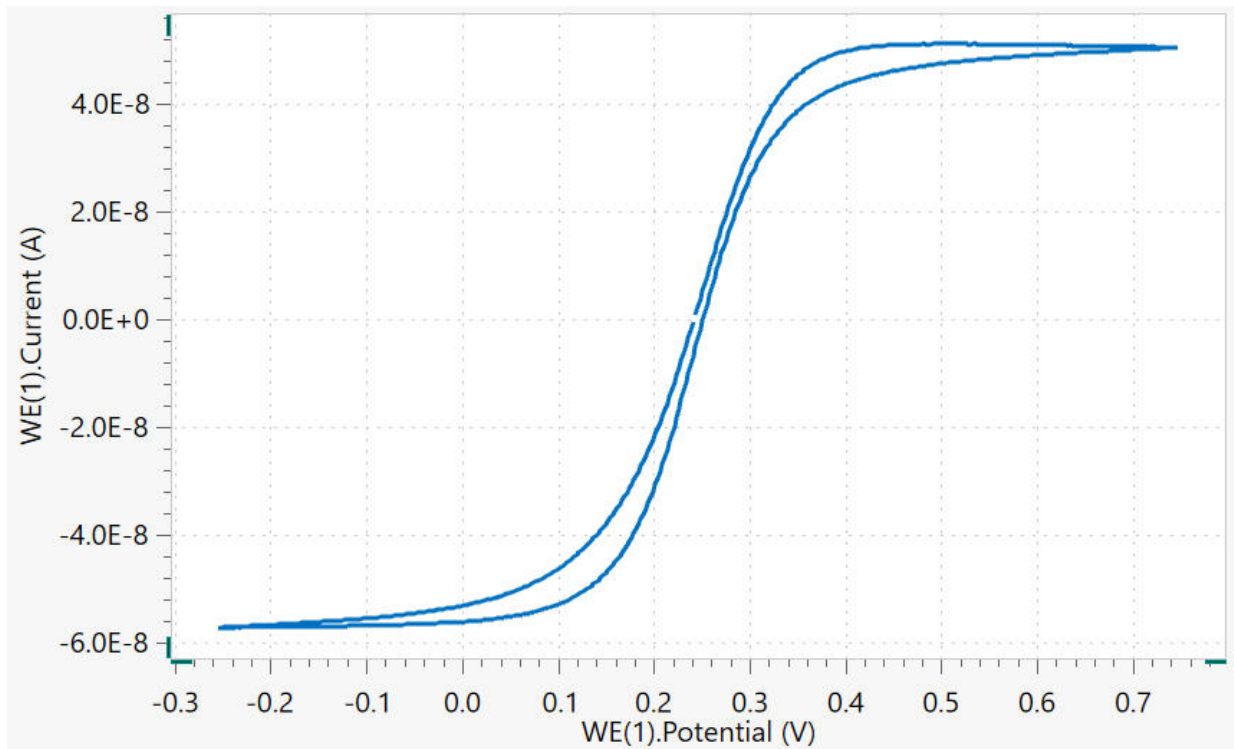


Figure 4. Il voltammogramma ciclico di una soluzione ferri/ferro a 100 mV/s con un elettrodo d'oro di 10 μm di diametro.

Durante il processo di ossidazione e riduzione, il Fe^{2+} e Fe^{3+} gli ioni hanno un **trasporto di massa potenziato** con profilo di diffusione emisferico stazionario (**Figura 1**) verso la superficie del microelettrodo. Pertanto, la corrente anodica aumenta e quella catodica (la corrente negativa) diminuisce, rispettivamente, fino al raggiungimento di un valore limite. Questo è il motivo per cui i picchi di ossidazione e riduzione (che si possono osservare per i macroelettrodi, **Figura 3**) non

sono presenti nel voltammogramma ciclico mostrato in **Figura 4**. Queste correnti sono dette «correnti limite» e sono date dall'equilibrio tra il trasferimento di carica e il trasporto di massa.

Vale anche la pena notare la grande differenza delle correnti misurate tra i macroelettrodi (correnti di picco a $\pm 1,5$ mA) e i microelettrodi (correnti di limitazione a ± 50 nA) a causa della grande differenza di superficie tra i due tipi di elettrodi.

CONCLUSIONE

In questa Application Note viene confrontata la risposta elettrochimica di due elettrodi di lavoro con area superficiale diversa. Due elettrodi a disco d'oro (diametri di 3 mm e 10 μm) sono impiegati con voltammetria ciclica su una soluzione $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. La differenza nei voltammogrammi ciclici è attribuita ai diversi profili di diffusione all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Nel caso dell'elettrodo a disco d'oro di 3

mm di diametro, la reazione è prima controllata dalla cinetica di trasferimento di carica, quindi limitata con il trasporto di massa. Nel caso dell'elettrodo a disco d'oro di 10 μm di diametro, la reazione è controllata solo dalla cinetica di reazione, con la corrente in aumento, fino a raggiungere un equilibrio tra trasferimento di carica e trasporto di massa, che porta a un plateau di corrente (cioè, «corrente limitante »).

BIBLIOGRAFIA

1. Robert J. Forster. Microelettrodi: nuove dimensioni in elettrochimica. *Corlare. soc. Rev. RSC Publ.* **1994**, n. 4, 289–297.
<https://doi.org/10.1039/CS9942300289>.
2. Derek Plechter. Perché i microelettrodi? *Teoria dei microelettrodi Appl.* **1991**, 3–16.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di VIONIC sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica