

UAM-I
/CBI

"DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE ELECTRODOS
CON NUEVAS PERSPECTIVAS EN ELECTROQUIMICA"

TESIS QUE PRESENTA :

✓ MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

PARA OBTENER EL GRADO DE :

✓ MAESTRO EN QUIMICA

JULIO 1991 ✓

ESTA TESIS SE REALIZO BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ. EN EL LABORATORIO DEL AREA DE ELECTROQUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA.

AGRADEZCO A LOS MIEMBROS DEL JURADO; DRA. ELSA ARCE ESTRADA, DR. YUNNY MEAS VONG, DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ, LOS COMENTARIOS Y SUGERENCIAS A ESTE TRABAJO.

AGRADEZCO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA, CONACYT Y A D.G.I.C.S.A. (SEP), POR EL APOYO ECONOMICO PRESTADO DURANTE LA REALIZACION DE ESTA TESIS.

Es difícil agradecer sin omitir a alguien que ha estado cerca y ha ayudado a terminar este trabajo, pero si llegó a omitir a alguien que me perdone por esta vez.

Quiero dedicar este trabajo y agradecer la compañía, el apoyo, desvelos etc. a quien me ha enseñado que es verdaderamente amar. A ti esposo mío. Gracias con todo mi amor.

A mi amiga Paty, compañera de toda mi vida y a nuestra hijita Tania.

A Nacho por su apoyo en tantos momentos difíciles que vivió el desarrollo de este trabajo, más no por el trabajo sino por la vida misma , que me hace quererte así como gran ser humano que eres.

A Alberto porque se que siempre está su mano extendida para ayudarme y así, esta vez, lo hizo una vez más como el gran amigo que tengo y tendré por siempre y para siempre.

A Carmen, Teresita, Charlie, Lety, Rodolfito por que han sido los uamiguitos con los que realmente se puede contar.

A los mounstruous Panda, Nety, Agüi porque los quiero mucho.

A los amigos de Química Analítica de la FES-Cuautitlán por todas las penas, especialmente a la gran maestra Ger que me ha enseñado la tenacidad en la escuela.

A Jorge por la gran amistad que nos une.

A los compañeros de electroquímica de la UAM-I.

Ahorra a quienes toda la vida han estado conmigo mis adorables padres que dentro de toda su enseñanza he tenido lo principal: vivir, por su apoyo y su cariño a Federico y Consuelo porque son mis padres y eso realmente cuesta trabajo. Los quiero mucho.

A Marcos, Chelito, Lico, Güiris, Markitos, Mary y Monybel porque son de las personas que siempre están en mi corazón además de ser mis hermanitos.

A Dios porque nunca me ha olvidado.

Y por último a quien se ha portado divinamente todo este tiempo de trabajo: mi bebé.

A todos muchas gracias

Tere Ramírez

INDICE

Introducción General.....	1
Electrodos de pasta de carbono.....	2
Introducción.....	3
Métodos de preparación de los CPEE.....	5
Antecedentes.....	5
Método de Preparación Propuesto en este trabajo.....	7
Capítulo I. Electrodos de Pasta de Carbono con Aglomerante Conductor.....	9
I.1. Antecedentes.....	10
I.2. Estudio Voltamperométrico.....	10
I.2.1. Descripción de las curvas Intensidad-Potencial.....	10
I.2.2. Influencia de la velocidad de barrido.....	11
I.3. Estudio Cronopotenciométrico.....	19
I.4. Estudio Cronoamperométrico.....	24
Capítulo II. Electrodos de Pasta de Carbono con Aglomerante no Conductor.....	30
II.1. Antecedentes.....	31
II.2 Estudio Voltamperométrico.....	33
II.2.1 Aglomerante Nujol.....	33
II.2.1.1. Estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.....	35
II.2.2. Aglomerante Silicón.....	39
II.2.2.1. Aglomerante Silicón/H ₂ SO ₄ 2M.....	39
II.2.2.2. Aglomerante Silicón/Amonio-Amoniaco 1M.....	39
II.2.2.2.1. Estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.....	41
II.3. Estudio Cronoamperométrico.....	46

II.4. Estudio Cronopotenciométrico.....	53
Capítulo III. Ultramicroelectrodo de Microdisco	
de Platino.....	58
III.1. Antecedentes.....	59
III.2. Fabricación de ultramicroelectrodos	
de platino.....	60
III.2.1. Método de construcción de un	
microdisco de platino.....	61
III.3. Estudio Cronoamperométrico.....	62
III.3.1. Difusión en electrodos de microdisco.....	62
III.3.2. Resultados experimentales.....	67
III.4. Estudio Voltamperométrico.....	70
III.4.1. Antecedentes.....	70
III.4.2. Parte teórica.....	72
III.4.3. Resultados experimentales.....	74
Conclusiones Generales.....	80
Anexo A. Desarrollo Experimental.....	82
A.1. Material y Equipo utilizado.....	83
A.1.1. Electrodos de Pasta de Carbono.....	83
A.1.2. Ultramicroelectrodo de disco.....	86
Anexo B. I. Electroquímica de Capa Fina (TLE).....	88
B. I.1. Voltamperometría de capa fina (TLV).....	89
B. I.2. Cronoamperometría en capa fina.....	91
Anexo B. II. Efectos de Adsorción de una Especie	
Electroactiva sobre la Respuesta	
Electroquímica.....	93
B. II.1. Voltamperometría Cíclica.....	96
Bibliografía.....	101

RESUMEN

A partir del estudio electroquímico con diferentes técnicas no estacionarias, se analiza el comportamiento de los siguientes electrodos: Electrodos de pasta de carbono electroactiva (CPEE) con aglomerante conductor, CPEE con aglomerante no conductor y ultramicroelectrodos de disco de platino.

Encontrando grandes diferencias entre los CPEE las cuales se pueden describir como sigue: con aglomerante conductor, la transformación de la especie electroactiva contenida dentro del electrodo es completa a velocidades de 0.2 a 0.5 mV/s siguiendo un comportamiento similar a capa fina o adsorción dependiendo de la forma de fabricación del electrodo, donde la utilidad de estos electrodos se ve reflejada en el estudio de especies sólidas o poco solubles así como en compuestos orgánicos; mientras con aglomerante no conductor la transformación de la especie electroactiva se realiza sólo en la interfase electrodo-disolución, y el comportamiento de la interfase depende de todo aquello que cambie sus características como son el aglomerante y las propiedades de la disolución donde se encuentre.

Por otra parte el estudio electroquímico de ultramicroelectrodos de disco de platino, permite proponer la metodología de análisis de estos sistemas en cronoamperometría y voltamperometría cíclica, así como, los parámetros que deben analizarse para realizar estudios con este tipo de electrodos. Se dan las ventajas de trabajar con superficies de magnitudes pequeñas y se presentan los resultados obtenidos en el sistema ferroceno-ferricinio.

INTRODUCCION GENERAL

Conocer el comportamiento de los diferentes electrodos que se utilizan en el estudio electroquímico, dan una amplia visión para encontrar las condiciones óptimas de trabajo para un tipo de análisis en particular.

El desarrollar una nueva variedad de tipos de electrodos, abre diferentes campos de estudio, y con el fin de obtener, una utilización más eficiente de éstos, se debe conocer el tipo de respuesta electroquímica que presentan.

Entre los electrodos desarrollados en las últimas épocas se encuentran los electrodos de pasta electroactivos (CPEE) con aglomerante conductor y no conductor, así como, el creciente desarrollo de ultramicroelectrodos, de los primeros existe una serie de información controvertida y escasa, mientras que de los segundos se están planteando las diferentes líneas tanto de análisis como de comportamiento.

Es por ello que en este trabajo se estudia el comportamiento electroquímico de estos dos tipos de electrodos con el fin de establecer una visión mejor de las alternativas que ofrecen dentro del trabajo electroquímico.

En esta tesis se presenta la descripción e interpretación de las ecuaciones que describen el comportamiento de los ultramicroelectrodos, buscando establecer una base para los futuros estudios con ellos.

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

INTRODUCCION.

En los últimos años se han desarrollado una serie de tecnologías para la construcción de electrodos que permitan el estudio electroquímico de las especies químicas. Entre los estudios electroquímicos más considerados se pueden contar la reducción de protones o del agua, y la reacción para la evolución de hidrógeno. Sabiendo que la velocidad de transferencia de electrones a través de la interfase electrodo/solución depende de las propiedades físicas y químicas del material del electrodo, se han realizado estudios para analizar el comportamiento electroquímico de estos procesos en diferentes metales (1). Se ha encontrado, por ejemplo, que la densidad de la corriente de intercambio para la producción de hidrógeno, en el mercurio, es aproximadamente diez órdenes de magnitud menor que en el platino, esta diferencia hace del mercurio un material de electrodo más útil para el estudio de procesos catódicos que el platino o que otro metal noble. Por otro lado, la superficie del electrodo de gota de mercurio (DME) se renueva periódicamente ayudando a minimizar los efectos de adsorción de impurezas de la disolución sobre la superficie del electrodo; estas ventajas hacen de este metal un material adecuado para el estudio de procesos catódicos. Sin embargo debido a que es fácilmente oxidable, en particular cuando se encuentra en presencia de aniones que pueden precipitarse o complejarse con él, no es posible el estudio de muchos procesos anódicos.

El platino, el oro y el paladio son los electrodos sólidos más comúnmente utilizados, se pueden obtener en alta pureza y pueden ser fabricados en una gran variedad de configuraciones geométricas, además son resistentes a la oxidación pero no son totalmente inertes. Tanto el paladio como el platino tienen un pequeño sobrepotencial para la evolución de hidrógeno y pueden presentar problemas de formación de óxidos en su superficie, limitando los estudios electroquímicos. Estos electrodos sólidos pueden ser utilizados en estudios de procesos

anódicos, sin embargo están limitados en la zona de los procesos catódicos. Tampoco pueden ser utilizados en sistemas en los cuales la especie electroactiva formada en la interfase sea poco soluble en la disolución, ya que forma una capa sobre la superficie del electrodo.

Diversas formas de carbono han sido estudiadas para la construcción de electrodos, con el fin de ampliar la aplicación de los electrodos sólidos, entre las que se pueden listar :carbón vitreo, grafito pirolítico, grafito impregnado por cera y pasta de carbono.

Ya que este trabajo se enfoca a electrodos sólidos de carbono tipo pasta se analizan sus antecedentes. La preparación inicial propuesta para éstos, consiste en la dispersión de grafito en nujol (3). Posteriormente se han utilizado otros aglomerantes donde en general, la pasta líquida ideal puede ser una en la cual la cera sea completamente inmiscible al agua, de muy baja volatilidad, y que no contenga impurezas electroactivas (4). Estos electrodos así contruídos reciben el nombre de electrodos electroactivos de pasta de carbono (CPEE), los cuales presentan un mayor límite de electroactividad de manera tal que es posible hacer estudios de los procesos catódicos y anódicos. Estos electrodos comparados con otros electrodos sólidos representan una ventaja para realizar estudios electroquímicos.

Posteriormente para hacer más versátiles estos electrodos, se incorporó el principio activo dentro de la composición de la pasta (2), utilizando bromonaftaleno como aglomerante de ésta, y probando una serie de otros compuestos orgánicos que pudieran ser utilizados también como aglomerantes (5).

En 1974, Bauer y Gaillochét (6), propusieron una variante a los CPEE, la cual consistió en cambiar el aglomerante por un compuesto conductor, en su caso ácido sulfúrico. Esta modificación provoca que

el comportamiento de estos electrodos modificados se comporten electroquímicamente de manera diferente a los que utilizan aglomerante no conductor. Por esta razón es necesario dividir el estudio de CPEE en dos partes, los electrodos que utilizan aglomerante conductor y los que utilizan aglomerante no conductor.

Los CPEE abren una gama de posibilidades para los estudios electroquímicos de especies químicas en todos los campos, como puede ser el uso de estos electrodos en vivo, particularmente en tejidos (7), en el estudio de compuestos poco solubles, en hidrometalurgia (8), en electroanalítica (9), etc. Cada uno de ellos con el tipo de electrodo de pasta de carbono adecuado.

A pesar de la gran versatilidad que presentan los CPEE existen pocos estudios electroquímicos para entender su comportamiento. Presentan una serie de problemas por resolver, entre otros: el estado de la superficie, las técnicas de preparación, las propiedades de las especies electroactivas en las dos superficies, y la alteración de los mecanismos al electrodo. Por lo que el presente trabajo se dedica a su construcción y caracterización.

METODOS DE PREPARACION DE LOS CPEE.

1) ANTECEDENTES.

El primero en introducir una forma de construcción de los CPEE fué Adams, (3), la cual consiste: en mezclar el polvo de grafito y el nujol, éste se introduce en un tubo de teflón, el contacto eléctrico se alcanza mediante un contacto de grafito, acero, cobre ó platino que se inserta en el tubo de teflón (figura 1).

El mismo dispositivo fué usado por Kuwana (14) pero la preparación de la pasta se llevó a cabo por la mezcla, en un mortero

de ágata, del aglomerante y la especie electroquímica a estudiar, y se le agrega polvo de grafito hasta alcanzar una consistencia pastosa.

M. Lamache (10), utiliza una mezcla de polvo de grafito con un aglomerante conductor y le agrega el compuesto electroactivo, mezclando todo al mismo tiempo en un mortero de ágata, la pasta se introduce a un dispositivo en el cual se le pone un vidrio poroso para evitar la dispersión de la pasta y que la especie electroactiva escape del dispositivo (Figura 2).

Atuma y Lindquist (11), también han desarrollado electrodos de pasta de carbono, impregnados con cera "ceresin", los cuales pueden ser usados en los solventes más comunes en electroquímica. El CPEE se prepara disolviendo 0.5 g de la cera en 20 ml de n-hexano en un matraz a baño maría a una temperatura de 40-50°C y se agrega con agitación 9.5 gramos de polvo de grafito. La agitación es continua hasta que todo el n-hexano se ha evaporado, el polvo de grafito contiene 5% en peso de la cera y es entonces mezclado con aceite de silicón para obtener una pasta homogénea, después ésta es colocada en el dispositivo para el electrodo. Hay que señalar que estos electrodos no contienen el principio activo.

Las diferentes formas de preparación antes mencionadas, muestran algunos inconvenientes sobre todo en la homogeneidad de la pasta de carbono: por ejemplo, el que se mezcle el principio electroactivo (que generalmente es un sólido) con el aglomerante, hace una dispersión poco uniforme, por lo que los resultados obtenidos presentan baja reproducibilidad, además de que el manejo de la pasta no es fácil, otro problema puede ser el dispositivo utilizado, el cual presenta problemas para la compactación de la pasta. En este trabajo se propone la siguiente metodología para su preparación, la cual está basada en la de Lindquist (11) pero incorporando el principio activo a la pasta, sin adicionar la cera que éste utiliza.

2)METODO DE PREPARACION PROPUESTO EN ESTE TRABAJO.

PASTA DE CARBONO. Se mezcla el polvo de grafito con la especie electroactiva en una proporción de 1% en peso para la pasta conductora y 10% en peso para la pasta no conductora, se le agregan 20 ml de acetonitrilo (solvente en que el ferroceno es muy soluble) y se calienta en baño María a una temperatura entre, 30-50⁰C, con agitación hasta la evaporación completa del acetonitrilo; el polvo obtenido se deja en la estufa aproximadamente durante 12 horas a 40⁰C, de esta forma la mezcla de la especie electroactiva y el polvo de carbono es homogénea. Posteriormente, en un mortero de ágata, a la mezcla se le agrega el aglomerante (ya sea conductor o no conductor), posteriormente la pasta así obtenida se pone en el contenedor.

El contenedor está constituido por un tubo de polietileno de 10 cm de largo por 3 mm de ancho graduado (figura 3) (por lo que es fácil saber el volumen de la pasta); este dispositivo contiene un émbolo que permite la compactación de la pasta. Es importante evitar la aplicación de un exceso de presión durante la compactación ya que esto podría provocar la separación del carbón y el aceite, y al mismo tiempo producir una resistencia de contacto alta entre la pasta y el metal. Por otro lado, con electrodos pequeños, se corre el riesgo de un mal sellado entre el material de la pasta y el contenedor formándose grietas, que producen un mal contacto eléctrico.

El contacto eléctrico se lleva a cabo por medio de un alambre de platino, el cual se suelda con soldadura de plata a un alambre de cobre para hacer el contacto externo.

Figura 1. Esquema del electrodo de Pasta de Carbono construido por Adams (3). Donde M = contacto metálico, S=envoltura de teflón, CP=Pasta de carbono r_w = radio del electrodo.

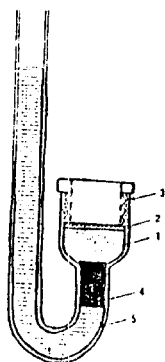
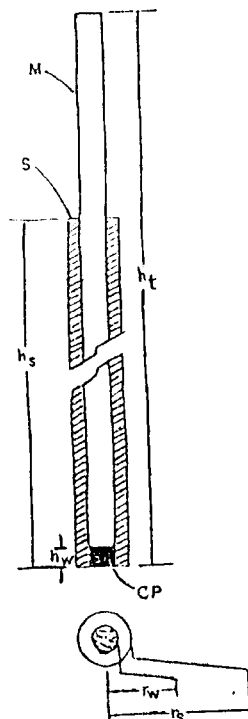


Figura 2. Esquema del electrodo de Pasta de Carbono construido por Lamache (10) con aglomerante conductor: 1) pasta de carbono, 2) Vidrio poroso, 3) Depósito de Teflón, 4) Barra de carbón vitreo, 5) Contacto de mercurio.

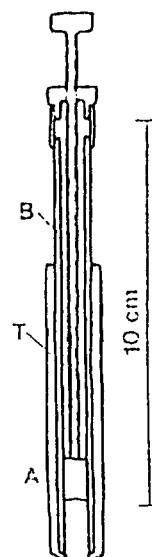


Figura 3. Esquema del electrodo de Pasta de Carbono. B=Embolo del electrodo; T=cuerpo del electrodo; A. espacio para la pasta de carbono.

CAPITULO I

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON AGLOMERANTE CONDUCTOR

I.1. ANTECEDENTES.

Bauer (6) propuso por primera vez un electrodo de pasta de carbono utilizando ácido sulfúrico como aglomerante, este tipo de electrodos puede aplicarse al estudio electroquímico de compuestos insolubles, compuestos orgánicos, minerales y óxidos (12).

El ferroceno muestra una conductividad $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (13), por lo que debe ser transformado en un electrodo de pasta de carbono, ya que la oxido-reducción directa de un sólido no es posible a menos que su conductividad sea superior a $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Este compuesto presenta una transferencia de electrones rápida por lo que es ideal para estudiar diferentes parámetros en estos electrodos.

Por lo anterior Bauer (6) utiliza este compuesto, encontrando durante su estudio, que esta especie electroactiva presenta un comportamiento de capa fina (anexo B), observándose así mismo un efecto de disolución progresiva de las partículas de ferroceno en el aglomerante de la pasta de carbono.

Para analizar el comportamiento y caracterizar los electrodos contruidos en el laboratorio (bajo diferentes condiciones de construcción) se analiza el comportamiento electroquímico del ferroceno.

I.2. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO.

I.2.1. DESCRIPCION DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL.

La figura 4 representa un voltamperograma característico obtenido de un CPEE conteniendo un compuesto electroactivo insoluble (ferroceno) disperso en la pasta de carbono con ácido sulfúrico 2M como aglomerante, utilizando el diseño experimental descrito en el

anexo A.

Ya que el ferroceno es una sustancia factible de oxidarse, se efectúa un primer barrido desde el potencial de corriente nula (0.53 V /ENH), hasta un potencial de 0.88 V/ ENH, donde se invierte el sentido del barrido y se termina el programa hasta un potencial de 0.44 V/ ENH. Las velocidades de barrido utilizadas van desde 0.2 mV/s hasta 8.0 mV/s. En el primer barrido se obtiene en la parte anódica un pico de oxidación con una altura menor al pico de reducción (FIGURA 4A) esto se debe a que en el primer barrido hay un reacomodo de las partículas de polvo de carbono (6); en los barridos subsecuentes, las alturas de estos dos picos son aproximadamente iguales (figura 4b). Para realizar la caracterización de estos voltamperogramas se estudia el voltamperograma resultante del segundo barrido de potencial.

I.2.2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO.

En la figura 5 se observa la variación de la función voltamperométrica correspondiente al pico de oxidación en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($i_p \cdot v^{-1/2}$ vs $v^{1/2}$). En esta gráfica sugerida por Galus y Adams (14), se esperaría una línea horizontal para un proceso reversible limitado por la difusión, pero como se observa existen desviaciones a valores pequeños de $v^{1/2}$. Por lo anterior se puede proponer que se presentan dos procesos involucrados en la transferencia electrónica, los cuales predominan en el sistema dependiendo de la velocidad de barrido de potencial.

Tratando de elucidar los procesos que ocurren, el estudio voltamperométrico se divide en dos partes, velocidades de barrido de potencial inferiores a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y velocidades mayores a este valor. En la figura 6, se analiza la variación de la corriente de pico anódico (i_p) con respecto a la velocidad (a pequeños valores de v),

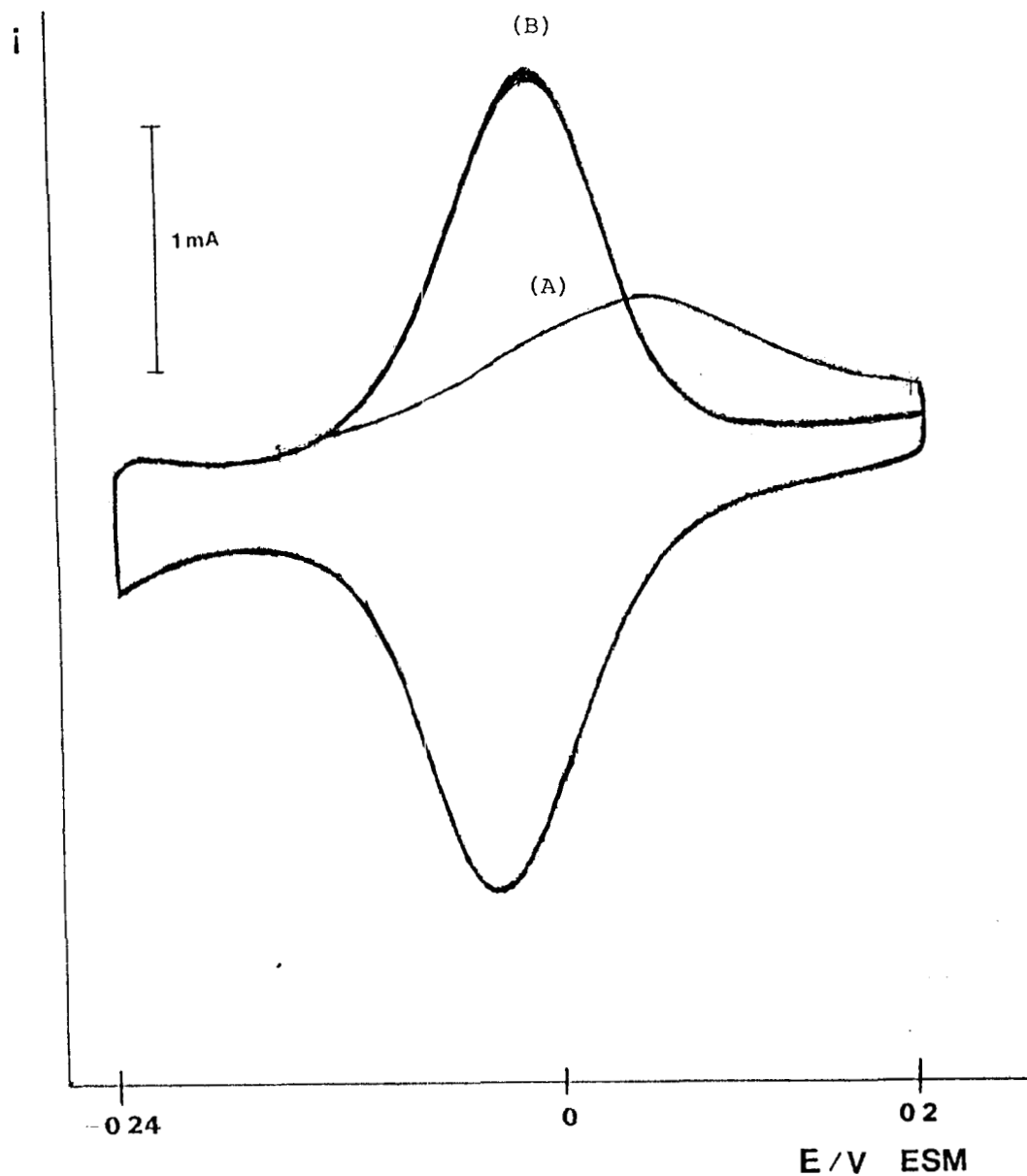


Figura 4. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE con un volumen de pasta de 0.03 cm^3 la pasta contiene $1 \cdot 10^{-6}$ moles de ferroceno aglomerados en polvo de grafito con H_2SO_4 2M. Electrolito soporte de H_2SO_4 2M. La velocidad de barrido de potencial es de $0.35 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. a) Primer barrido de potencial, b) segundo barrido de potencial.

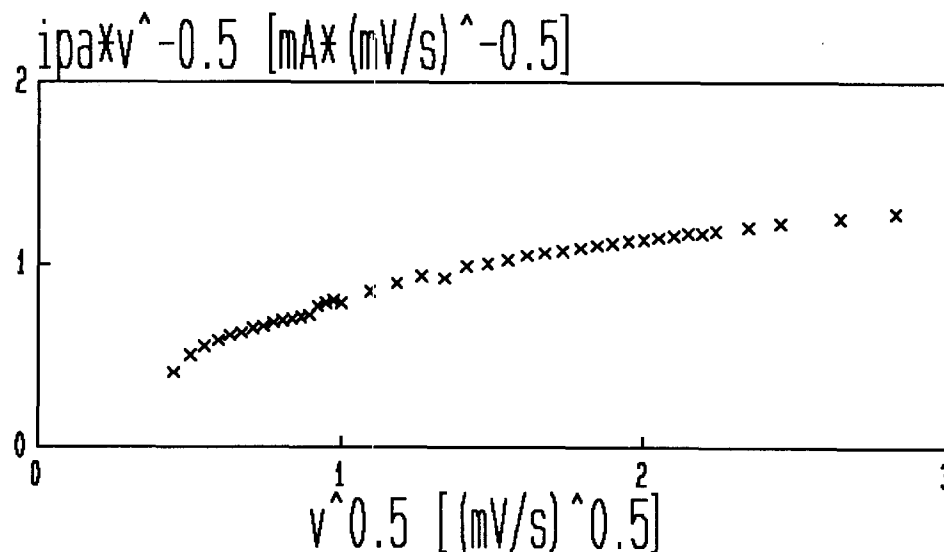


Figura 5. Variación de la función voltamperométrica para el pico de oxidación $i_{pa} \cdot v^{-1/2}$ vs. $v^{1/2}$ para la oxidación de ferroceno contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M en un volumen de pasta de 0.03 cm^3 .

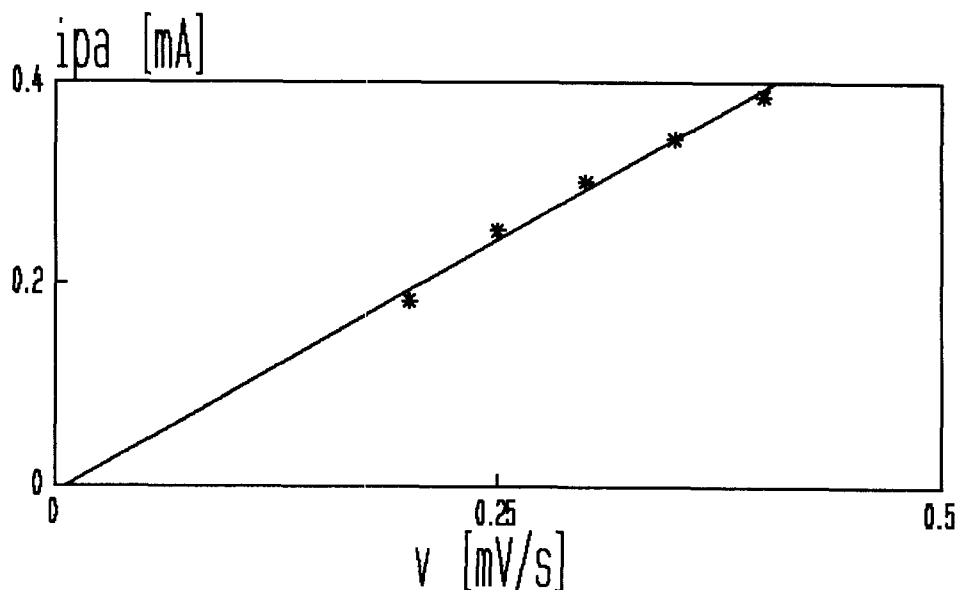


Figura 6. Influencia de la velocidad de barrido (v) sobre la intensidad de corriente de pico anódico (i_{pa}) para la oxidación de ferroceno contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M en un volumen de pasta de 0.03 cm^3 , (sólo para velocidades pequeñas).

encontrándose una variación lineal, la cual puede ser ajustada por una ecuación que la define igual:

$$i_{pa} = -0.00134 + 0.9839(A \cdot s/V) \cdot v \quad (1)$$

si se considera que este tipo de respuesta se presenta en los casos de capa fina (anexo 2), se puede pensar que a velocidades bajas cada una de las partículas de carbono es un electrodo de trabajo y, el aglomerante es la solución de la interfase, dejando con esto, una separación muy pequeña, para el proceso de difusión.

Variaciones lineales de i_p con la v son características de procesos en capa fina o de procesos de oxidación de especies adsorbidas en el electrodo.

La ecuación que define la relación entre la corriente de pico anódico (i_p) y la velocidad de barrido de potencial (v) para un proceso de capa fina es la siguiente:

$$i_p = n^2 F^2 V Co \cdot v / (4RT), \quad (2)$$

donde n representa el número de electrones intercambiados, v la velocidad de barrido de potencial, V el volumen y Co la concentración de la especie electroactiva.

Calculando el valor teórico de la pendiente se obtiene:

$$n^2 F^2 / (4RT) = 9.393 \cdot 10^5 \text{ A s/V mol} \quad (3)$$

En el caso aquí estudiado, la cantidad de ferroceno en la pasta es de $VCo = 1 \cdot 10^{-6}$ moles, por lo que el valor experimental que se obtiene a partir de la pendiente de la ecuación 1 es:

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

$$n^2 F^2 / (4RT) = 9.839 \cdot 10^5 \text{ A s/V mol} \quad (4)$$

Este valor se asemeja al valor obtenido teóricamente, por lo que la hipótesis de que el CPEE se comporta a v pequeñas como un sistema de capa fina, queda confirmado.

Cabe mencionar que si existe un fenómeno de adsorción del ferroceno en el electrodo, no podría distinguirse de esta forma ya que bajo condiciones de adsorción

$$i_p = n^2 F^2 V \Gamma^* v / (4RT), \quad (5)$$

donde Γ^* corresponde a la concentración de la especie electroactiva adsorbida específicamente en la interfase metal-disolución.

Considerando ambos fenómenos la corriente de pico anódica queda expresada de la siguiente forma:

$$i_p = n^2 F^2 / (4RT) [VCo^* + V \Gamma^*] v, \quad (6)$$

donde las milimoles totales de especie electroactiva contenidas en la pasta están dadas por la relación:

$$\text{mmol}(t) = VCo^* + V \Gamma^* = VCt \quad (7)$$

Esto muestra que a bajas velocidades de barrido y bajo contenido de sustancia electroactiva en el CPEE, el comportamiento es similar a un sistema de capa fina, y la corriente de pico es proporcional a la masa contenida en el electrodo. El fenómeno que ocurre también puede ser considerado como un fenómeno de adsorción, ya que de acuerdo a la ecuación 7, se obtiene el mismo número de milimoles de ferroceno.

Por otro lado se sabe que a velocidades altas el comportamiento deja de ser lineal con respecto a la velocidad de barrido, pero ahora es lineal con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad. Este comportamiento indica la presencia de un fenómeno de difusión, el cual no es fácil de explicar, debido a la naturaleza del electrodo. A lo largo de este trabajo se tratará de explicarlo.

Con el fin de conocer la cantidad de ferroceno oxidado durante el barrido de potencial anódico, se realiza la determinación de la cantidad de carga eléctrica (Q) requerida para la reacción electroquímica. Q es calculada a partir de las mediciones de las áreas de los picos voltamperométricos obtenidos para oxidación (integral de la variación de la corriente en función del tiempo). La figura 7 muestra la variación de Q con la velocidad de barrido de potencial, donde se puede observar que a velocidades pequeñas, la carga eléctrica es aproximadamente constante y del orden de $96.75 \cdot 10^{-3}$ C, equivalente a $1.003 \cdot 10^{-6}$ moles de ferroceno, cantidad que corresponde a la totalidad de ferroceno contenida en la pasta de carbono. A velocidades mayores se observa que la carga eléctrica que pasa por el sistema disminuye con la velocidad. Es decir, para velocidades pequeñas, la electrólisis que da por resultado el pico voltamperométrico, se lleva a cabo en toda la pasta de carbono, de tal manera que todo el ferroceno ahí contenido es transformado. Mientras que a velocidades altas no da tiempo a la transformación completa, por lo que probablemente se crea un gradiente de difusión en el seno del electrodo. Es decir, el electrodo comienza a comportarse como una amalgama, similar al caso de los electrodos con aglomerante no conductor (véase más adelante); esto último podría explicar la dependencia lineal de i_p con $v^{1/2}$.

La existencia de un efecto capacitivo (de 10^{-2} - 10^{-3} Faradios (15)), así como de un efecto resistivo importantes en este tipo de electrodos, provocan que los voltamperogramas obtenidos se

distorsionen de tal forma que no se encuentra $\Delta E_p=0$, como es de esperarse en este tipo de comportamientos (Figura 8).

La semisuma de los potenciales de pico anódico y catódico, que corresponde al potencial normal aparente (16), del sistema ferroceno/ferricinio, permanece prácticamente constante e independiente de la velocidad (Figura 9). Además su relación de i_{pa}/i_{pc} es aproximadamente igual a 1 para todas las velocidades de barrido (figura 10).

Esto nos permite decir por una parte, que el sistema ferroceno/ferricinio es reversible y se comporta como un sistema de capa fina o de adsorción; por otra parte, el potencial normal aparente obtenido para el par es de 0.65 V/ENH. Este valor es menor al reportado por Bauer y Gaillochet (0.5 V/ENH) (6). Lamache (10), reporta dos picos de oxidación del ferroceno disperso en CPEE, uno a 0.5 y otro a 0.7 V (ENH), atribuyendo este segundo pico al ferroceno adsorbido en las partículas de carbono. Considerando lo anterior, se puede pensar que tal vez todo el ferroceno contenido en la pasta, se encuentra adsorbido en las partículas de carbono; esta diferencia de comportamiento con respecto a lo publicado previamente, se puede atribuir sin duda a la manera de preparación del electrodo de CPEE.

Si se desea tratar el sistema como capa fina o adsorción, y llevar a cabo la transformación completa del compuesto electroactivo contenido en la pasta, es conveniente trabajar a velocidades en las cuales la diferencia de potencial de pico anódico y catódico sea pequeña por ejemplo, entre 0.2 a 0.5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Debido que hasta este punto no es claro que sucede con el ferroceno, se utiliza otra técnica no estacionaria para adentrarse al estudio electroquímico y obtener mayor información del sistema.

Figura 7. Influencia de la velocidad de barrido ($\log v$) sobre la cantidad de carga eléctrica (Q) que pasa en el sistema durante el trazo del voltamperograma, para la oxidación de ferroceno contenido en un CPEE en un volumen de pasta de 0.03 cm^3 y con aglomerante de H_2SO_4 2M. El CPEE contiene $1 \cdot 10^{-6}$ moles de ferroceno.

Fira 7

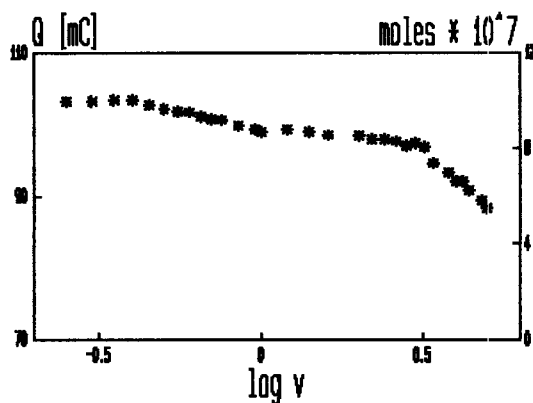


Figura 8

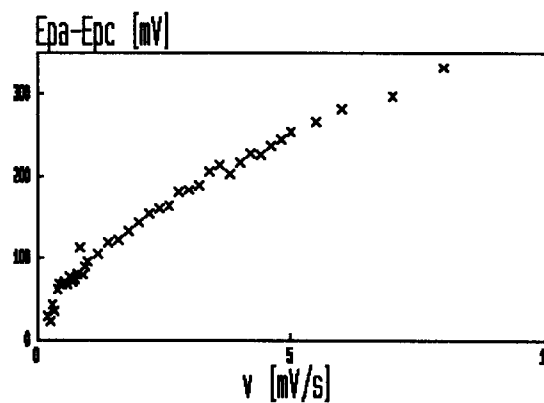


Figura 8. Variación de la diferencia de potencial de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) en función de la velocidad de barrido de potencial, para el sistema ferroceno-ferricinio contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M.

Figura 9. Variación de la semisuma de potenciales de pico en función del barrido de potencial en el sistema ferroceno-ferricinio contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M.

Figura 9

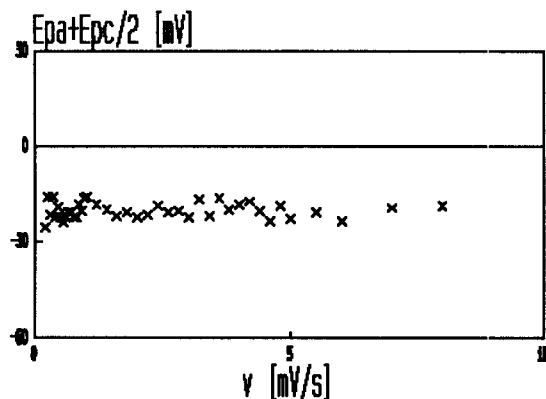


Figura 10

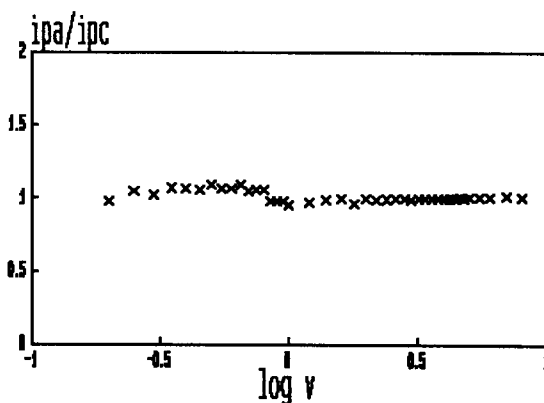


Figura 10. Influencia de la velocidad de barrido sobre la relación de corriente de pico anódica y la corriente de pico catódico en el sistema ferroceno-ferricinio contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M.

I.3. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMETRICO.

En la figura 11 se presenta una curva cronopotenciométrica directa y otra de inversión de corriente característica del CPEE conteniendo ferroceno y como aglomerante ácido sulfúrico 2M.

A partir de ésta, se obtienen los tiempos de transición de oxidación (τ_{ox}) a diferentes corrientes, los resultados obtenidos se reportan en la tabla 1.

Tabla 1. Variación del tiempo de transición para la oxidación de ferroceno (τ_{ox}) en función de la corriente impuesta al electrodo.

TABLA 1.		
i (mA)	τ_{ox} (s)	$i * \tau$ (C)
0.1	718.55	71.86
0.2	371.42	74.29
0.3	251.61	75.48
0.4	192.43	76.97
0.5	155.47	77.74
0.6	129.2	77.52
0.7	111.7	78.19
0.8	93.75	75.00
0.9	80.13	72.11
1.0	70.74	70.74
1.1	66.77	73.44
1.2	60.7	72.84
1.3	55.67	72.38
1.4	51.9	72.66
1.5	48.2	72.3

Aquí se puede observar que la carga eléctrica que se obtiene al calcular $i * \tau$ es prácticamente constante y es proporcional al ferroceno que se encuentra en la pasta. En este caso el volumen de

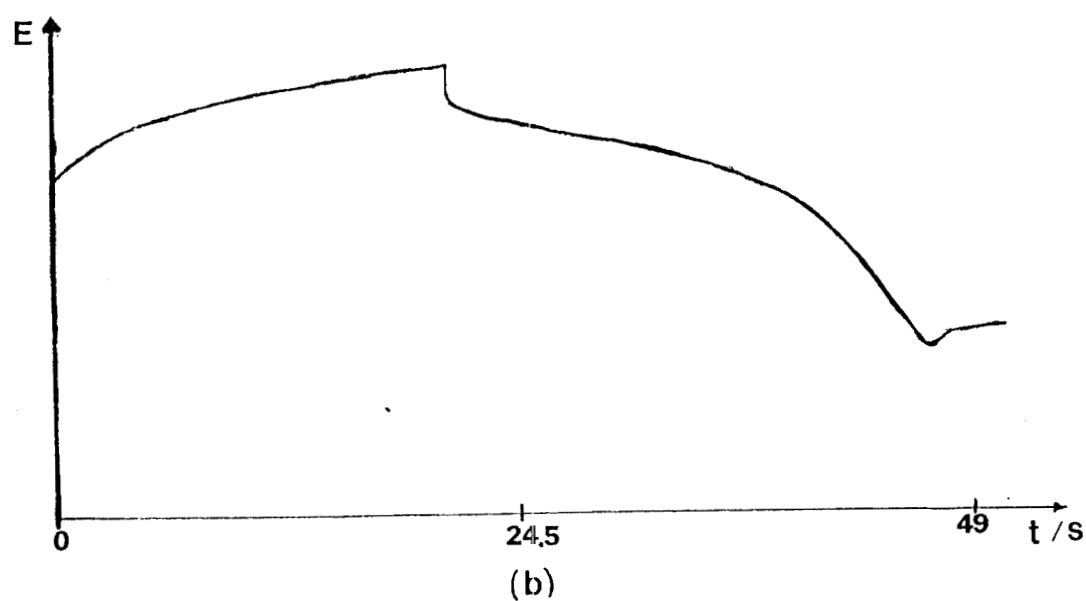
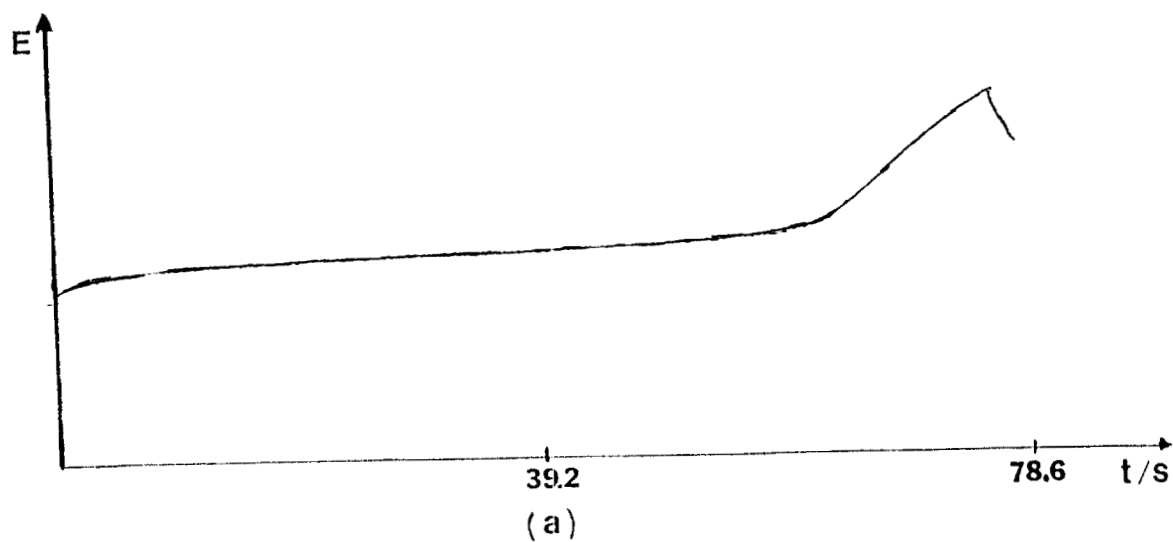


Figura 11. Cronopotenciograma típico de la oxidación de ferroceno en un CPEE con un volumen de pasta de 0.03 cm^3 . La pasta contiene $7.5 \cdot 10^{-7}$ moles de ferroceno aglomerados con polvo de grafito con H_2SO_4 2M. Electrolito soporte H_2SO_4 2M .a) Corriente impuesta al electrodo 1.2 mA; b) corriente impuesta 1 mA durante 20 s e inversa a corriente impuesta de 1 mA durante 20.6 s.

pasta utilizado para construir el CPEE es inferior al utilizado en el estudio voltamperométrico, por esta razón la cantidad total de carga involucrada en el sistema es menor, pero corresponde a la transformación total del ferroceno en la pasta.

A partir de estos estudios se puede obtener $E_{1/4}$, el cual está relacionado con el potencial normal aparente del sistema, que es característico de la sustancia electroactiva e independiente de la concentración y de la corriente, el valor obtenido es 0.64 V (ENH) el cual es similar al obtenido en el estudio voltamperométrico.

A partir de los valores obtenidos en la tabla 1 se traza la variación de $\log^{1/2}$ en función de i_0 , (figura 12). El aumento de la función cronopotenciométrica con la corriente impuesta, es característico de la presencia de fenómenos de adsorción en el proceso de transferencia de electrones.

La figura 12 muestra un cambio de pendiente en la variación de la función cronopotenciométrica, este cambio podría explicarse por la presencia de diferentes fenómenos, dependiendo de la magnitud de la corriente impuesta. A corrientes altas, el proceso de difusión mencionada en el estudio voltamperométrico se hace presente. Mientras que a corrientes pequeñas la oxidación de ferroceno tiene involucrado un cambio de la superficie activa, fenómeno que también se observa en la voltamperometría donde en el primer barrido de potencial se obtiene una corriente de pico anódica menor a la de los barridos subsecuentes.

Por otra parte el estudio de la recuperación de especie cuando se invierte la reacción, nos muestra que se recupera cerca del 80% del ferricinio, y conforme pasa el tiempo el porcentaje tiende a 100% a una corriente dada, lo anterior puede observarse en la figura 13. Esto indica que la especie Fc^+ permanece en el electrodo, y no pasa a la disolución, a pesar de que la construcción del electrodo no

contiene vidrio poroso.

Es importante ver la estabilidad de la respuesta del electrodo con respecto al tiempo en el que el electrodo se encuentra inmerso en la disolución, para lo cual se hizo un estudio de los tiempos de transición de oxidación de ferroceno (τ_{ox}), en función del tiempo de inmersión del electrodo (t) en la disolución de trabajo. Se puede observar que τ_{ox} es prácticamente constante con respecto al tiempo. (figura 14). Este comportamiento verifica que efectivamente el ferroceno no sale del electrodo.

Hasta aquí, se ha determinado que las especies electroactivas, ya sea el ferroceno o el ferricinio, permanecen en el seno del electrodo, así como que es necesario un reacomodo de la superficie para obtener una respuesta adecuada del electrodo. Este reacomodo es probablemente debido a la presencia de una adsorción. Con el fin de obtener mayor información de los procesos que ocurren en el tipo de electrodos aquí analizados se lleva a cabo un estudio cronoamperométrico.

Figura 12. Variación de la función cronopotenciométrica ($i \cdot \tau^{1/2}$) en función de la corriente anódica (i) para la oxidación ferroceno contenido en un CPEE con un volumen de pasta de 0.03 cm^3 y un aglomerante de H_2SO_4 2M.

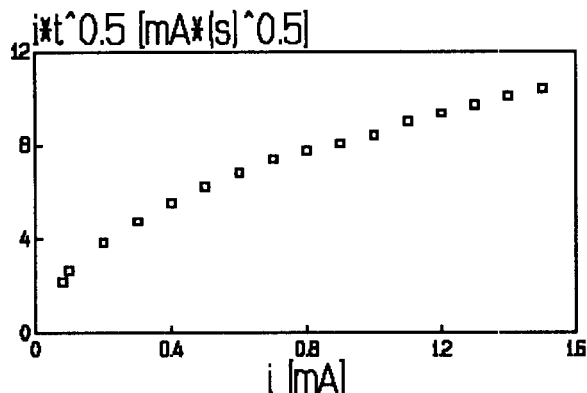


Figura 12

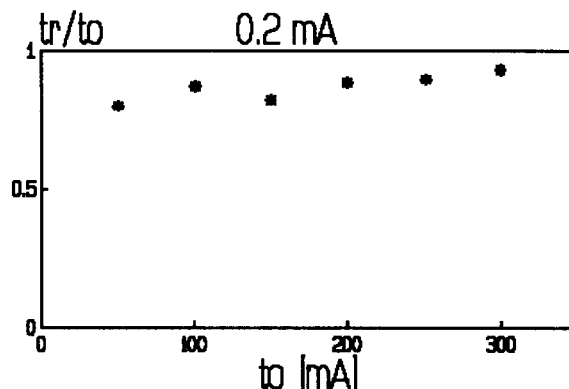


Figura 13 (a)

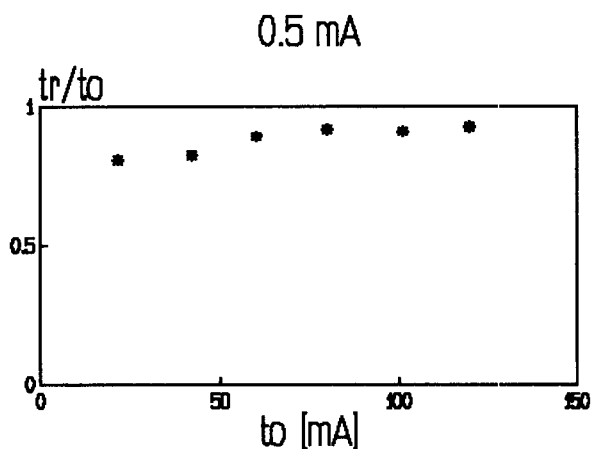


Figura 13 (b)

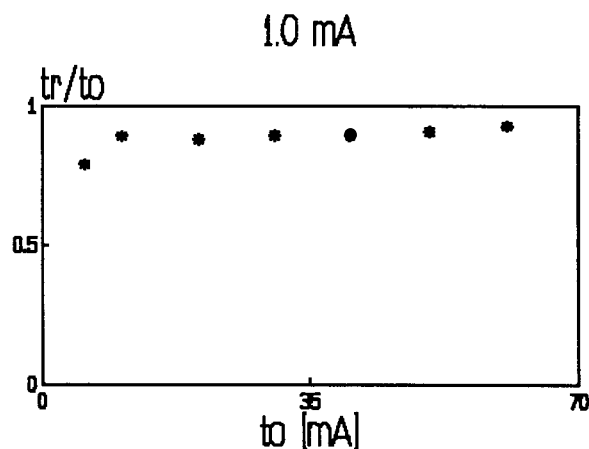


Figura 13 (c)

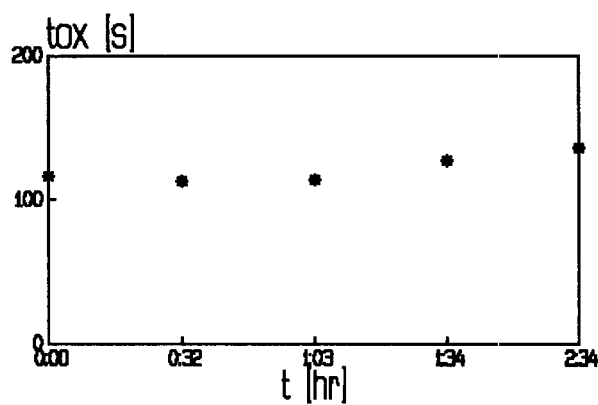


Figura 14

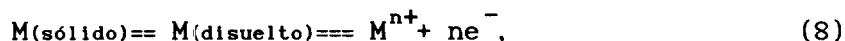
Figura 13. Variación de la relación de recuperación de ferricinio t_{red}/t_{ox} en función del tiempo de oxidación t_{ox} de ferroceno para la cronopotenciometría inversa. Influencia del pulso de corriente: a) 0.2mA, b) 0.5 mA y c) 1.0 mA.

Figura 14. Variación del tiempo de transición de oxidación (t_{ox}) del ferroceno contenido en un CPEE, en función del tiempo (t) transcurrido después de su funcionamiento. El pulso de corriente es de 1 mA.

I. 4. ESTUDIO CRONOAMPEROMETRICO.

Se muestra en la figura 15a un cronoamperograma típico obtenido en el CPEE de la oxidación de ferroceno a diferentes potenciales impuestos al electrodo, aproximadamente de $E=0.48$ V (ENH) a $E=0.78$ V (ENH) . Se puede observar, que para ciertos valores de potencial ($E < 0.78$ V) el comportamiento de la curva cronoamperométrica es de la forma tradicional; sin embargo, al trabajar a potenciales mayores a 0.78 V obtenemos cronoamperogramas del tipo de la figura 15 b que muestra dos mesetas. Estas respuestas pueden sugerir que existen dos procesos dentro de la oxidación del ferroceno.

Para explicar la diferencia en las curvas cronoamperométricas podemos citar el tipo de casos en donde se tiene a un compuesto electroactivo M, poco soluble en el aglomerante. Lamache y Bauer (17), proponen que se dan dos reacciones acopladas que pueden ser descritas por:



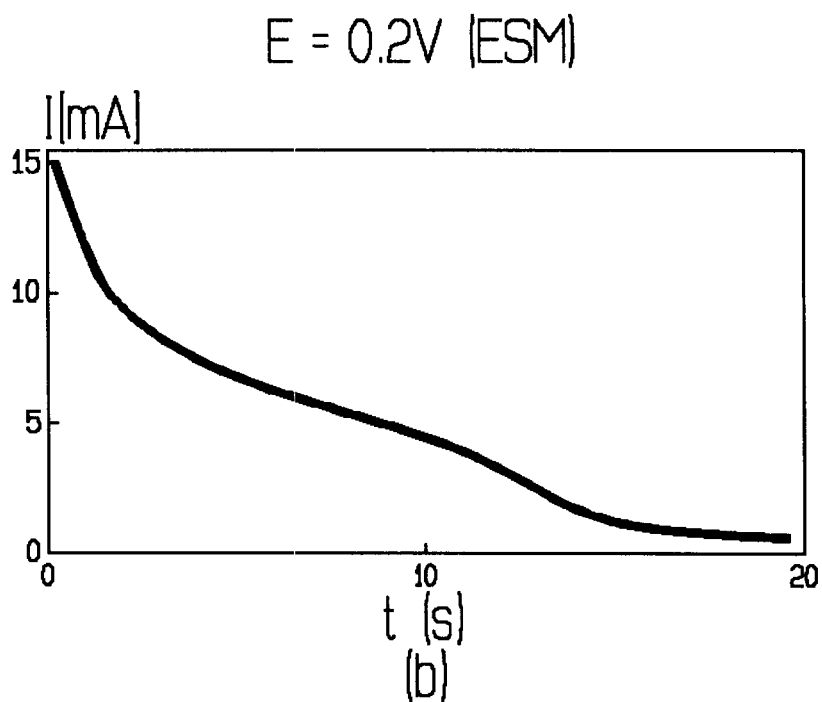
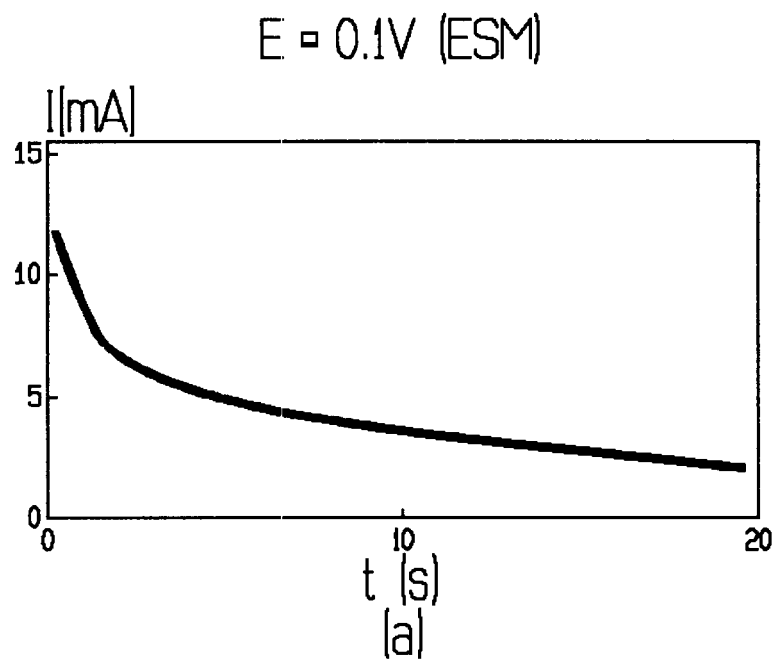
sistema cuya expresión de la corriente con respecto al tiempo está dada por

$$i = nFVke s (kd+ke)^{-1} [kd+ke \exp -(kd+ke)t]. \quad (9)$$

En esta ecuación se considera que la especie electroactiva sólo es el ferroceno que se encuentra disuelto $[M(\text{disuelta})]$ en la pequeña cantidad de líquido aglomerante. Entonces la cantidad de especie electroactiva disponible para la oxidación depende de la velocidad de disolución de $M(\text{sólido})$ (kd), de la solubilidad de M en el aglomerante (s) y de la velocidad de transferencia de carga (ke). V es el volumen de la pasta en el electrodo.

La forma de las curvas $i=f(t)$ depende de las magnitudes de estas

Figura 15. Cronoamperograma típico obtenido para la oxidación de ferroceno contenido en un CPEE con aglomerante de H_2SO_4 2M. El pulso de potencial impuesto al electrodo es de: a) 0.1V y b) 0.2V.



constantes, de tal forma que cuando la velocidad de disolución, no es muy importante, ($k_d \ll k_e$) la forma de la curva es igual a la tradicional, y la corriente varía como $i = nFV k_e s \exp(-k_e t)$; por el contrario, cuando $k_d \gg k_e$, entonces existe una gran meseta que corresponde a la transformación de $M(\text{disuelto})$ máxima (s) y cuya corriente corresponde a $i = nFV k_e s$; cuando la especie $M(\text{sólido})$ ya no es suficiente para saturar el líquido aglomerante, entonces la corriente disminuye en forma exponencial de acuerdo a la expresión:

$$nFV k_e s \exp[-k_e(t-t_1)], \quad (10)$$

donde t_1 es el tiempo al cual la concentración de la especie es menor a s . Cuando el comportamiento cronoamperométrico, no se encuentra en estos casos límites, la intensidad de corriente disminuye bruscamente del valor $i_0 = nFV k_e s$, hacia un valor constante $nFV k_e k_d s/(k_d + k_e)$, posteriormente la corriente disminuye exponencialmente en el momento en el que todo el que ya no existe sólido en la pasta, es decir cuando se cumple la condición $k_e \exp[-(k_d + k_e)t] \ll k_d$. La representación de estos tres tipos de curvas se pueden observar en la figura 16, al comparar éstas con la curva obtenida con el ferroceno se puede inferir que el comportamiento del ferroceno corresponde a la curva b.

Por otra parte es importante anotar la relación que existe entre la longitud de la meseta de la curva $i-t$ y el contenido de sustancia electroactiva en la pasta. De aquí la carga obtenida en la curva $i-t$ en esta zona, representa la concentración electroactiva de la sustancia en la pasta, pero esta magnitud depende de la dispersión de la sustancia electroactiva en los granos de carbono, y del potencial al electrodo (18).

Los valores de Q_{exp} para un comportamiento de este tipo es igual a:

$$Q_{exp} = \int_0^{t_1} i \, dt = (F V k_e k_d s / (k_d + k_e) * t_1). \quad (11)$$

Tomando potenciales suficientemente elevados de tal forma que $k_e \gg k_d$, se simplifica la ecuación (11) obteniendo:

$$Q_{exp} = F V k_d s t_1 \quad (12)$$

Para el caso aquí analizado, Q_{exp} se determina al calcular el área bajo las curvas $i=f(t)$ obtenidas a potenciales impuestos al electrodo mayores a 0.78 V. El área bajo la curva se midió hasta el $t = t_1$, es decir hasta el tiempo en donde la corriente disminuye después de la meseta.

La figura 17 muestra la variación del $Q_{exp} = f(t_1)$, a partir de la pendiente de esta curva (2.14668 mA) y considerando que la solubilidad del ferroceno en H_2SO_4 es de $5 \cdot 10^{-7} \text{ ml/cm}^3$ (s), y que el volumen del electrolito es de $V = 50 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$, se obtiene un valor para la constante de velocidad de disolución $k_d = 0.9038 \text{ s}^{-1}$; este valor difiere del encontrado por Lamache y Bauer (17) de $k_d = 3.9 \text{ s}^{-1}$. Seguramente la diferencia en la preparación del electrodo conduce a este valor de k_d diferente. El menor valor de k_d posiblemente sea debido a que el ferroceno se encuentra parcialmente adsorbido sobre las partículas de carbono, haciendo más pequeña la velocidad de disolución del ferroceno en el aglomerante. Esta hipótesis, se refuerza con los resultados obtenidos por las otras técnicas.

En la figura 18 se presentan las curvas i vs. E construidas a partir de los cronoamperogramas a diferentes tiempos de muestreo de corriente. Se puede observar que a tiempos pequeños (1 a 9 segundos), el comportamiento de las curvas es similar a las curvas típicas $i=f(E)$ antes de alcanzar una corriente límite. Para tiempos de muestreo del orden de 10 a 12 segundos, se observa una corriente

límite, mientras que a tiempos mayores se observa una disminución de la corriente límite conforme se aumenta el potencial. Es interesante destacar que a tiempos cercanos a los 20 segundos la corriente disminuye a los valores correspondientes a la corriente inicial, de tal forma como si toda la especie electroactiva hubiese desaparecido del sistema. También es importante señalar que a todos los tiempos, antes de la disminución de la corriente, se observa una zona en donde la corriente es constante.

Lo anterior hace pensar que a tiempos cortos la transformación de ferroceno a ferricinio en la pasta de carbono es proporcional al aumento de corriente, mientras que existe ferroceno insoluble en la pasta. Cuando no existe mas ferroceno sólido, se alcanza la meseta correspondiente a la corriente límite, la cual disminuye conforme el ferroceno se agota en ésta, de tal forma que al llegar a potenciales muy oxidantes y tiempos de muestreo muy largos, prácticamente se observa la desaparición total de ferroceno en el seno de la pasta.

Evidentemente por el comportamiento obtenido en las curvas i - E no se puede esperar que se cumpla la ecuación de Cottrell, ya que como la concentración en la pasta va cambiando conforme cambia el tiempo, se obtendría un gráfico $i=f(t^{-1/2})$ en el cual la pendiente cambiaría conforme el cambio de concentración de ferroceno.

Figura 16. Curvas cronoamperométricas teóricas obtenidas con un electrodo de pasta de carbono conteniendo una especie poco soluble A (17). Influencia de la velocidad de disolución (k_d) de A : (a) $k_d \rightarrow \infty$; (b) k_d finita; (c) $k_d = 0$.

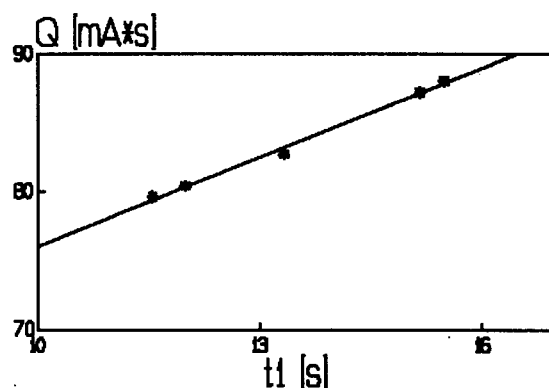
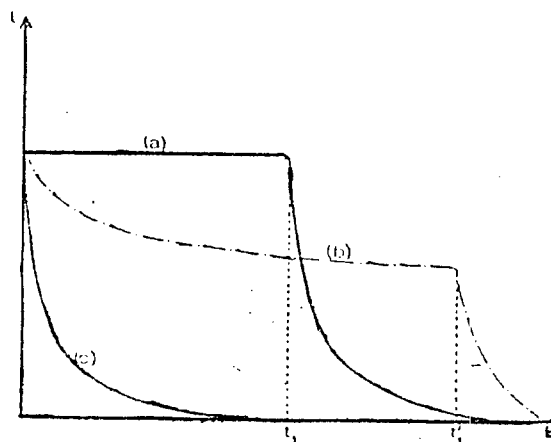


Figura 17

Figura 17. Variación de la carga eléctrica total (Q) que ha pasado en el sistema, desde que inicia la cronoamperometría hasta el tiempo (t_1) en el que la corriente ya no es constante con t , en función de t_1 . Se refiere a la oxidación de ferroceno contenida en un CPEE que utiliza H_2SO_4 2M como aglomerante. El electrolito soporte es H_2SO_4 2M.

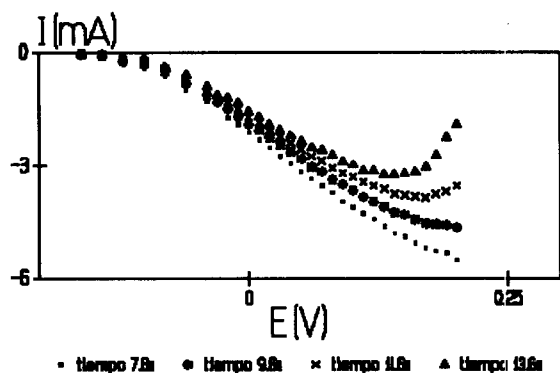


Figura 18 (a)

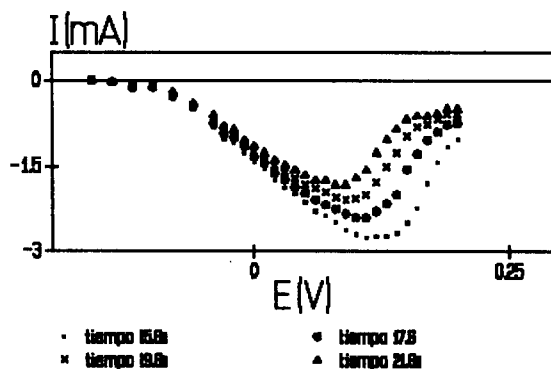


Figura 18 (b)

Figura 18. Curvas voltamperométricas construidas a partir de una serie de cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales impuestos al electrodo. Los tiempos de muestreo de corriente seleccionados para la construcción se muestran en la figura.

CAPITULO II

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON AGLOMERANTE NO CONDUCTOR

II.1. ANTECEDENTES.

Adams y col. (4) iniciaron el estudio de estos electrodos utilizando una mezcla de polvo de grafito y nujol, con una particular aplicación para los análisis de rutina utilizando técnicas voltamperométricas. Estos autores encuentran que la corriente de pico es proporcional al área superficial del electrodo, y por otro lado que el área electroactiva es aproximadamente la misma que el área geométrica medida.

Más tarde Kuwana y French (2), incorporan por primera vez la especie electroactiva a la pasta y realizan el estudio voltamperométrico de ferroceno con bromonaftaleno como aglomerante. Entre los resultados que encuentran se pueden citar, un $E_p/2=0.51$ V/ENH, que la corriente de pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad y que la relación de recuperación cronopotenciométrica de ferricinio (τ_f/τ_r) es de 0.33, concluyendo que la oxidación de ferroceno está controlada por difusión, y que el proceso puede ser representado como $Fc(\text{aglomerante}) \rightarrow Fc^+(\text{agua}) + e^-$.

Un año después Kuwana y col (5), reportan el estudio cronopotenciométrico, para el mismo sistema (ferroceno en bromonaftaleno). Los resultados reportados son que $i^* \tau^{1/2}$ es constante con respecto a la corriente, por lo que el proceso está limitado por la difusión; sin embargo la relación (τ_f/τ_r) es superior a 0.33 y aumenta con respecto al aumento de corriente; proponiendo entonces, el siguiente modelo

$$Fc - e^- \rightleftharpoons Fc^+_{\text{adsorbido}} \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} Fc^+ \rightleftharpoons \text{especie no electroactiva}$$

para explicar este fenómeno. El potencial del par que reportan es 0.63 V/ENH.

Las aplicaciones de esta forma de preparación de la pasta fueron llevadas a cabo por Ravichandran y col (19), realizando diferentes

mezclas de compuestos orgánicos (en pastas de carbono con nujol como aglomerante) analizando su comportamiento por voltamperometría cíclica (para aplicaciones en electroanalítica), todo esto de manera cualitativa, incluyendo el estudio del ferroceno en el cual se dice que es un sistema reversible con un pico de oxidación y un pico de reducción.

Por otro lado Braininia (20), realiza estudios con diferentes metales incluidos en la pasta de carbono, utilizando dibutilftalato como aglomerante. Reporta que debido a que el aglomerante es hidrofóbico, la penetración del electrolito al electrodo no sucede, y la reacción se detiene cuando se termina la especie electroactiva contenida en la primera capa de la pasta. En el estudio voltamperométrico, la corriente de pico (i_p) es proporcional a la velocidad y a la concentración inicial del metal dentro de la pasta. En el estudio cronopotenciométrico el tiempo de transición es directamente proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva en la pasta y se reportan las ecuaciones que describen al comportamiento cronopotenciométrico, pero no se llevan a cabo estudios con compuestos orgánicos (21).

Como se puede observar el comportamiento de estas pastas no es muy claro, ya que en los estudios realizados algunos autores confirman que la transferencia de electrones en la pasta está gobernada por la difusión (2) y otros no lo consideran de este modo (20). Además, aunque los autores presentan los voltamperogramas obtenidos, no analizan el comportamiento electroquímico y no hay una discusión satisfactoria de los resultados. Por lo que es interesante estudiar el comportamiento electroquímico de las pastas así preparadas.

Para caracterizar los electrodos de este tipo contruidos en el laboratorio se utiliza ferroceno (ya que es el mismo compuesto usado en el estudio de aglomerante conductor y es el más estudiado en la

bibliografía de CPEE no conductores). El estudio electroquímico se lleva a cabo con diferentes técnicas no estacionarias. Se utilizan nujol y aceite de silicón, como aglomerantes; así como distintas condiciones de pH.

II.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO.

II.2.1 AGLOMERANTE NUJOL.

Se realiza el estudio para el electrodo de pasta de carbono con ferroceno al 10%, utilizando nujol como aglomerante, en una solución de electrolito soporte de ácido sulfúrico 2M. Se aplica un programa de potencial iniciando en 0.28 V /ENH hasta $E_2 = 1.38$ V /ENH, y terminando en $E_3 = -0.32$ V /ENH.

En la figura 19 se observa el voltamperograma típico obtenido para este CPEE/nujol, a 100 mV/s, en el cual se observa un potencial normal aparente ($E_{pa} + E_{pc}/2$) de 0.478 V /ENH.

En el primer barrido de potencial, se observa un pico de oxidación ancho y pequeño, el cual se incrementa al llevar a cabo el segundo barrido de potencial. Para ciclos posteriores no existen cambios sustanciales en la forma del pico. Este comportamiento inicial se ha interpretado como un reacomodo de las partículas de carbono, durante el primer ciclo de potencial (6). Por esta razón, la discusión de los resultados relativa a estos electrodos se llevará a cabo en los voltamperogramas resultantes del segundo barrido de potencial.

Se hicieron barridos de potencial desde 5 mV/s hasta 200 mV/s. En la figura 20 se presentan 3 voltamperogramas típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido de potencial. Se puede observar que a velocidades pequeñas se distinguen dos picos de oxidación (I_a y II_a) y dos picos de reducción (I_c y II_c) y al aumentar la velocidad

Figura 19. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE, en donde la pasta contiene 10% de ferroceno aglomerado con nujol. El electrolito soporte es H_2SO_4 2M y la velocidad de barrido de potencial es de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

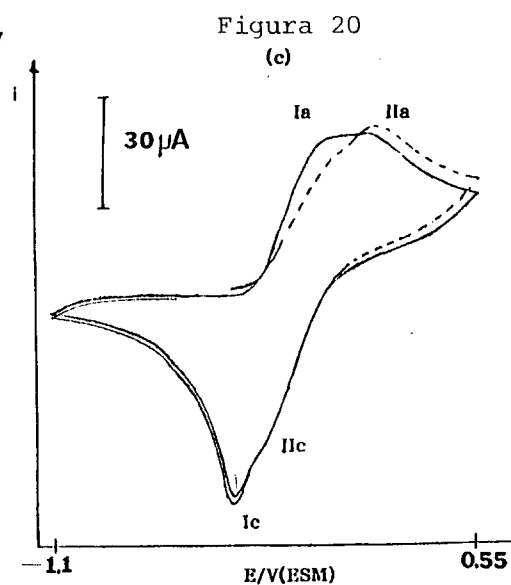
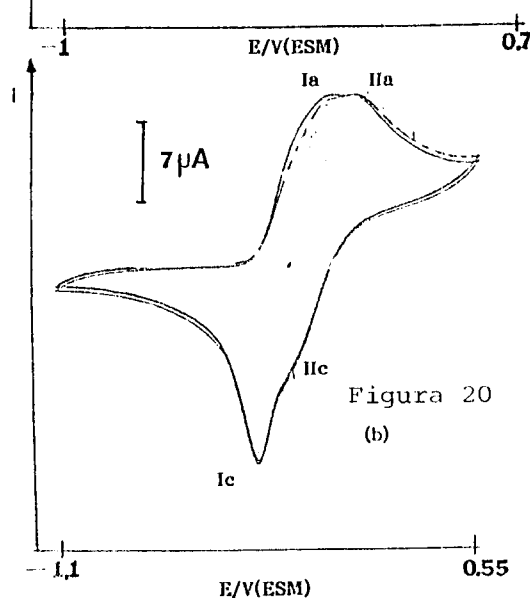
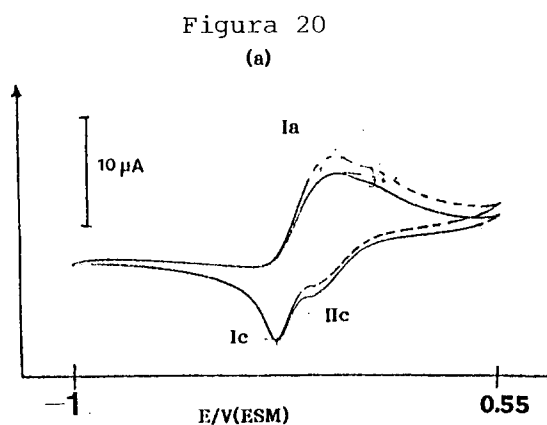
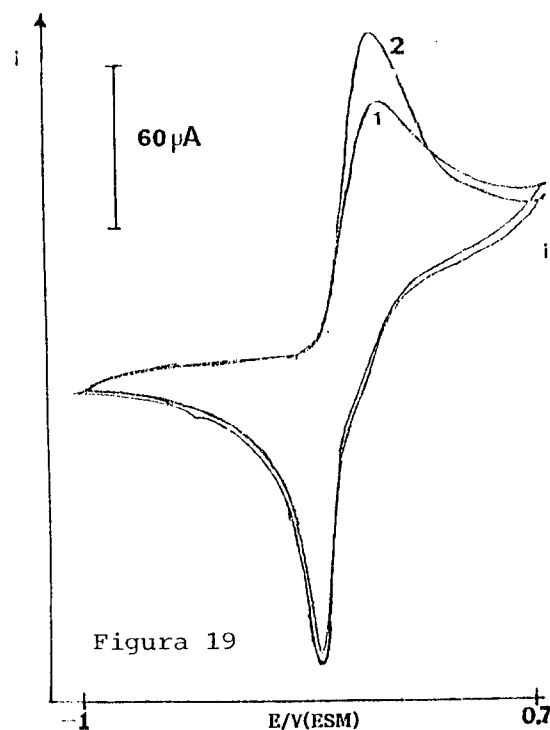


Figura 20. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE, en donde la pasta contiene 10% de ferroceno aglomerado con nujol. El electrolito soporte es H_2SO_4 2M y la velocidad de barrido de potencial es de: a) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y c) $140 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

desaparece uno de los picos en reducción (IIc).

II.2.1.1 ESTUDIO DE LA CORRIENTE DE PICO EN FUNCION DE LA VELOCIDAD.

Debido a lo anterior se tratan por separado cada uno de los picos para analizar su comportamiento en función de la velocidad de barrido de potencial. La corriente de pico en (Ia, IIa y Ic) es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad (m_1) hasta aproximadamente 80 mV/s, después se presenta un cambio de pendiente (m_2) a velocidades mayores, pero sigue la linealidad con $v^{1/2}$ (Figura 21).

En la tabla 2 se presentan las pendientes obtenidas para cada una de las curvas $i_p=f(v^{1/2})$.

TABLA 2. Pendientes ($m_1/nAmV^{-1/2}s^{1/2}$) de las curvas $i_p=f(v^{1/2})$, de los picos de oxidación I y II y del pico de reducción I.

Ia		IIa		Ic	
m1	m2	m1	m2	m1	m2
2.61	5.45	2.45	4.95	4.88	5.97

Para verificar si el sistema depende de v , se traza la función voltamperométrica en función de la raíz cuadrada de la velocidad ($i_p \cdot v^{-1/2} = f(v^{1/2})$) (figura 22). Las líneas rectas horizontales confirman que la oxidación de ferroceno está limitada por un proceso de difusión.

La semisuma de potenciales anódico y catódico para los picos I y

Figura 21. Variación de la corriente de pico anódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, para los diferentes procesos obtenidos en la voltamperometría de un CPEE en donde la pasta contiene 10% de ferroceno aglomerado con nujol. Electrolito soporte H_2SO_4 2M a) pico Ia, b) pico IIa, c) pico Ic.

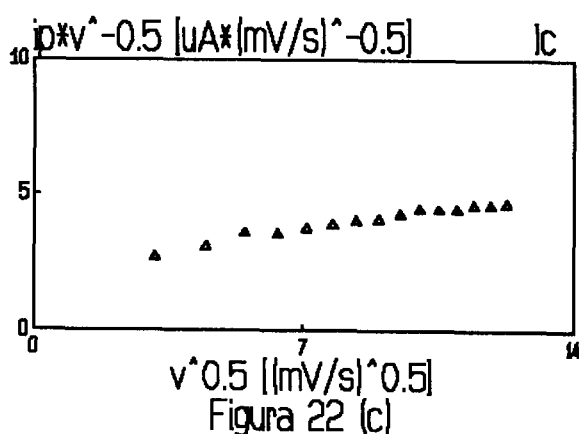
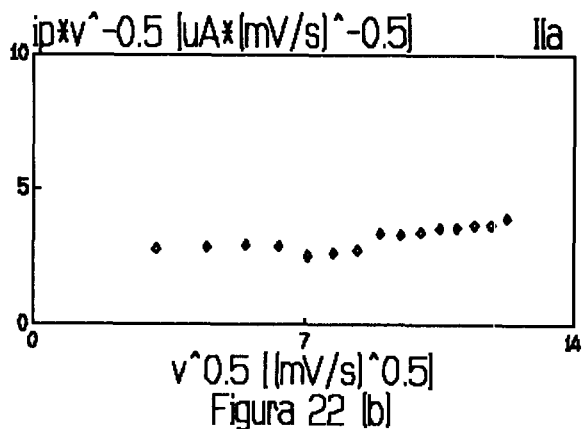
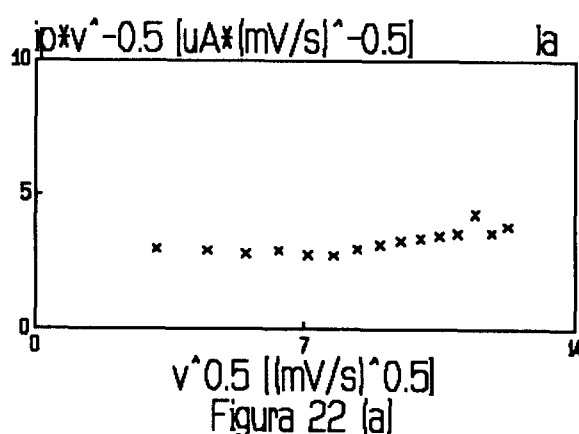
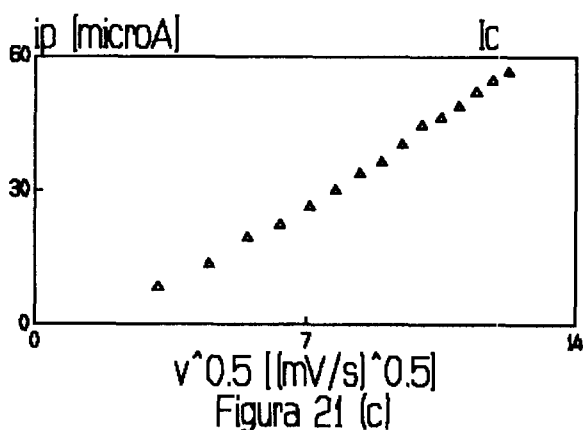
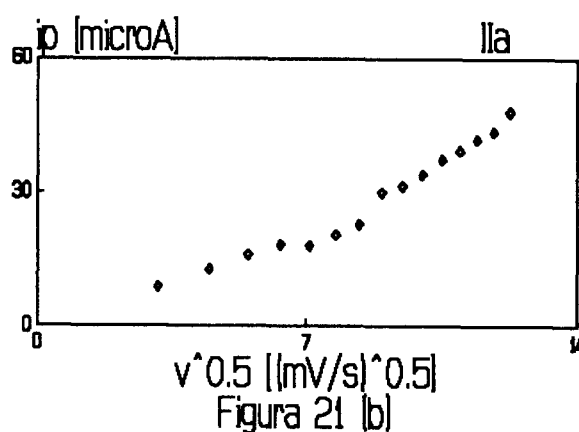
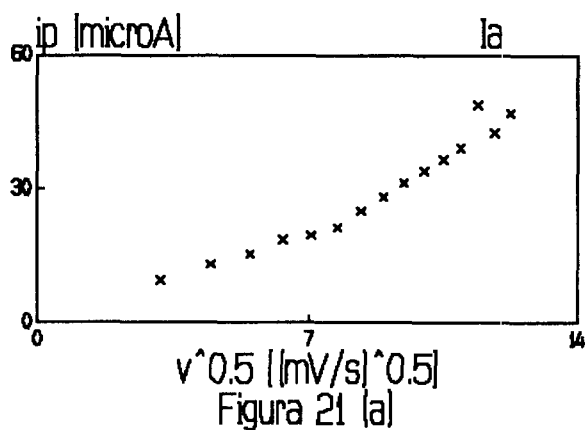


Figura 22. Variación de la función voltamperométrica, para los diferentes picos obtenidos en voltamperometría, en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. En donde la pasta contiene 10% de ferroceno aglomerado con nujol. Electrolito soporte H_2SO_4 2M a) pico Ia, b) pico IIa, c) pico Ic.

II es prácticamente constante con la velocidad de barrido de potencial (figura 23). Al pico I le corresponde un valor de potencial normal aparente de 0.48V /ENH y al pico II un potencial de 0.66 V /ENH. La comparación de los valores obtenidos de potencial normal aparente con los datos reportados en la literatura, los cuales han sido discutidos en el capítulo de CPEE de pasta conductora, permiten indicar que el ferroceno en el CPEE, con aglomerante no conductor (nujol), presenta dos procesos en la oxidación, los cuales pueden atribuirse, tentativamente, para el pico (Ia) al paso de ferroceno adsorbido a ferricinio, y para el pico (IIa) ferroceno adsorbido a ferricinio. De la misma manera podemos caracterizar los picos de reducción, para el pico (Ic) como ferricinio a ferroceno y para el pico (IIc) ferricinio a ferroceno adsorbido. Es interesante comentar que los voltamperogramas obtenidos para velocidades de 100 mV/s (figura 19) sólo presentan un pico en oxidación y uno en reducción y los otros no son observables; este comportamiento es bastante similar a los que presentan Kuwana y French (2) y Ravichandran y col (19); sin embargo estos autores tratan la oxidación de ferroceno como un sistema rápido, a pesar de que en sus voltamperogramas no se observa esto.

Con respecto a la relación i_{pc}/i_{pa} en función de la velocidad de barrido (figura 24), se puede observar que a valores pequeños de velocidad la relación tiende a cero; conforme se aumenta la velocidad, esta relación se incrementa hasta valores mayores que uno (aproximadamente 1.2). Esto puede ser debido a la combinación de los procesos de adsorción-difusión.

Con todos los datos que se tienen puede darse una explicación con relación al cambio de pendientes que se tiene en el caso $i_p = f(v^{-1/2})$, a bajas velocidades se aprecian los dos picos de oxidación ya que el tiempo es suficiente para la desorción del ferroceno, observándose los dos procesos en reducción: pero cuando se aumenta la velocidad de barrido de potencial ya no da tiempo a que se desorba el ferroceno por

Figura 23. Variación de la semisuma de potenciales de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido de potencial en el sistema ferroceno-ferricinio en un CPEE que contiene 10% de ferroceno con aglomerante nujol. Electrolito soporte de H_2SO_4 2M
a) $E_{pa}(I_a) + E_{pc}(I_c)/2$, b) $E_{pa}(II_a) + E_{pc}(II_c)/2$.

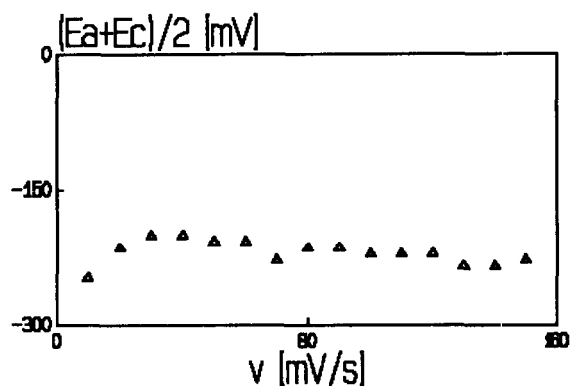


Figura 23 (a)

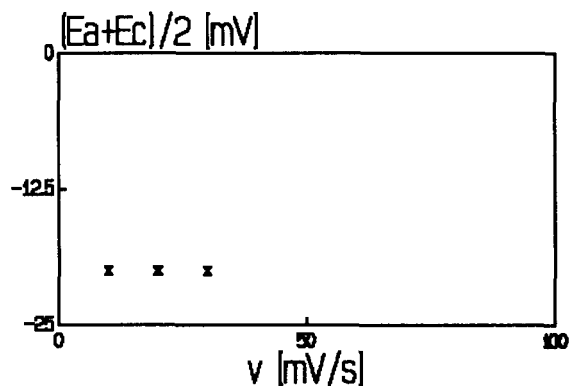


Figura 23 (b)

Figura 24. Relación de la corriente de pico catódico/corriente de pico anódico en función de la velocidad de barrido de potencial para el sistema ferroceno-ferricinio en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante nujol, electrolito soporte de H_2SO_4 2M.

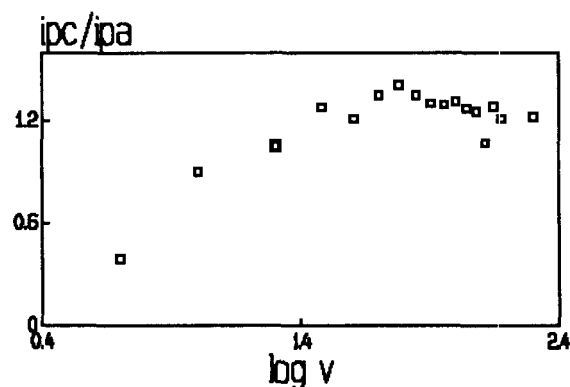


Figura 24

lo tanto prácticamente se observa un pico de oxidación y sólo uno de los picos de reducción, esto sucede aproximadamente a 80 mV/s, a partir de esta velocidad en las gráficas de i_p se tiene un cambio de pendiente que puede deberse a la manifestación de estos procesos.

Para entender mejor estos procesos se cambia el agente aglomerante por aceite de silicón y se estudia la influencia que tiene en el sistema.

II.2.2. AGLOMERANTE SILICON.

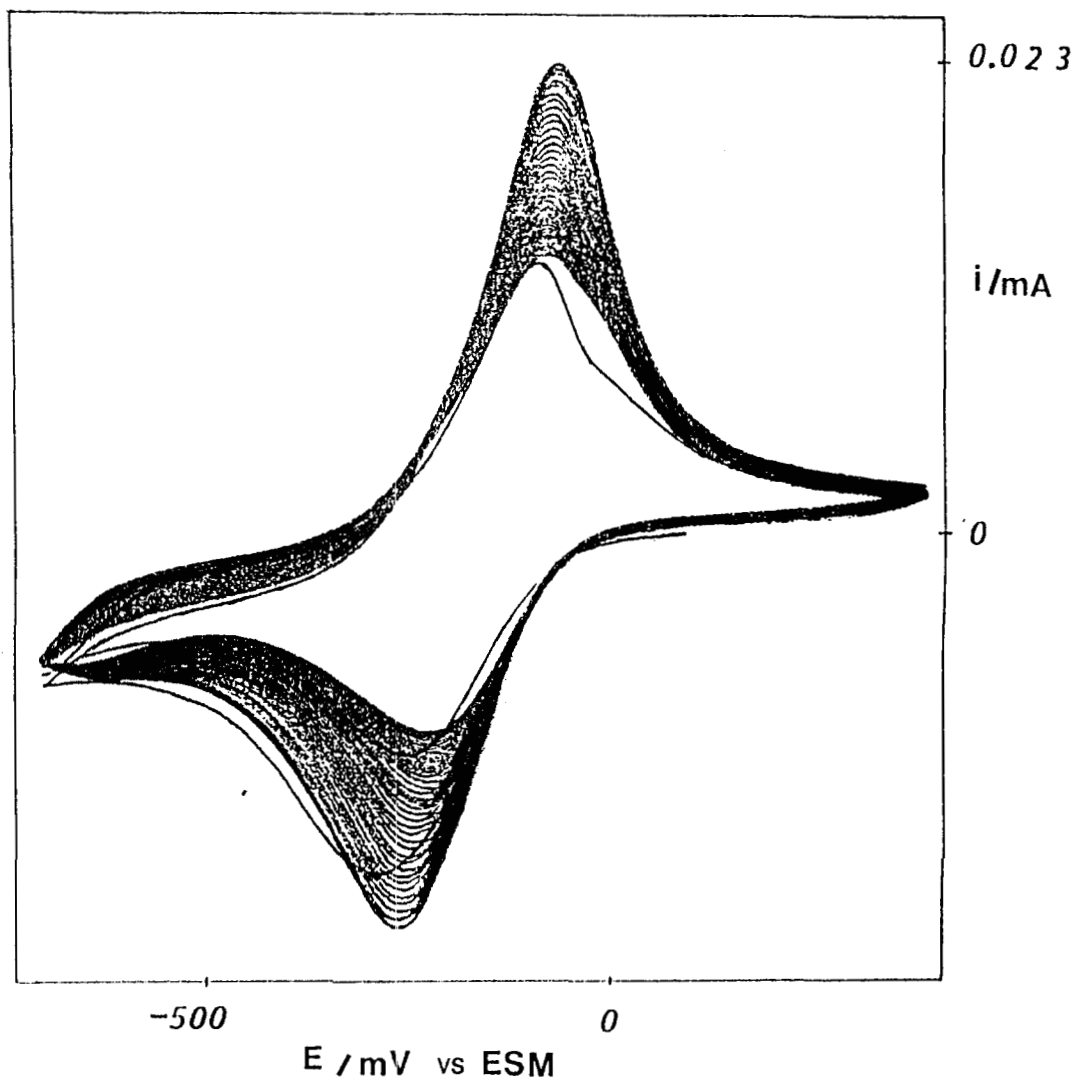
II.2.2.1. AGLOMERANTE SILICON/ACIDO SULFURICO 2M.

Se realizan barridos de potencial para el CPEE con aglomerante silicón y ferroceno al 10% en la pasta, utilizando una solución de ácido sulfúrico 2M como electrolito soporte y un programa de potencial $E_1=0.28V/ENH$, $E_2=1.0V/ENH$ y $E_3=-0.028V/ENH$. La figura 25 muestra un ejemplo del voltamperograma obtenido. Se puede observar que al llevar a cabo barridos de potencial consecutivos, tanto la corriente de pico anódica como la catódica disminuyen conforme el número de barridos aumenta. Este comportamiento indica que, ya sea al ferroceno o el ferricinio, les ocurre un fenómeno que impide una regeneración de la superficie.

II.2.2.2. AGLOMERANTE SILICON/AMONIO-AMONIAO 1M

Por lo anterior, para realizar el estudio completo voltamperométrico se eligió otro medio, como electrolito soporte, en el cual el ferricinio fuese menos soluble; el medio seleccionado se trata de una solución de cloruro de amonio-amoniaco 1M pH=8.0. Se obtienen voltamperogramas con barridos de potencial sucesivos aplicando el mismo programa de potencial que para el caso de H_2SO_4 2M, como se puede observar en estos voltamperogramas, que las corrientes

Figura 25. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de H_2SO_4 2M. Velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



PASTA NO CONDUCTORA

de pico anódica y catódica permanecen prácticamente constantes, para los múltiples barridos de potencial consecutivos. (Figura 26)

Se realizan barridos de potencial de 10mV/s a 350 mV/s. A velocidades pequeñas (Figura 27a) se puede observar que la corriente de pico anódico con respecto a la de pico catódico tienen aproximadamente el mismo valor y no se observan otros picos aunque conforme aumenta la velocidad el pico correspondiente a la reacción catódica se va ensanchando (Figura 27b).

II.2.2.2.1. ESTUDIO DE LA CORRIENTE DE PICO EN FUNCION DE LA VELOCIDAD.

Como se puede observar en la figura 28, la corriente de pico anódica es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad, lo mismo que para la corriente de pico catódico, aunque este último caso a velocidades altas se tiende a una meseta. Las dos funciones parten del origen, esto indica que el proceso está limitado por la difusión.

Las pendientes de las ecuaciones $i_p = f(v^{1/2})$ encontradas para los dos picos, se muestran en la tabla 3.

TABLA 3. Magnitud de las pendientes $i_p v^{-1/2}$ para un electrodo CPEE con aglomerante silicón y conteniendo $1.79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

	Ia	Ic
	m1	m1 $[\text{nA} \cdot (\text{mV/s})^{-1/2}]$
BARRIDO I	0.015596	0.015656

La función voltamperométrica ($i_p \cdot v^{-1/2}$) es prácticamente constante con respecto a $v^{1/2}$ figura 29, corroborando que el proceso

Figura 26. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0. Velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

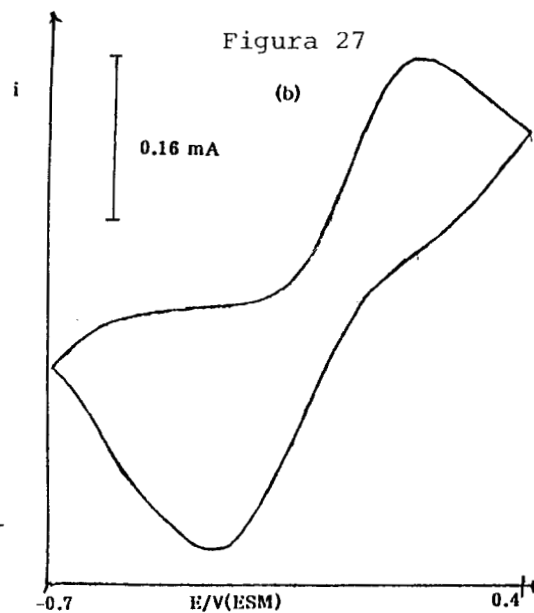
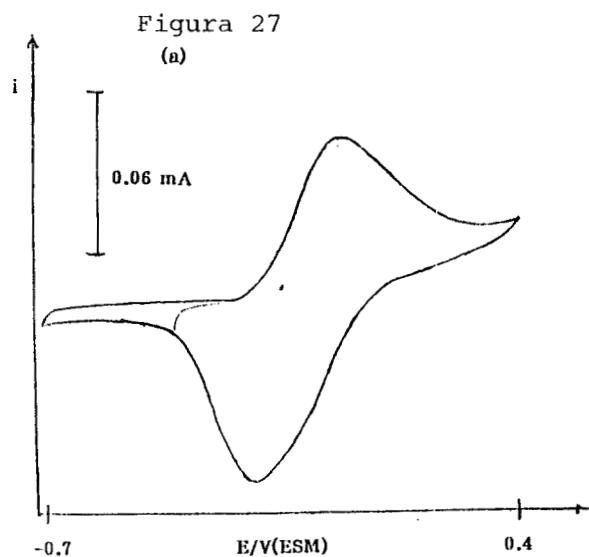
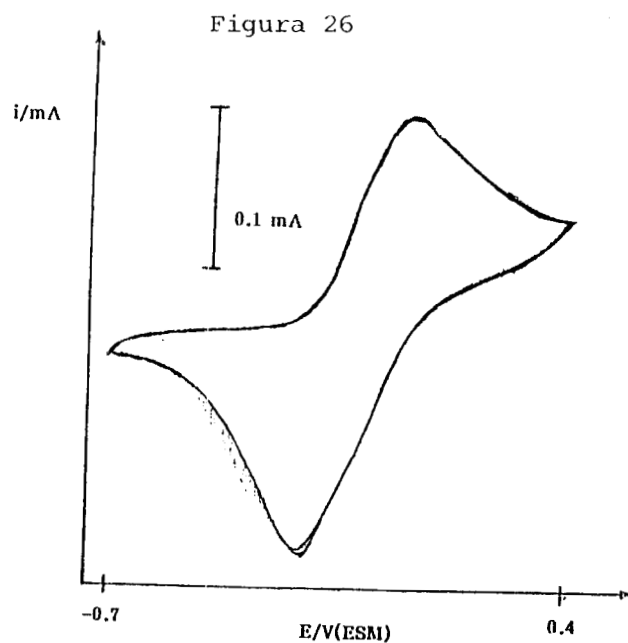


Figura 27. Voltamperograma típico obtenido en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0, para diferentes velocidades de barrido de potencial: a) $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ b) $350 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 28. Influencia de la raíz cuadrada de la velocidad sobre la corriente de pico para CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0: a) corriente de pico anódica, b) corriente de pico catódica.

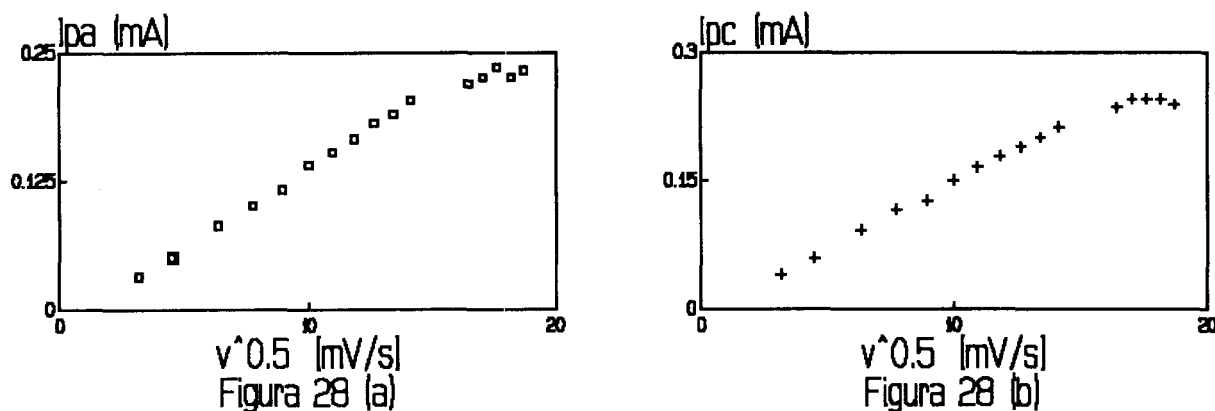
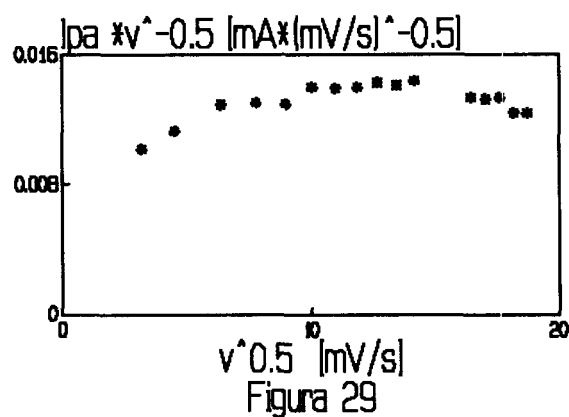


Figura 29. Influencia de la raíz cuadrada de la velocidad sobre la función voltamperométrica para la corriente de pico anódica en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.



está gobernado por la difusión del ferroceno.

La semisuma de potenciales de pico anódico y catódico, se mantiene constante en función de la velocidad de barrido de potencial (v) y es del orden de 0.56 V/ ENH (figura 30). Este valor no corresponde a ninguno de los potenciales normales aparentes obtenidos y discutidos en las secciones anteriores, por lo que no se puede diferenciar ninguno de los procesos posibles. Por otra parte, el potencial de pico anódico sigue una función lineal con respecto al logaritmo de la velocidad ($\log v$) (figura 31). Este comportamiento puede ser adjudicado a la influencia, muy importante en estos sistemas, de la caída óhmica y de la capacitancia.

Otro estudio interesante puede ser obtenido de $\Delta E_p/2$ ($E_{pc}-E_{pc}/2$) catódico en función de la velocidad de barrido (figura 32), en el cual se puede observar que conforme aumenta la velocidad de barrido de potencial, el ancho del pico catódico aumenta. Esto es atribuible a que se van separando los dos picos correspondientes a la reducción de ferricinio en solución a ferroceno y ferricinio adsorbido a ferroceno. Este comportamiento también puede ser analizado a partir de la relación de i_{pc}/i_{pa} en función de la velocidad de barrido (figura 33). Se observa que el pico de reducción es mayor que el de oxidación ($i_{pc}/i_{pa} \approx 1.3$) para bajas velocidades, mientras que a velocidades altas los picos son iguales. Este comportamiento, es debido posiblemente a la existencia de una adsorción débil de ferricinio formado en la interfase, la cual es menos importante a velocidades altas.

Para analizar como se lleva a cabo la transformación del ferroceno, se realiza la determinación de la cantidad de carga eléctrica (Q) requerida para la reacción electroquímica. Q se calcula a partir de las mediciones de las áreas bajo la curva de los picos voltamperométricos, obtenidos para la oxidación.

Figura 30. Variación de la semisuma de potenciales de pico anódico y catódico, en función de la velocidad de barrido de potencial en el sistema ferroceno-ferricinio en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

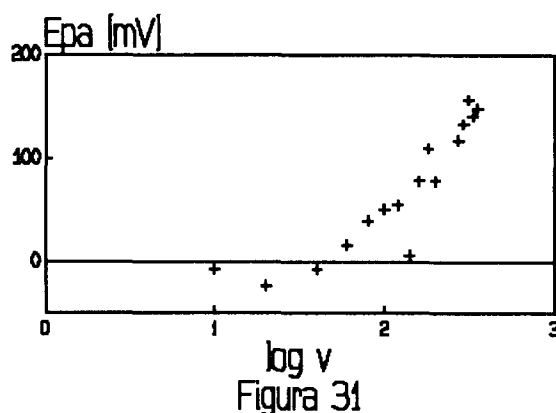
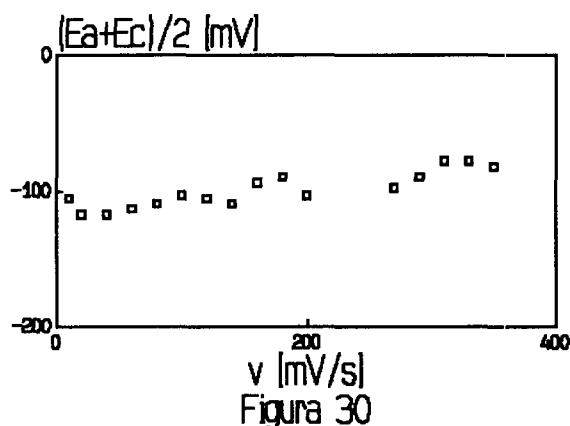


Figura 31. Variación del potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido de potencial para CPEE con aglomerante de aceite de silicón para ferroceno 10% con electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

Figura 32. Variación de la diferencia de potencial de pico medio catódico en función de la velocidad de barrido de potencial para CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

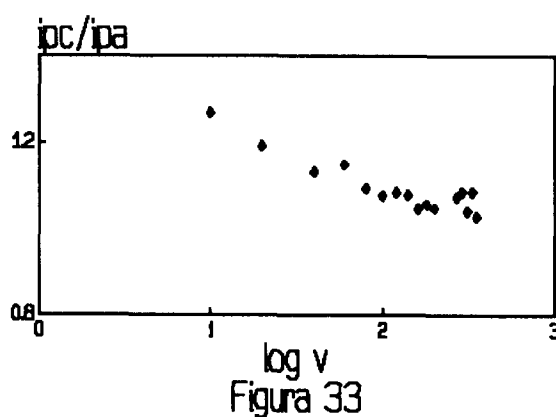
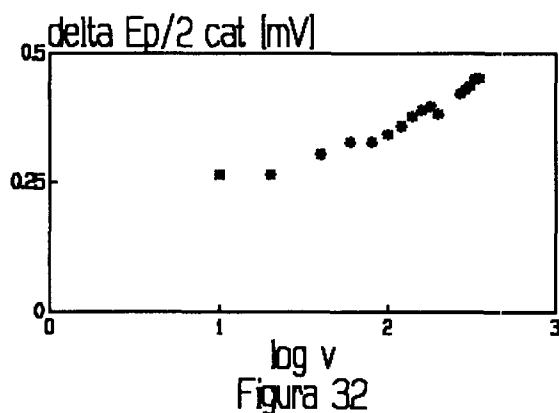


Figura 33. Influencia de la velocidad de barrido sobre la relación de corriente de pico catódica y la corriente de pico anódico para el sistema ferroceno-ferricinio a las condiciones de la figura 32.

La figura 34 muestra que la cantidad de carga involucrada en los voltamperogramas de oxidación de ferroceno disminuye conforme la velocidad de barrido de potencial aumenta, lo cual es diferente al comportamiento observado para CPEE con aglomerante conductor. Así mismo, la figura 34 muestra que el número de moles involucradas en la reacción electroquímica son del orden de $1.433 \cdot 10^{-9}$ moles, cantidad muy pequeña comparada con la cantidad total de ferroceno que se encuentra en el electrodo ($1.79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), con lo que se puede proponer que sólo una capa superficial del CPEE interviene en la reacción electroquímica como lo establece Brainina (20).

Para reforzar la información obtenida por este método se analiza la respuesta cronoamperométrica de este sistema.

II.3. ESTUDIO CRONOAMPEROMETRICO.

En la figura 35 se muestra un cronoamperograma típico de CPEE con silicón y ferroceno al 10% en una solución de amonio-amoniaco 1M pH=8.0, la corriente disminuye como si se presentara el agotamiento de una capa de difusión. Con el fin de establecer la cantidad de especie transformada durante el proceso, se mide la cantidad de carga eléctrica (Q_{ox}) que pasa por el sistema para diferentes cronoamperogramas, los cuales son obtenidos a potenciales donde la oxidación de ferroceno está limitada por la difusión. La Q_{ox} va aumentando conforme aumenta el potencial impuesto (figura 36a), y el orden de magnitud es de $Q = 30 \cdot 10^{-6}$ a $50 \cdot 10^{-6}$ C, lo que representa una transformación de $3.11 \cdot 10^{-10}$ a $4.69 \cdot 10^{-10}$ moles, cantidad muchísima más pequeña que la cantidad de milimoles totales de ferroceno que se encuentra en el CPEE aquí analizado. A pesar de la magnitud tan pequeña de Q , no puede asignarse esta carga a la corriente capacitiva del sistema, ya que la Q varía linealmente con $t^{1/2}$ (figura 36b), variación característica para un proceso limitado por la difusión.

Figura 34. Variación de la carga eléctrica total que pasa en el sistema durante el trazo del pico voltamperométrico de la oxidación de ferroceno en función de la velocidad de barrido de potencial para un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

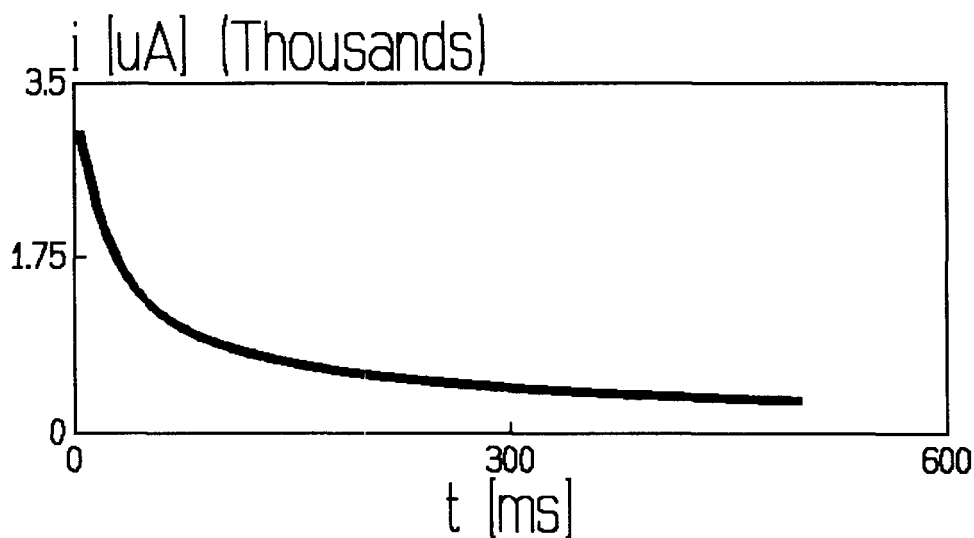
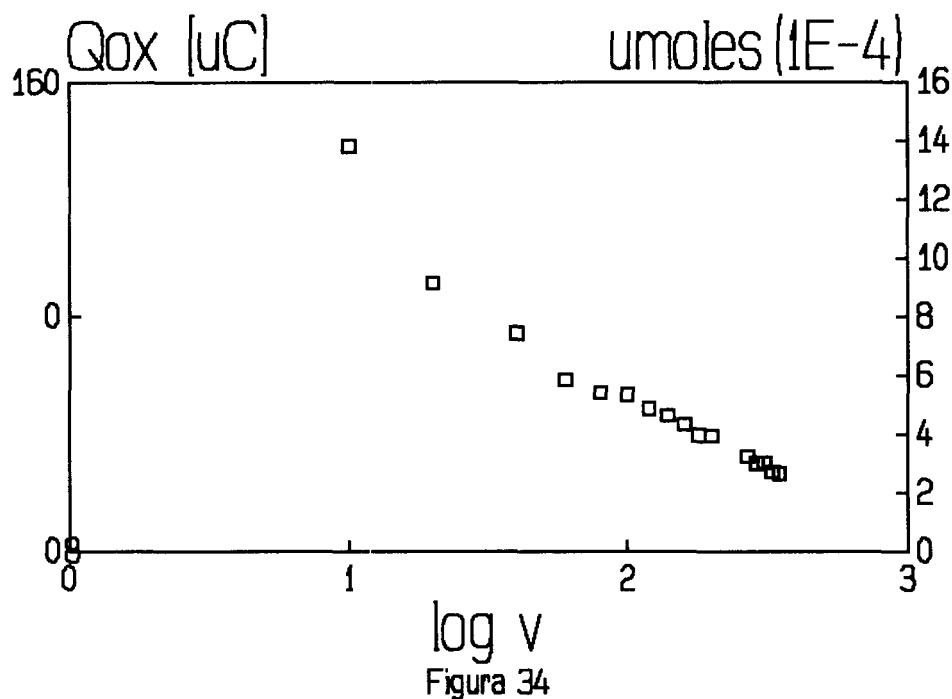


Figura 35. Cronoamperometría típica obtenida para un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0. El pulso de potencial impuesto al electrodo es de 0.18 V (ESM).

La figura 37 muestra que la corriente varía linealmente con $t^{-1/2}$, para cronoamperogramas obtenidos a potenciales mucho más positivos que los correspondientes al potencial de pico de oxidación del ferroceno en los estudios voltamperométricos. Esta variación lineal podría ser indicativa de que el proceso de oxidación de ferroceno está limitado por la difusión (ecuación de Cottrell); sin embargo, este proceso no es del todo simple ya que la pendiente de la relación $i=f(t^{-1/2})$ aumentan conforme el potencial es más positivo (tabla 4), la cual no se predice de la ley de Cottrell.

Sólo para tener un indicativo del orden de magnitud del coeficiente de difusión del ferroceno (D), se considera la pendiente de Cottrell (16) para cada valor obtenido de la tabla 5 y se calcula el D que les correspondería.

TABLA 4. Estimación aproximada de los coeficientes de difusión D del ferroceno a partir de la variación de la i con $t^{-1/2}$ de los estudios cronoamperométricos.

	E=0.86V	E=0.88	E=0.92
m1 [mA*(ms) ^{1/2}]	8.117647	8.5294	8.8824
D *10 ⁵ (cm ² /s)	1.3891	1.5335	1.6634

A pesar que los valores de la tabla 5 sólo son estimaciones, el orden de magnitud del coeficiente de difusión del ferroceno así calculado, es de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ que corresponde al mismo orden de magnitud de dicho coeficiente en disolventes orgánicos (22).

Se trazan una serie de cronoamperogramas desde E=0.38 V/ENH hasta

Figura 36 (a). Variación de la carga eléctrica total que pasa por el sistema, en la oxidación cronoamperométrica de ferroceno en función del potencial impuesto al electrodo, en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

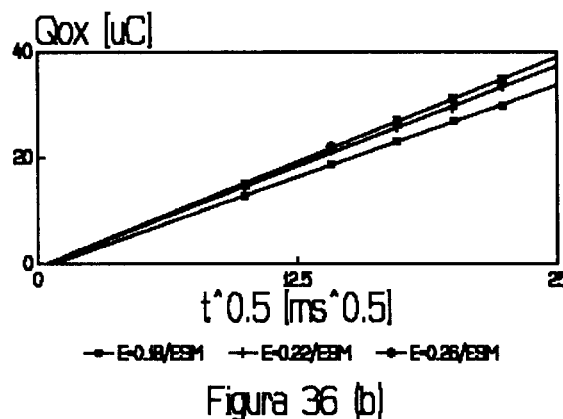
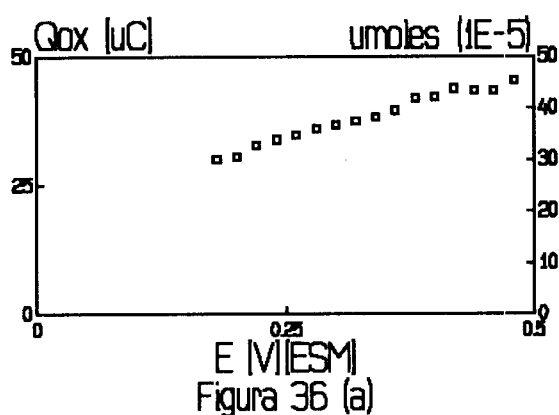


Figura 36 (b). Variación de la carga eléctrica total que pasa por el sistema, en la oxidación cronoamperométrica de ferroceno en función de la raíz cuadrada del tiempo a diferentes potenciales impuestos al electrodo, en un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

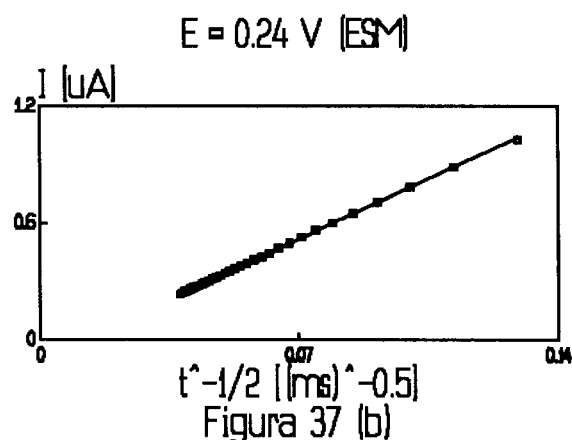
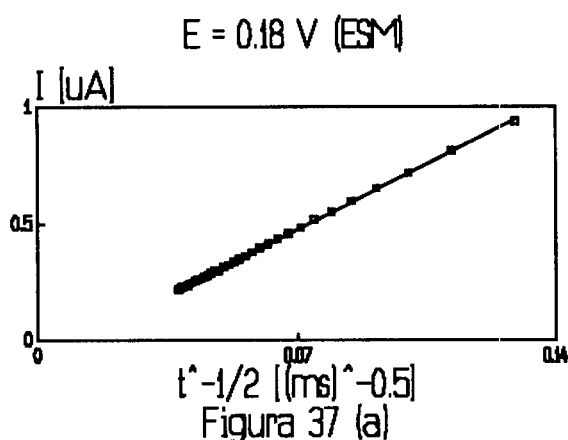


Figura 37. Variación de la corriente de oxidación en función de la raíz cuadrada del tiempo de impulsos para un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0. El potencial impuesto al electrodo es: a) E=0.18V (ESM), b) 0.24V (ESM).

$E=1.16 \text{ V/ ENH}$, a partir de los cuales se obtuvieron las curvas intensidad-potencial a diferentes tiempos de muestreo (figura 38), se puede observar que las curvas $i=f(E)$ siguen un comportamiento como si se tuviera un estado estacionario alcanzando una meseta correspondiente a la corriente límite de difusión. Este comportamiento indica claramente que el proceso está limitado por difusión. El comportamiento del $E=f(\log i_1-i/i)$ es lineal (figura 39), donde la ordenada al origen promedio es $E=-0.0299\text{V/ESM}$ y la pendiente promedio es de -0.14252 . Para un sistema rápido, como es el sistema ferroceno-ferricinio, se esperaría una pendiente de -0.058 , el valor obtenido en este trabajo, indicaría que el proceso es lento con un $\alpha=0.407$. Esta observación indica que el sistema ferroceno-ferricinio no sólo está limitado por la difusión, sino que existe otro proceso acoplado que provoca este comportamiento y que es seguramente el causante de la variación de las pendientes reportadas en la tabla 4.

Los resultados obtenidos tanto con voltamperometría como con cronoamperometría indican que el proceso de oxidación del ferroceno está limitado por la difusión, por una parte, y por otra que, la cantidad de ferroceno transformada es pequeñísima, con respecto a la totalidad de ferroceno contenido en la pasta de carbono.

Estos resultados indican, que la transformación electroquímica que se lleva a cabo sólo en la interfase del CPEE que queda en contacto con el electrolito soporte de la disolución, al llevarse a cabo la reacción electroquímica en esta interfase se crea un gradiente de potencial que sería entre este punto y el interior del electrodo (el cual tiene una composición homogénea de ferroceno), este gradiente provoca entonces un flujo de ferroceno del interior de la pasta a la interfase CPEE-electrolito, y es este el proceso que limita la oxidación del ferroceno. En la figura 40 se representa en forma esquemática este flujo.

Figura 38. Curvas voltamperométricas construídas a partir de una serie de cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales impuestos al electrodo. Los tiempos de muestreo de corriente seleccionados para la construcción se muestran en la figura. Las condiciones son las de la figura 37.

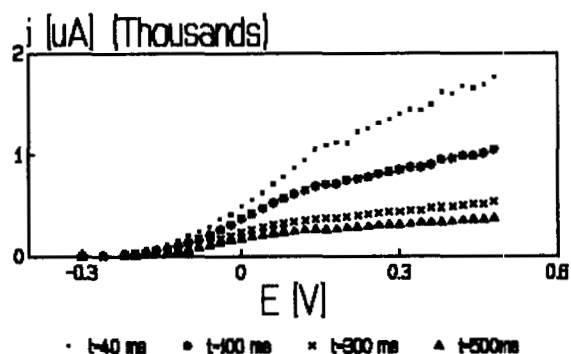
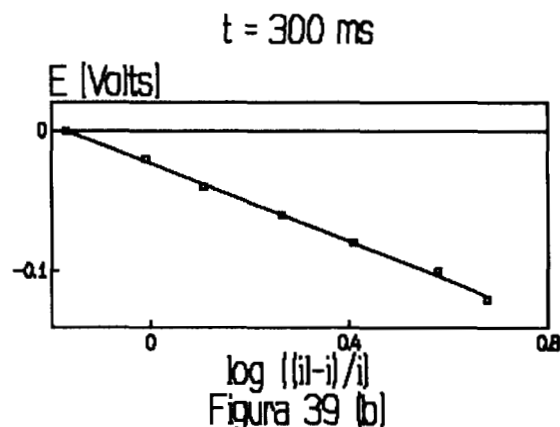
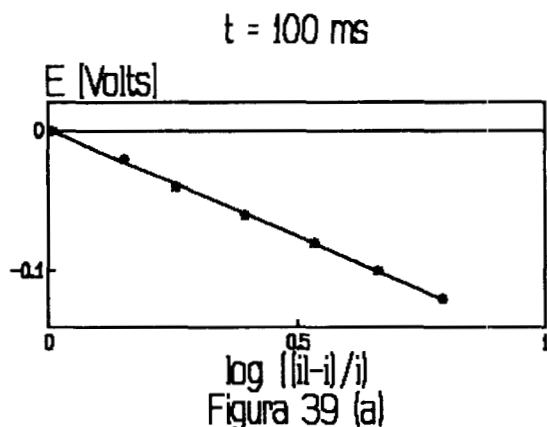


Figura 38

Figura 39. Variación del potencial en función de $\log (i_l - i)/i$, calculados de las curvas de la figura 38 para CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de amonio/amoniaco 1M pH=8.0: a) $t=100\text{ms}$, b) $t=300\text{ms}$.



104453

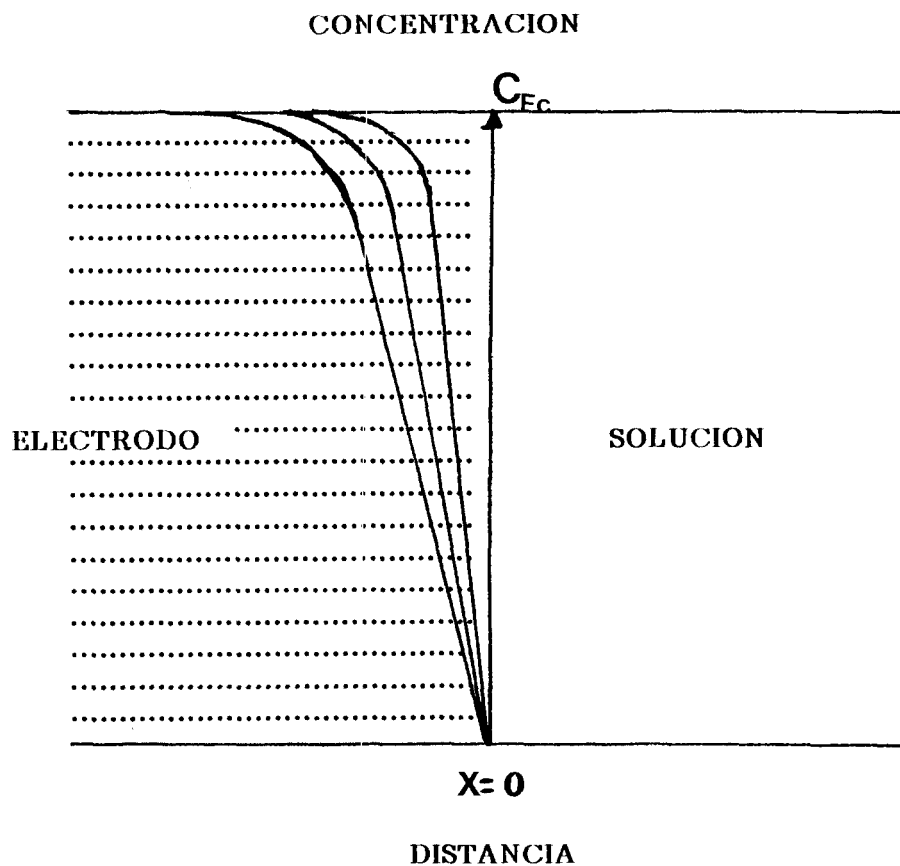


Figura 40. Gradiente de concentración de ferroceno en el seno del electrodo cuando el potencial del electrodo es tal que en la interfase CPEE-electrolito la $C_{Fc} = 0$, x corresponde a la distancia a partir de la interfase CPEE-electrolito $x > 0$ disolución del electrolito, $x < 0$ interior del electrodo de pasta de carbono $C_{Fc} =$ concentración de ferroceno.

Así mismo, los resultados hasta aquí discutidos presentan un fenómeno difusivo con alguna complicación, con el fin de establecer lo que ocurre en este sistema se lleva a cabo un estudio cronopotenciométrico.

II.4. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMETRICO.

La figura 41 muestra los cronopotenciogramas típicos obtenidos al imponer un pulso de corriente de oxidación a los electrodos CPEE que contienen 10% de ferroceno y silicón como aglomerante y utilizando sea ácido sulfúrico o amonio-amoniaco como electrolito soporte. La figura 42 muestra que en ambos casos, la corriente impuesta es lineal con $\tau^{-1/2}$ (τ = tiempo de transición del proceso de oxidación), confirmando que el proceso de oxidación está limitado por la difusión. Sin embargo, es importante hacer notar que ambas líneas no pasan por el origen (figura 42), lo que implica la presencia de otros fenómenos, probablemente debido al ferricinio, por lo que se se lleva a cabo un estudio de cronopotenciometría de inversión de corriente.

La figura 43 muestra un ejemplo de los cronopotenciogramas obtenidos con un programa de inversión de corriente a un tiempo $\tau_{ox}(\tau_{ox} < \tau_{ox})$. Mientras que el potencial al que se lleva a cabo la oxidación, tanto en presencia de ácido sulfúrico como de amoniaco, es el mismo; al invertir la corriente, la reducción del Fc^+ en presencia de NH_3 se lleva a cabo en dos etapas, mientras que en presencia del H_2SO_4 sólo en una.

Al hacer el estudio de recuperación se observa que la relación τ_{red}/τ_{ox} (figura 44), en el caso del ácido sulfúrico, presenta un valor de 0.8, el cual es independiente de la corriente y del tiempo. En el caso del medio amoniaco, la relación τ_{red}/τ_{ox} es sólo de 0.6, este valor no depende de la corriente impuesta, ni del tiempo.

Figura 41. Cronopotenciometría directa típica para un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón. En presencia de diferentes electrolitos y corrientes impuestas al electrodo: a) H_2SO_4 2M a un pulso de corriente de 0.8 mA y b) amonio/amoniaco 1M pH=8.0 a un pulso de corriente de 0.7 mA.

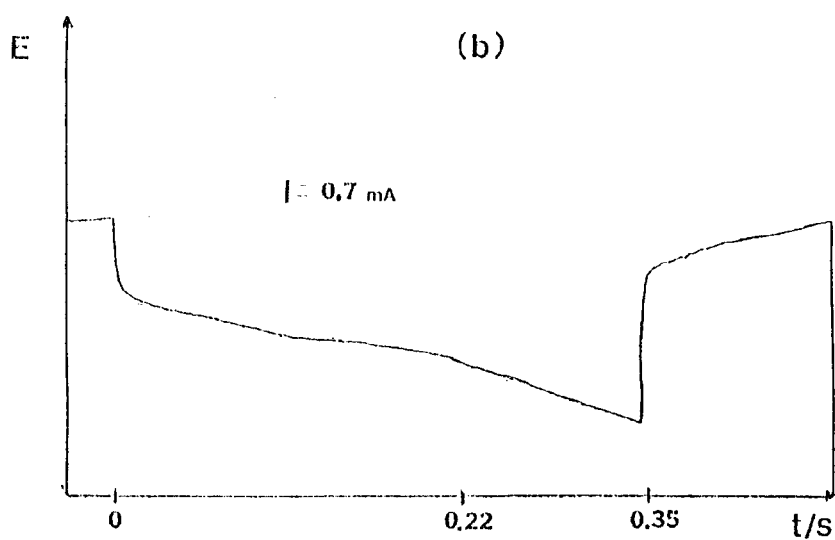
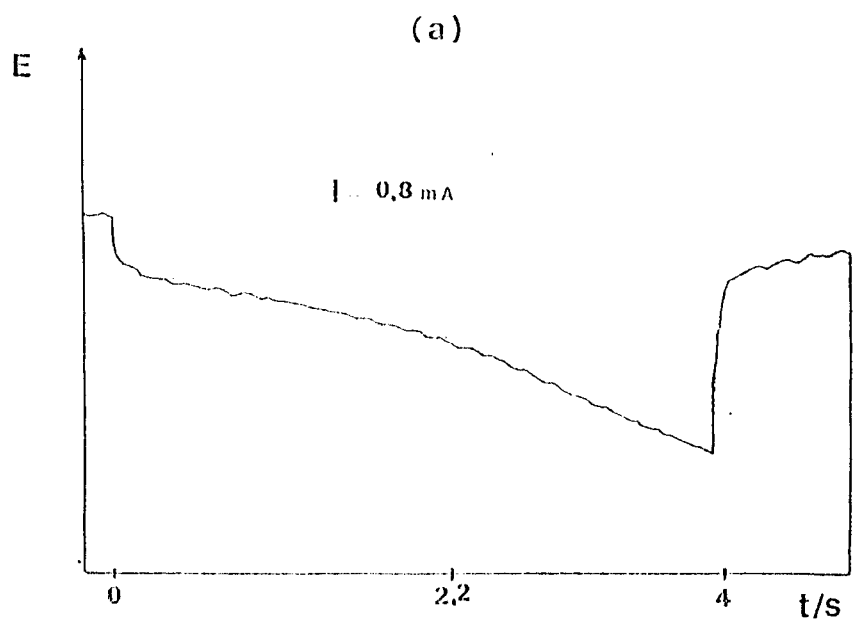


Figura 42. Variación de la corriente de oxidación impuesta al electrodo, en función $\tau_{ox}^{-1/2}$ para un CPEE con ferroceno al 10% y aglomerante de aceite de silicón. Electrolito soporte de a) H_2SO_4 2M y b) amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

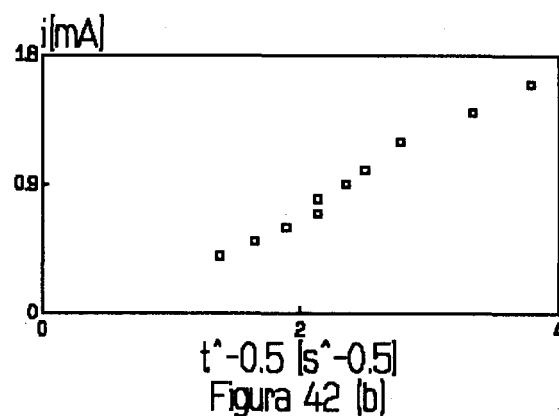
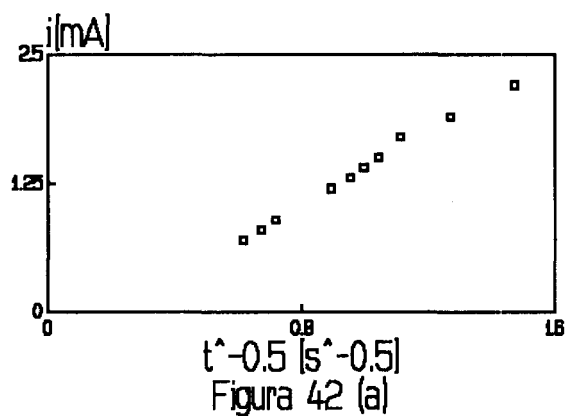
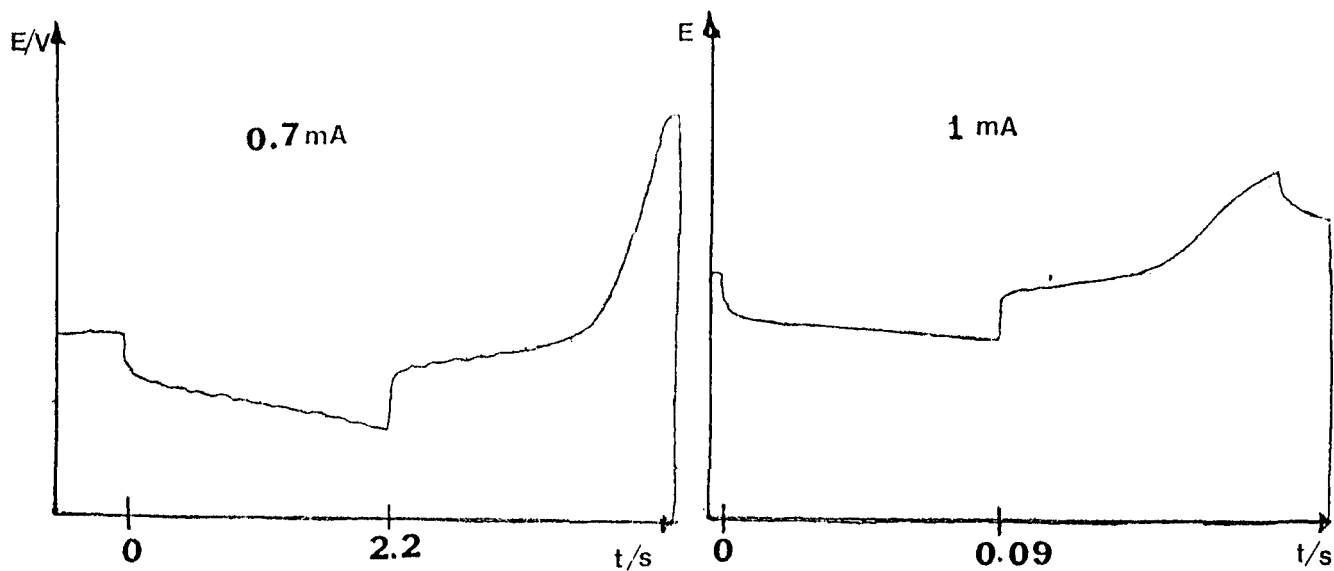


Figura 43. Cronopotenciometría inversa para un CPEE con 10% de ferroceno y aglomerante de aceite de silicón con electrolito soporte de a) H_2SO_4 a un pulso de corriente de 1mA y b) amonio/amoniaco 1M pH=8.0 a un pulso de corriente 1 mA.

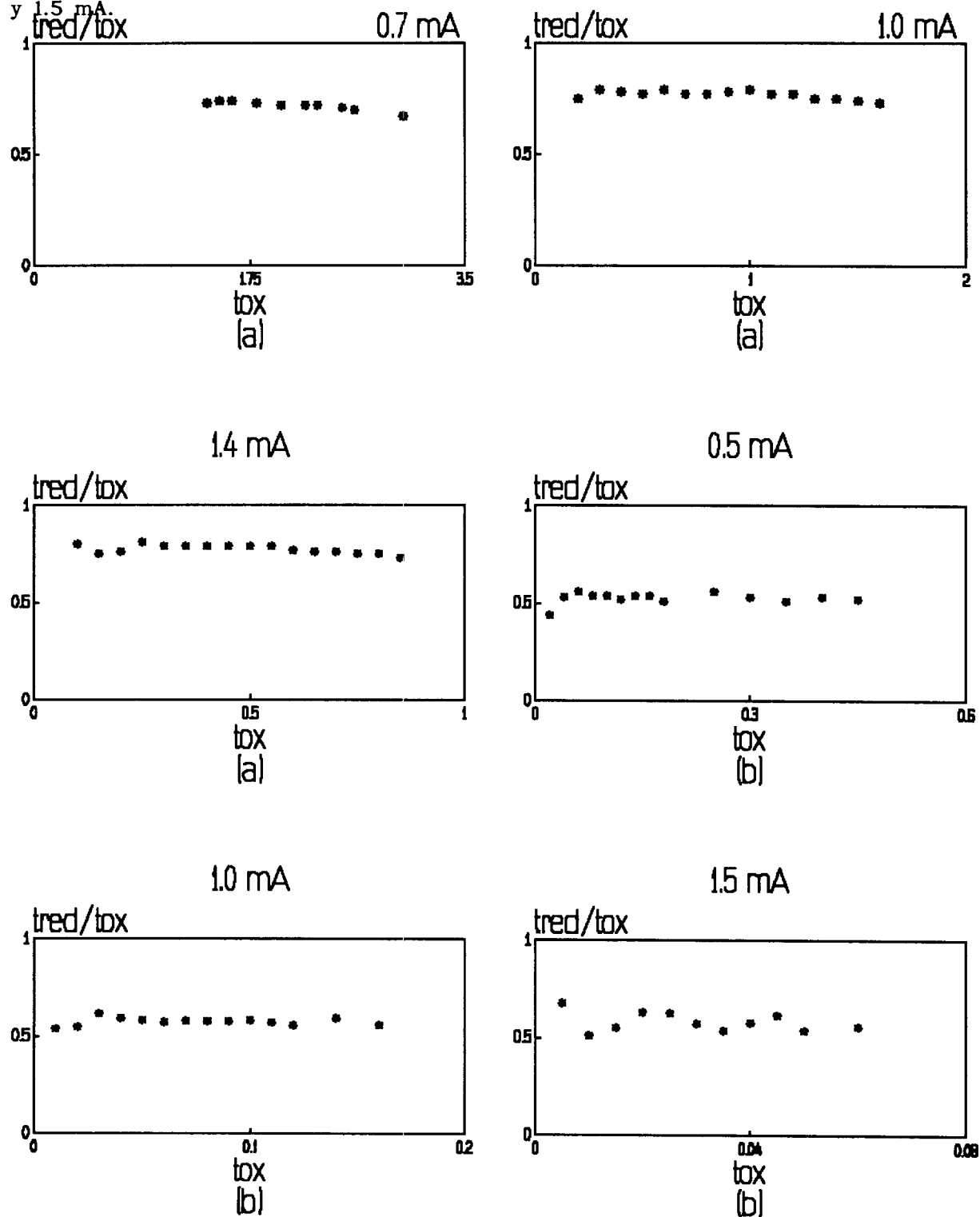


La diferencia en las tasas de recuperación de ferricinio presentan una aparente contradicción con los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico; ya que en mientras en presencia de ácido sulfúrico no era posible estabilizar los voltamperogramas, en presencia de amoniaco los voltamperogramas no se modificaban con el número de ciclos de barrido de potencial. Esta diferencia en las tasas de recuperación se debe a que efectivamente en presencia de amoniaco, el ferricinio se reduce en dos etapas, como lo muestra el cronopotenciograma inverso, entonces el τ_{red} utilizado para calcular la tasa de recuperación sólo considera uno de estos dos procesos, explicando con esto el valor de 0.6.

Por otra parte, el hecho que la relación τ_{red}/t_{ox} sea superior a 0.33, en los dos casos aquí analizados, indica que el ferricinio formado en la interfase se queda en ésta, sin difundir ni hacia dentro del electrodo ni hacia la disolución.

El hecho de que el ferricinio no difunda ni hacia el seno de la disolución ni hacia el seno del electrodo, tal vez es debido a la manera diferente de preparar los electrodos aquí estudiados con respecto a los reportados en la literatura (5). Esto tal vez es lo que provoca la complicación al proceso cinético observado en las curvas cronoamperométricas.

Figura 44. Variación de la relación de recuperación de ferricinio τ_{red}/τ_{ox} en función del tiempo de oxidación τ_{ox} de ferroceno, para la cronopotenciometría inversa. En presencia de diferentes electrolitos soportes y de pulsos de corriente impuestos: a) para H_2SO_4 a un pulso de corriente: 0.7 mA, 1.0 mA y 1.4 mA y b) amonio/amoniaco 1M pH = 8.0 a pulsos de corriente de 0.5 mA, 1.0 mA y 1.5 mA.



CAPITULO III

ULTRAMICROELECTRODOS DE MICRODISCO DE PLATINO.

III.1. ANTECEDENTES.

El estudio de los ultramicroelectrodos se empieza a desarrollar por Fleischmann y col (U. de Southampton) a finales de los años sesentas, posteriormente se retoma su estudio con varias tesis de doctorado (23), mostrando la utilidad de éstos, en los procesos electroanalíticos y bioelectroquímicos (24).

El avance de la electrónica y especialmente en la medición permite alcanzar la medida de pequeñas corrientes, por otro lado la existencia de materiales microestructurados, provee las herramientas necesarias para la construcción y uso de electrodos de estas dimensiones (25).

El término "microelectrodo" ha sido utilizado en los electrodos de rutina que tienen dimensiones aproximadas de milímetros o mayores. Se utiliza el termino "ultramicroelectrodos" para describir estos electrodos de dimensiones menores a un mm^2

El utilizar electrodos con área superficial muy pequeña trae consigo tres grandes consecuencias: a) el aumento de velocidad de transporte de masa desde y hacia el electrodo, b) disminución de la capacitancia de la doble capa electroquímica, al disminuir la superficie del electrodo, c) la caída óhmica (producto de la corriente del electrodo y la resistencia de la disolución) se ve reducida debido a que la corriente que pasa por el electrodo es muy pequeña.

Con los ultramicroelectrodos se cambia la respuesta de los métodos electroquímicos convencionales. Esto es generalmente debido a la reducción de la respuesta de difusión transitoria, con una tendencia al transporte de masa parecido al estado estacionario.

La voltamperometría cíclica convencional se transforma en una

onda típica de la polarografía, la cual es fácil de tratar analíticamente. La cronopotenciometría (la cual se distorsiona considerablemente en la práctica debido a la capacitancia de la doble capa) ahora promete un mayor uso en las técnicas analíticas. En cronoamperometría la determinación de reacciones electroquímicas rápidas puede realizarse a mayores velocidades de perturbación, con menos efecto de corriente capacitiva, disminuyendo así el tiempo ventana de la técnica.

Existe una amplia variedad de sistemas electroquímicos en los cuales pueden aplicarse los ultramicroelectrodos, entre los que se pueden mencionar: mediciones in vivo de neurotransmisores (26), estudio de la cinética de reacciones rápidas al electrodo (27, 28), estudio de la cinética de reacciones químicas acopladas a la transferencia electrónica(29-31), determinación de latransferencia de electrones en fase heterogénea (32, 33), el estudio de mecanismos de reacción (34), el estudio de reacciones electroquímicas en medios altamente resistivos sin electrolito soporte (35-38), estudios electroquímicos en fase gas (39, 40), estudios a bajas temperaturas de sólidos eutécticos, vidrios y otras disoluciones sólidas (41).

Con todo lo anterior, se ve la importancia de este tipo de electrodos, pero así como su respuesta es diferente a los electrodos utilizados convencionalmente, también el tratamiento de los resultados y los aspectos difusionales se modifican, por lo que en este capítulo, se presenta la construcción y la evaluación de los ultramicroelectrodos de platino con geometría de disco.

III.2.FABRICACION DE ULTRAMICROELECTRODOS DE PLATINO.

Es importante comentar que la fabricación de ultramicroelectrodos ofrece grandes dificultades, y hay que cubrir una serie de cuestionamientos para tener el ultramicroelectrodo adecuado a nuestros

fines. En primer lugar, se debe elegir el tipo de geometría del ultramicroelectrodo; esto determina: a) el tamaño tolerable en la aplicación; b) el material más adecuado para el electrodo; c) la compatibilidad del material del soporte con respecto al que compone el electrodo, y la estabilidad del aislante con el electrolito; d) la facilidad y necesidad de obtener superficies de electrodo limpias y reproducibles; e) la posibilidad de obtener el tratamiento teórico riguroso de las curvas intensidad-potencial para una geometría de electrodo dada; y f) el buscar la técnica más simple para el método de construcción.

III.2.1. METODO DE CONSTRUCCION DE UN MICRODISCO DE PLATINO.

El electrodo y sus partes pueden analizarse en la figura 45 y la metodología de construcción se muestra en los siguientes puntos:

a) Un alambre de platino de aproximadamente 1mm de diámetro y 1 cm de longitud, es soldado con plata a la punta de un resorte de cobre de diámetro aproximado de 5mm, éste último es soldado con plata al conector central de un cable coaxial, esto con el fin de disminuir el ruido que se puede presentar en el sistema.

b) El sistema alambre/resorte/cable se coloca dentro de un dispositivo de vidrio.

c) El cable coaxial se fija al dispositivo de vidrio con una resina epóxica.

d) La plata remanente de la soldadura es disuelta por la inmersión del dispositivo en ácido nítrico al 50% por cuatro horas, de tal manera que sólo la parte inferior del alambre sea expuesto.

e) Se lava el dispositivo con agua y se enjuaga con acetona.

f) El alambre es soldado al vidrio bajo condiciones de vacío con calentamiento ligero. Es importante que esta unión se realice adecuada con objeto de que durante la utilización del electrodo, no se presente ninguna falla y no ocurra alguna desoldadura posterior.

g) La parte del alambre que sobresale del dispositivo de vidrio es cortada, y se pule con una franela fina.

h) El electrodo se pule para realizar nuevos experimentos.

El pulido se lleva a cabo utilizando alúmina de diferentes tamaños en forma descendente y terminar con alúmina de $0.05\mu\text{m}$, y para remover la alúmina del pulido, se recomienda lavar con ácido nítrico diluido y un breve lavado con etanol 95%, seguido por un lavado en agua utilizando ultrasonido.

Para caracterizar el ultramicroelectrodo se utiliza la respuesta electroquímica de la oxidación de ferroceno en acetonitrilo utilizando fluoroborato de tetraetilamonio como electrolito soporte, (el montaje experimental se muestra en el anexo A) y las técnicas utilizadas son cronoamperometría y voltamperometría.

III.3. ESTUDIO CRONOAMPEROMETRICO.

Para poder explicar las cronoamperometrías, es necesario explicar el tipo de difusión que ocurre en un electrodo con esta geometría.

III.3.1. DIFUSION EN ELECTRODO DE MICRODISCO.

La mayoría de los estudios de transferencia de masa en problemas electroquímicos se han enfocado a la difusión lineal en electrodos planos o a la difusión radial en electrodos esféricos o cilíndricos. De tal manera que se considera la difusión en dirección perpendicular al electrodo. Los procesos reales al electrodo son más complicados, con varios componentes difusionales: el normal o difusión lineal y los no lineales especialmente cerca de los bordes del electrodo. (figura 46)

Una de las geometrías más simple de electrodo que complican la

Figura 45. Esquema del ultramicroelectrodo de disco de platino construido en este trabajo. Descripción de las partes constitutivas: a) alambre de platino conectado al cobre. b) dispositivo de vidrio contenedor del electrodo. c) electrodo completo. d) electrodo completo.

CONSTRUCCION DEL ULTRAMICROELECTRODO

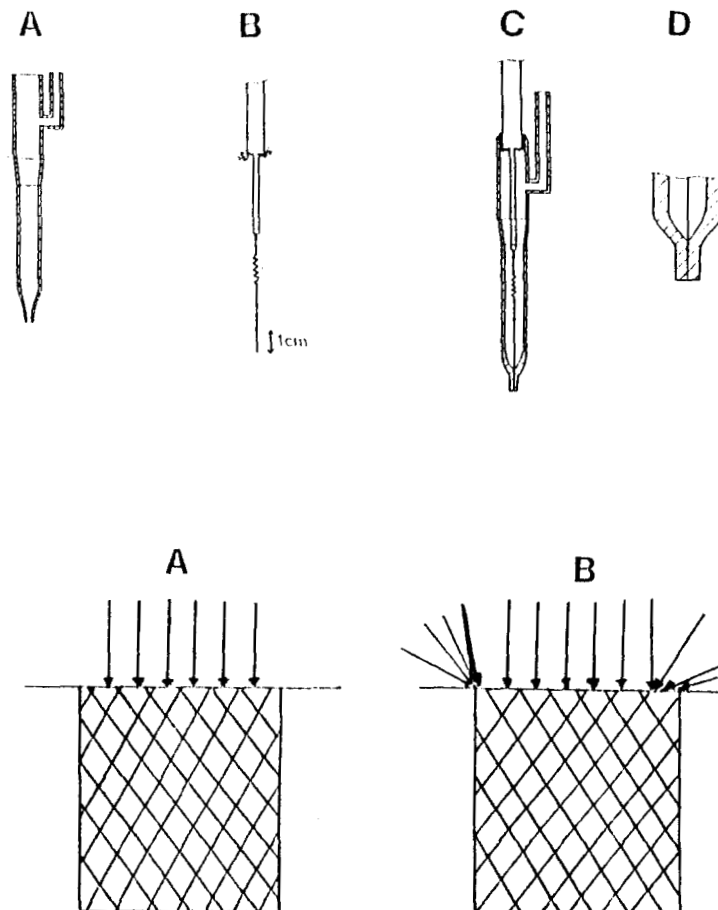


Figura 46. A) Difusión lineal en un electrodo plano. b) Difusión lineal y no lineal en un electrodo de disco incrustado en un aislante.

difusión es el electrodo de disco plano, dentro de un aislante plano. El comportamiento de estos electrodos no es igual al del esférico, lo cual se puede observar a partir de los perfiles de concentración figura 47.

Las curvas cronoamperométricas en estos electrodos se espera que sigan el siguiente comportamiento al paso del tiempo: a tiempos suficientemente cortos, seguir la ecuación de Cottrell, ser gradualmente influenciados por la difusión tridimensional (que se da cerca de los bordes del electrodo) a tiempos mayores, y finalmente aproximarse a la corriente del estado estacionario, como se observa en los electrodos esféricos (42).

Se han realizado diversos estudios para explicar teóricamente las curvas obtenidas en los electrodos de disco, Soos y Lingane (43), derivan una expresión analítica para la corriente límite de difusión en un electrodo de disco plano. Sin embargo, esta ecuación es solamente la suma de la ecuación de Cottrell y la expresión para la corriente de estado estacionario, por lo que no describe adecuadamente las curvas cronoamperométricas de este tipo de electrodos. Flanagan y Marcoux (44), evalúan la desviación de las curvas cronoamperométricas de la ecuación de Cottrell por medio de simulación digital. Kakihana y col (45, 46), realizan experimentos potencioestáticos en electrodos de disco pequeños; para obtener valores de coeficientes de difusión con mayor exactitud de especies electroactivas, utilizan la simulación digital con una versión corregida del esquema de Flanagan y Marcoux (44), comparando sus valores simulados con los datos experimentales, Oldham (47), analiza teóricamente el problema de distribución de corriente para un electrodo con un espesor infinitesimal permaneciendo sólo en una de las cuatro direcciones, la solución que encuentra puede aplicarse a electrodos de disco finito de tamaño moderado $r \gg 4D^{1/2}t^{1/2}$, donde r es el radio del electrodo, D el coeficiente de la especie electroactiva y t el tiempo, Heinze (48) desarrolla un

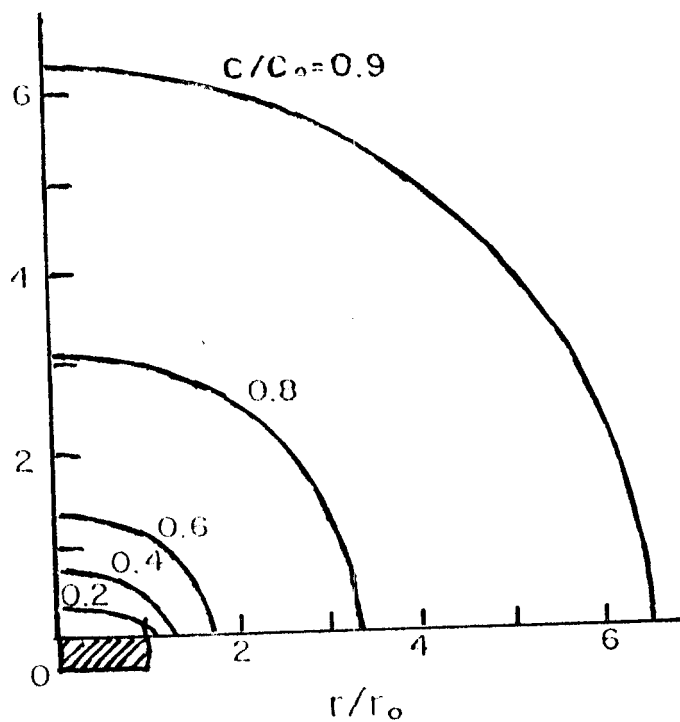
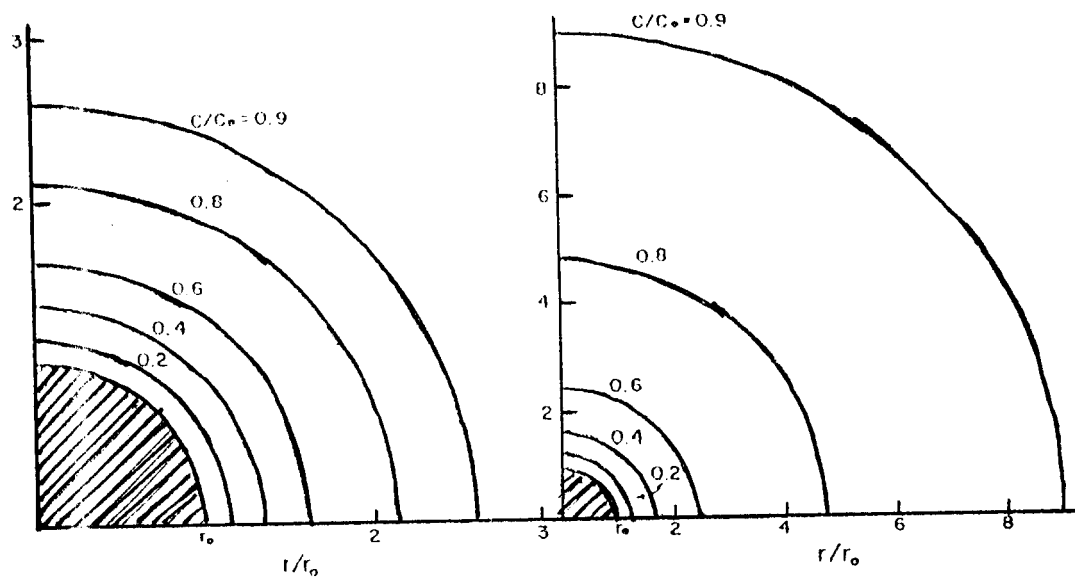


Figura 47. Perfiles de concentración: a) en un electrodo esférico, b) en un electrodo de disco.

modelo de simulación digital para la corriente en un electrodo de disco planar.

La solución rigurosa para el problema cronoamperométrico fue dada por Aoki y Osteryoung (49), quienes dividen la solución para valores grandes del tiempo, representando la ecuación de difusión en coordenadas polares; y para valores pequeños del tiempo, resolviendo la ecuación de difusión en coordenadas cilíndricas circulares. El resultado obtenido presenta algunos errores que fueron corregidos por Shoup y Szabo (50), finalmente Aoki y Osteryoung (51) establecen que la corriente de difusión para ultramicroelectrodos de disco puede ser expresada como:

$$f(\tau) = i/4nFDoACo^*, \quad (13)$$

donde τ corresponde a una función adimensional del tiempo:

$$\tau = 4D\dot{o}/r_o^2, \quad (14)$$

para $\tau > 0.88$

$$f(\tau) = 1 + 0.71835 \tau^{-1/2} + 0.05626 \tau^{-3/2} - 0.00646 \tau^{-5/2}, \quad (15)$$

y para $\tau < 1.44$

$$f(\tau) = (\pi/4 \tau)^{1/2} + \pi/4 + 0.094 \tau^{1/2}, \quad (16)$$

de tal manera que la corriente será igual a:

$$I = 4nFDoCo^*(f(\tau)), \quad (17)$$

expresada en otros términos:

$$I = \pi n F C_o D r^* \left(\frac{r}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} + 1 - \frac{3Dt}{64r^2} - \frac{315D^2 t^2}{32768r^4} - \dots \right), \quad (18)$$

la cual es similar a la resolución de Oldham (47)

$$I = n F C_o D \left(\frac{A}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} + \frac{P}{2} \right) = \pi n F C_o D r^* \left(\frac{r}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} + 1 \right), \quad (19)$$

para $r \geq 4D^{1/2}t^{1/2}$,

donde A= área del electrodo, P=perímetro del electrodo r= radio del electrodo D= coeficiente de difusión, C_o =concentración de la especie electroactiva en la disolución.

III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura 48a se presenta un cronoamperograma típico obtenido a partir de una solución de ferroceno $1.4465 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ($1.44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en acetonitrilo, y en la figura 48b se muestra el cronoamperograma típico obtenido a partir de las funciones $f(\tau)$ de Aoki y Osteryoung (51). Como se puede observar el comportamiento de ambas es similar por lo que consideramos el tratamiento matemático de Aoki para el tratamiento de los voltamperogramas.

Se trazan una serie de cronoamperogramas desde $E = -0.14$ a 0.4 V (respecto al electrodo de Ag/Ag^+ 0.01 M) a partir de los cuales se obtienen las curvas intensidad-potencial a diferentes tiempos de muestreo, figura 49, a partir de las cuales se puede observar el comportamiento típico de un estado estacionario, alcanzando la meseta correspondiente a la corriente límite de difusión. Se analiza el comportamiento de $E = f(\log i_l - i/i)$, obteniéndose la figura 50, en la

Figura 48. Cronoamperograma típico obtenido en un ultramicroelectrodo de disco de platino a) experimental b) teórico.

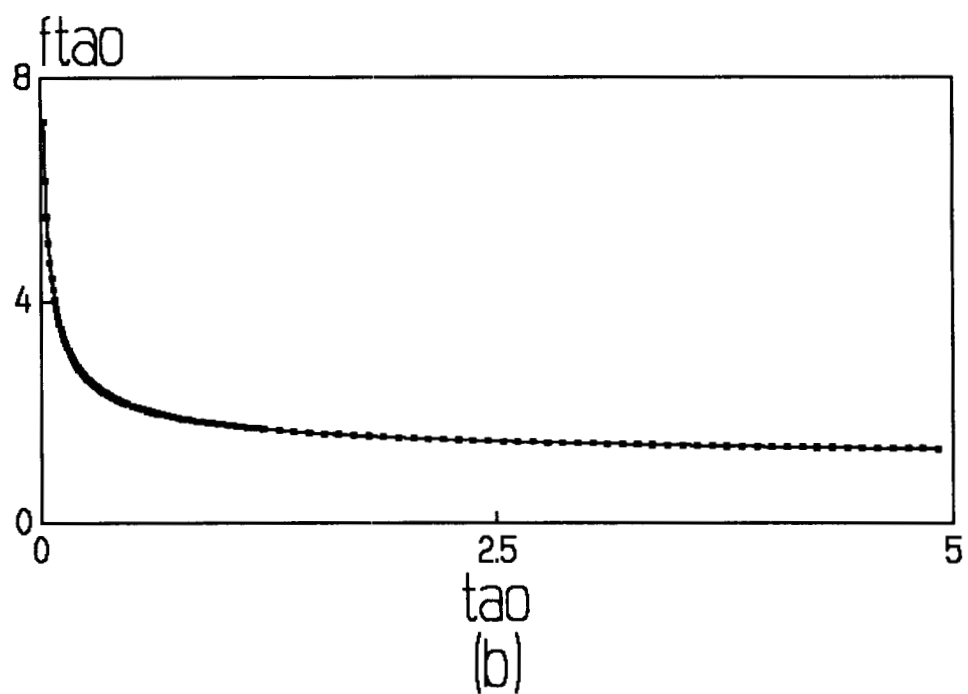
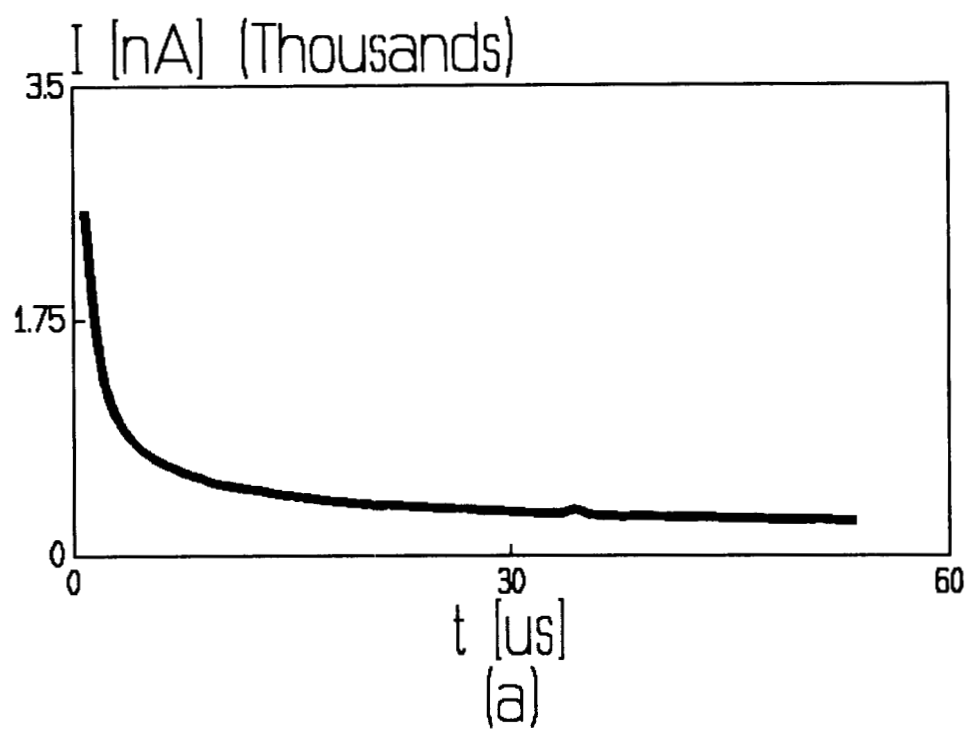


Figura 49. Curvas intensidad-potencial obtenidas a diferentes tiempos de muestreo, de los cronoamperogramas para la oxidación de ferroceno en un ultramicroelectrodo de disco de platino en acetonitrilo con fluoroborato de tetraetilamonio (TEAF) como electrolito soporte.

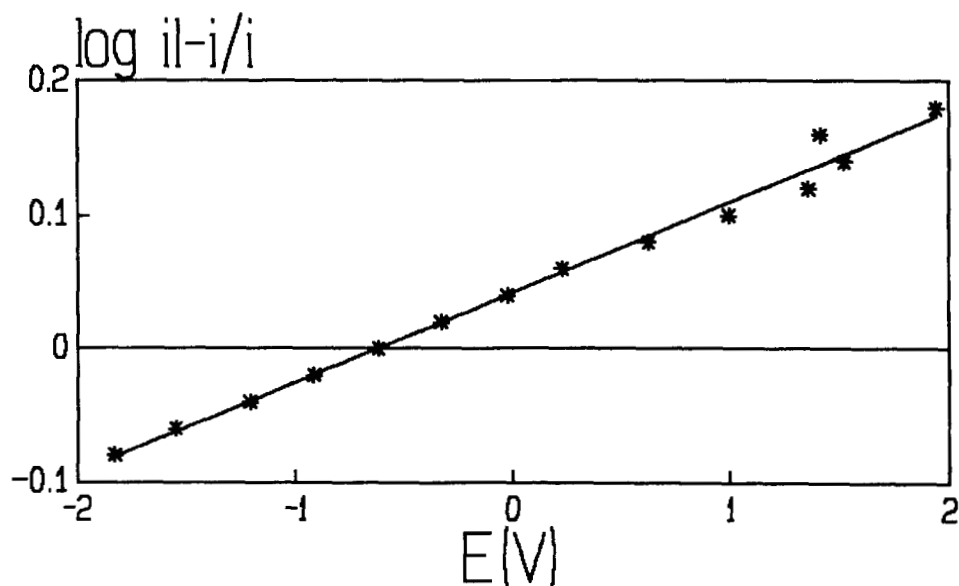
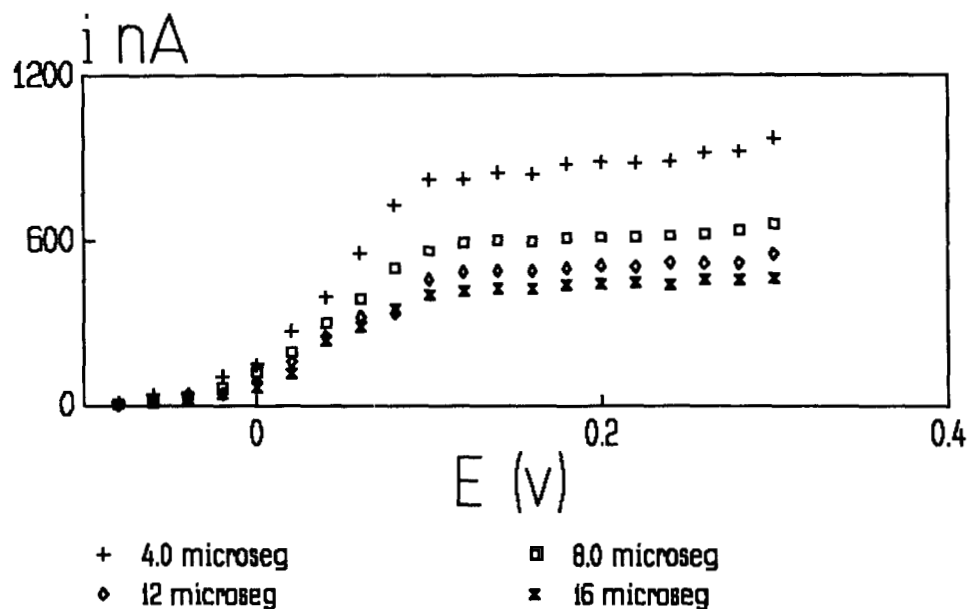


Figura 50. Variación del potencial en función de $\log i_l - i/i$ para las curvas voltamperométricas reportadas en la figura 49.

cual se obtiene una ordenada al origen promedio de 0.0395 (V) con respecto al electrodo de referencia Ag/Ag^+ 0.01M y una pendiente promedio de 0.0635 lo que nos indica que tenemos un sistema rápido que intercambia un solo electrón.

La figura 51 muestra los resultados experimentales obtenidos a partir de un cronoamperograma trazado a un valor potencial situado en la meseta de las curvas $i=f(E)$ de la figura 49. Como se puede deducir de las ecuaciones 18 y 19 no es posible calcular de manera simple el radio del electrodo como se hace en los microelectrodos tradicionales. En el caso analizado se llevó a cabo el cálculo teórico de $i=f(t^{-1/2})$ para diferentes radios, utilizando las ecuaciones 18 y 19. La figura 51 muestra la curva teórica que se aproxima más a los valores experimentales; esta curva corresponde a un radio de $1.2 \cdot 10^{-3}$ cm.

En el estudio de $Q=f(t^{1/2})$ se obtiene la figura 52 en la que se puede observar que se obtiene una función lineal que no pasa por el origen debido al aumento de corriente por el efecto de difusión en los bordes del electrodo.

III.4. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO.

III.4.1. ANTECEDENTES

Tomando en consideración que el efecto de transferencia de masa varía desde una difusión lineal a una difusión no lineal en el transcurso del tiempo, se deduce que la parte inicial de la voltamperometría de barrido lineal se controla por la difusión lineal mientras que la parte final es gobernada por la difusión no lineal. Por lo anterior Galus (52), prueba expresar la ecuación para la corriente de pico de la voltamperometría de barrido lineal como la suma de los componentes lineal y no lineal. Sin embargo, esta aproximación describe sólo cualitativamente la corriente de pico de

Figura 51. Variación de la corriente cronoamperométrica de la oxidación de ferroceno en acetonitrilo en función de la raíz cuadrada del tiempo de pulso a) función calculada a partir de la ecuación 19, para $r = 0.0012 \text{ cm}$, b) curva experimental obtenida en el ultramicroelectrodo de disco de platino.

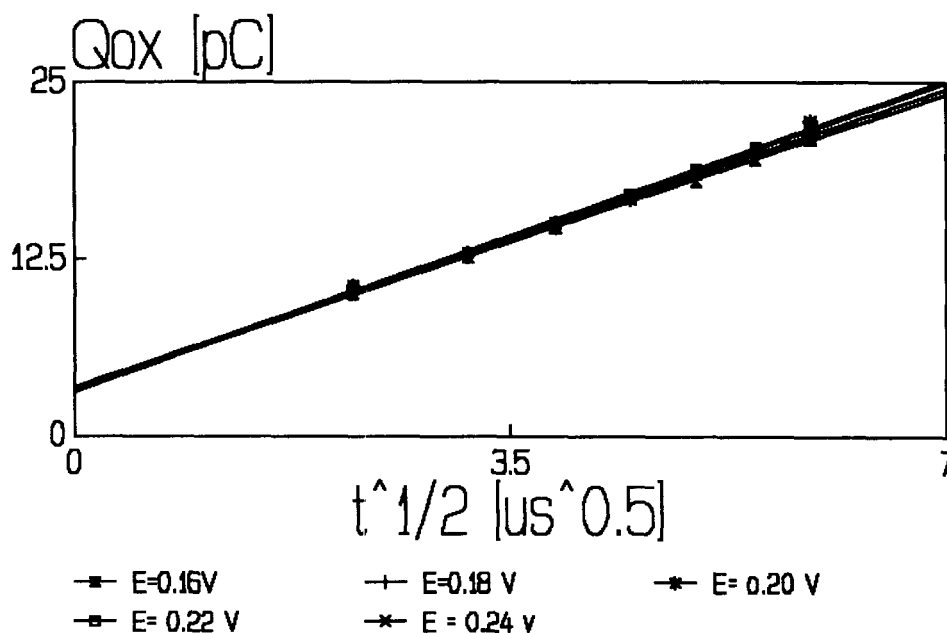
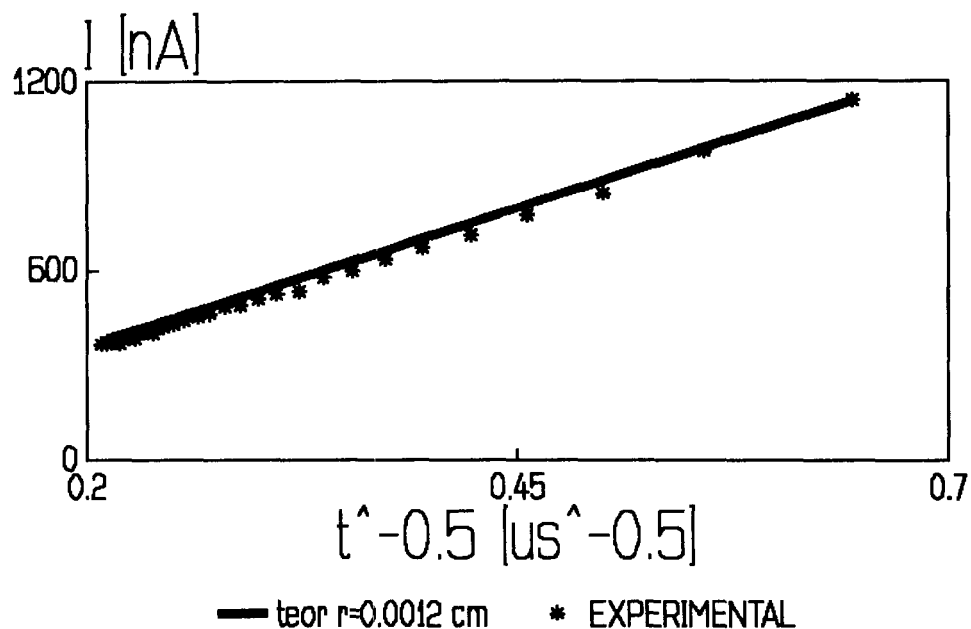


Figura 52. Variación de la cantidad de carga total que pasa por el sistema desde el inicio del pulso de potencial hasta el tiempo t , en función de la raíz cuadrada del tiempo para varios potenciales. Las condiciones de operación están descritas en figura 49.

los casos límites. Heinze (48), traza los voltamperogramas cíclicos basándose en una simulación de dos dimensiones por el método de diferencias finitas y describe la dependencia de la corriente de pico y el potencial de pico, con un parámetro que contiene el radio del electrodo, la velocidad de barrido de potencial y el coeficiente de difusión. Con este método es difícil evaluar parámetros desconocidos a partir de los voltamperogramas experimentales obtenidos. Aoki y col (53), presentan un método numérico para la construcción de los voltamperogramas para electrodos de microdisco, introduciendo un parámetro adimensional (p), el cual será utilizado para la caracterización de los voltamperogramas en este trabajo.

III. 4. 2. PARTE TEORICA.

Ya que un voltamperograma es la suma de los cronoamperogramas para cada potencial, se utiliza la resolución para la cronoamperometría a partir de $f(\tau)$ (ecuación 15 y 16) y ξ (que es una función del barrido de potencial) para obtener el voltamperograma, de tal forma que la corriente en función del potencial sería igual a:

$$I/4nFC^*Dr = (p^2/16)* \int_0^{\infty} f(\tau) \operatorname{sech}^2 (p^2* \tau/8 - \xi/2) d\tau, \quad (20)$$

donde

$$p = (nFr^2v/RTD)^{1/2} \quad (21)$$

y

$$\xi = (nF/RT)(E_1 + vt - E^0). \quad (22)$$

En estas ecuaciones v representa la velocidad de barrido de potencial, r el radio del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, E_1 el potencial inicial de barrido, E^0 el

potencial normal aparente del par.

La ecuación (20) da la solución de un voltamperograma de barrido lineal para una onda reversible, el parámetro p (que equivale a $1/\sigma$ de la referencia (48)) es la variable que caracteriza la forma de la onda. Cuando p es muy grande el primer término en la ecuación 16 para $f(\tau)$ a pequeños tiempos predomina, convirtiéndose en la expresión para difusión lineal infinita en un electrodo plano. Cuando p se aproxima a cero y la ecuación 15 de $f(\tau)$ para tiempos grandes tiende a la unidad, la determinación de la corriente se transforma a:

$$I = 4nFC^* D r / (1 + \exp(-\xi)). \quad (23)$$

Esta ecuación representa el voltamperograma en estado estacionario, para electrodos de radio muy pequeño.

Resulta difícil evaluar el valor de la integral de la ecuación 20, por lo que es necesario utilizar un software que evalúe la solución para cada punto experimental.

Una de las medidas que caracterizan los voltamperogramas es la corriente máxima, la cual se presenta por valores pequeños de p ; mientras que para valores grandes de p , se presenta un pico de corriente.

La relación de la variación de la corriente máxima (I_m) con respecto a p es de gran utilidad para analizar los voltamperogramas, de tal manera que al resolver la integral de la ecuación (20) en este punto característico se encuentran las siguientes funciones:

$$I_m / 4nFC^* D r = 0.34 \exp(-0.66p) + 0.66 - 0.13 \exp(-11/p) + 0.351p \quad (24)$$

El parámetro p definido por la ecuación 21, contiene valores que pueden ser desconocidos como pueden ser n (número de electrones), D

(coeficiente de difusión) y r (radio del electrodo), si deseamos conocer el valor del coeficiente de difusión (D), se divide la ecuación 24 por p^2 obteniendo:

$$\frac{I_m RT}{4n^2 F^2 C^* r^3 v} = 0.34 p^{-2} * \exp(-0.66p) + 0.66 p^{-2} - 0.13 p^{-2} * \exp(-11/p) + 0.351/p \quad (25)$$

para determinar los valores de p , y por lo tanto de D , se calcula la función inversa de la parte derecha de la ecuación 25, ya que en la parte izquierda se tienen parámetros factibles de ser determinados.

Para evaluar el radio del electrodo, es necesario calcular la función inversa de la siguiente ecuación:

$$(I_m/4 C^*) (v/nFRTD)^{1/2} = 0.34p * \exp(-0.66p) + 0.66p - 0.13p * \exp(-11/p) + 0.35p^2, \quad (26)$$

la cual se obtiene multiplicando por p la ecuación 24.

La corriente máxima adimensional ($I_m/4nFC^* D r$) que corresponde al pico de corriente en la difusión lineal está dada por:

$$I_m/4nFC^* D r = 0.315 p, \quad (27)$$

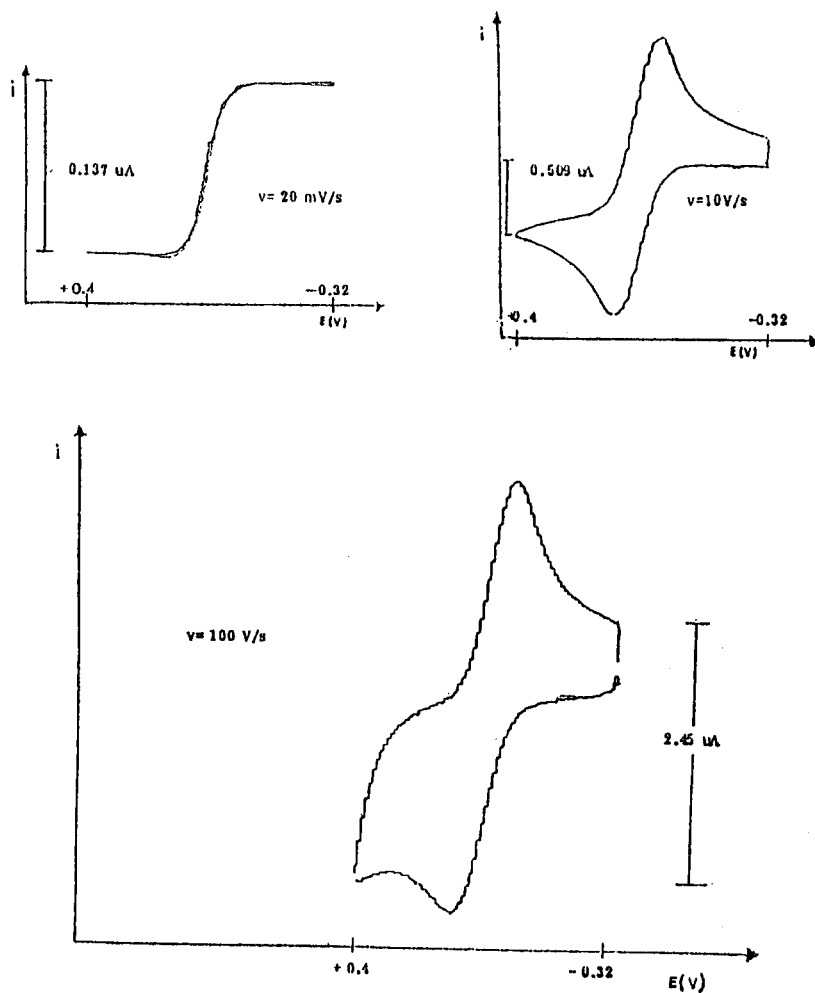
la cual corresponde a la variación lineal de la corriente de pico (I_p) en función de la raíz cuadrada de la velocidad.

III. 4. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura 53 se presentan los voltamperogramas típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido con el ultramicroelectrodo en una solución $1.4465 * 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ($1.44 * 10^{-3} \text{ M}$), con un electrodo de referencia de $\text{Ag/Ag}^+ 0.01\text{M}$, y electrolito

Figura 53. Voltamperogramas típicos de ferroceno en 0.05M TEAF en acetonitrilo a diferentes velocidades de barrido a) $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, b) $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, c) $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

VOLTAMPEROGRAMAS EN ULTRAMICROELECTRODOS DE PLATINO A
A DIFERENTES VELOCIDADES.



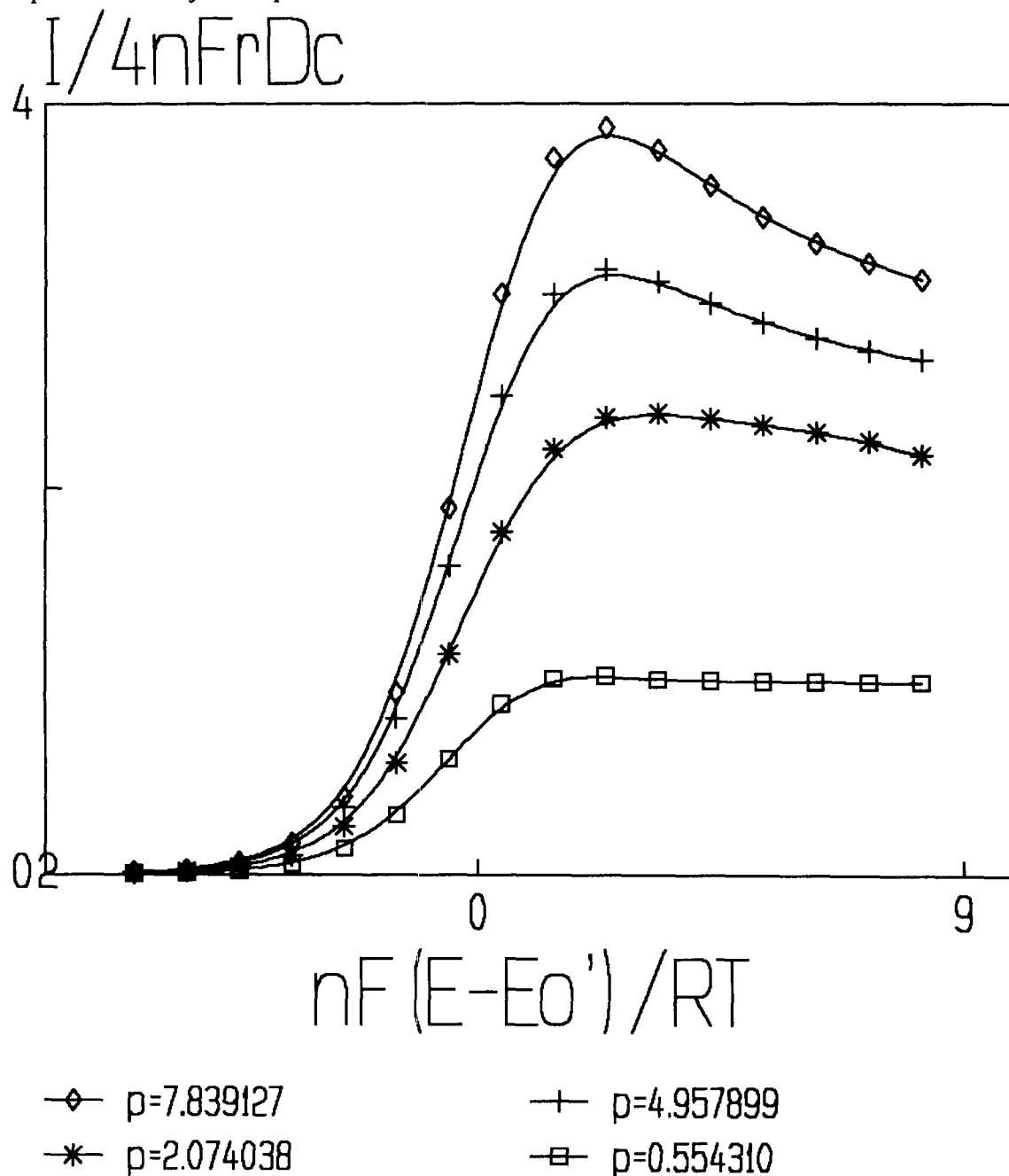
soporte de fluoroborato de tetraetilamonio (TEAF) $5 \cdot 10^{-2}$ M, se aplican velocidades de barrido desde $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $160 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ con un programa de potencial iniciando en $E = -0.32 \text{ V}$, hasta llegar a un $E = 0.4 \text{ V}$ y terminando en $E = -0.32 \text{ V}$ (todos los potenciales son medidos con respecto al electrodo de referencia).

Como se puede observar en la figura 53 cuando la velocidades de barrido de potencial son lentas ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $70 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) se tiene un comportamiento de régimen de difusión estacionario, las curvas voltamperométricas son muy similares a las obtenidas en polarografía; cuando se aumenta la velocidad hasta $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, los voltamperogramas son como los que se conocen tradicionalmente. Al aumentar la velocidad hasta $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ se observa la deformación de las curvas voltamperométricas debido posiblemente al aumento de la corriente capacitiva. Sin embargo esta deformación no es tan considerable permitiendo aún la medición de las corrientes de pico.

A partir de estos voltamperogramas, se determina la corriente máxima (I_m), con la cual se calcula p a partir de la ecuación 26, utilizando para tal fin un método iterativo. Una vez obtenidos todos los valores de p a todas las velocidades de barrido utilizadas, se calculan las curvas voltamperométricas teóricas, mediante la resolución de la ecuación 20 para un valor de p y v dados, para diferentes tiempos en la ecuación 22. Para resolver la ecuación 20 se utiliza un software para calcular la integral necesaria.

La figura 54 muestra los voltamperogramas obtenidos por medio del cálculo teórico para cuatro valores de p característicos, los cuales corresponden a 5, 70, 400 y $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Se observa que estas curvas predicen efectivamente que a velocidades menores o iguales a $70 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ los fenómenos de difusión en el ultramicroelectrodo aquí estudiado son similares a un régimen de difusión estacionario.

Figura 54. Variación de la corriente adimensional, en función del potencial, para diferentes valores de p experimental. La corriente es calculada a partir de la ecuación 22. La correspondencia entre p experimental y los parámetros del sistema se indican en la figura.



La variación lineal de p experimental, calculada de la manera ya mencionada, con $v^{1/2}$ (figura 55) indica que se cumple la ecuación 21. La pendiente obtenida experimentalmente es de $0.2384 \text{ mV}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$, que corresponde a:

$$m = (n F r^2 / RTD)^{1/2}, \quad (28)$$

permitiendo el cálculo del radio, el cual fué de $5.9205 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ para un primer experimento, y de $6.15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ para un segundo experimento.

Los valores obtenidos, a partir del estudio voltamperométrico, para el radio del electrodo, difieren de los obtenidos en el estudio cronoamperométrico, esta diferencia podría deberse, a una posible modificación de la superficie del ultramicroelectrodo entre un experimento y otro, provocada tal vez por una diferencia en la manipulación y limpieza de éste.

La figura 56 muestra la variación de la corriente máxima adimensional (obtenida con el ultramicroelectrodo aquí estudiado), con el p experimental, así mismo se representa la variación de la corriente provocada por una difusión lineal de la especie electroactiva al electrodo. La diferencia de las dos curvas indica que en el ultramicroelectrodo aquí estudiado la contribución de las difusiones no lineales es importante en la corriente que pasa por él.

Figura 55. Variación de p_{exp} en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de ferroceno en acetonitrilo en ultramicroelectrodo de disco de platino.

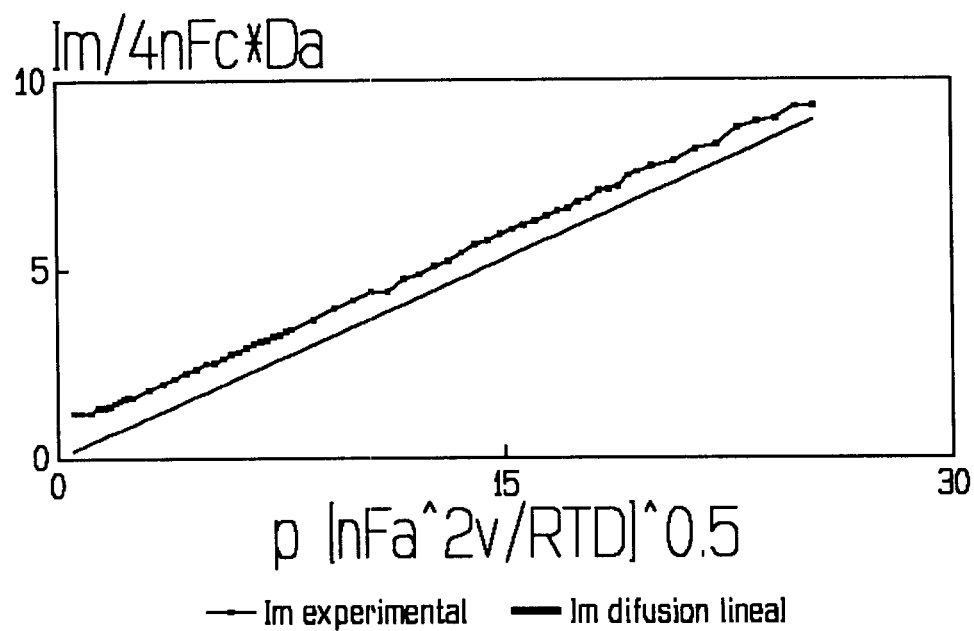
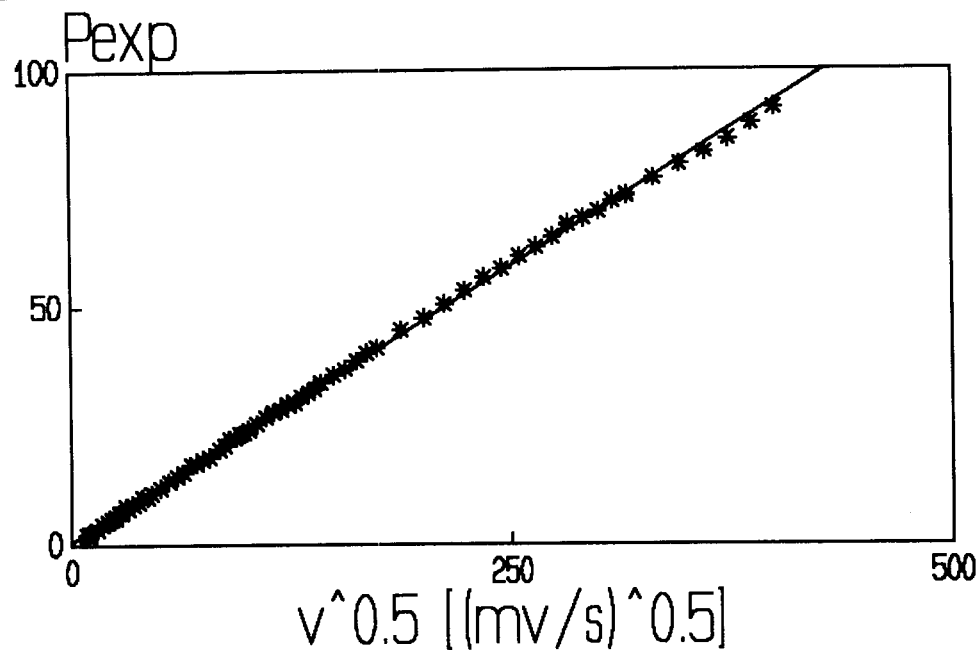


Figura 56. Variación de la corriente adimensional en función de p_{exp} para difusión lineal y para los resultados experimentales.

CONCLUSIONES GENERALES

A través del análisis de los resultados obtenidos, es posible conocer la influencia de la forma de fabricación de los electrodos de pasta de carbono (CPEE) sobre el comportamiento electroquímico de las especies electroactivas que se encuentran en su interior, encontrando que se presenta en la mayoría de los casos, un efecto de adsorción, tanto en los CPEE con aglomerante conductor como en los de aglomerante no conductor.

Se establece que el CPEE con aglomerante conductor transforma a velocidades de barrido de potencial pequeñas (0.2 a 0.5 mV/s) toda la especie electroactiva contenida en su interior, como si se tratara de una macroelectrólisis; permiten también conocer el comportamiento electroquímico de especies que no pueden ser estudiadas fácilmente con electrodos convencionales, como son: sólidos, compuestos poco solubles, compuestos orgánicos.

Por otro lado en los CPEE con aglomerante no conductor, la transformación electroquímica se lleva a cabo sólo en la interfase CPEE-electrolito soporte, hecho que provoca una difusión de la especie electroactiva desde el seno del electrodo hacia la interfase. Así mismo, se demuestra que el ferricinio formado en la oxidación de ferroceno permanece en esta interfase sin que difunda considerablemente ni al seno de la disolución ni al seno del electrodo; este comportamiento particular se debe al método aquí propuesto para la preparación de los CPEE. En este caso, la transformación electroquímica depende de las características de la interfase, sea por las características del aglomerante o bien del electrolito soporte utilizado.

En el caso de los ultramicroelectrodos es de suma importancia

conocer la geometría del electrodo con el que se trabaja, para establecer las relaciones matemáticas y el tratamiento adecuado de los resultados experimentales para obtener la información deseada.

Estos tres tipos de electrodos abren una serie de posibilidades para trabajos electroquímicos en campos tales como los que requieren de la miniaturización.

ANEXO A.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A.1. MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO.

A.1.1. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.

Celda Electroquímica. Los experimentos llevados a cabo con las diferentes técnicas electroquímicas, se realizaron en una celda de vidrio como se muestra en la figura A.1., la cual permite acoplar un sistema de tres electrodos en una atmósfera inerte (burbujeo de nitrógeno), se utiliza un capilar de Luggin, donde se coloca el electrodo de referencia y cuya finalidad es disminuir la resistencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Electrodos. El electrodo de trabajo fué un electrodo de pasta de carbono (con aglomerante conductor o con aglomerante no conductor, según sea el caso de estudio) (figura A.2a). El electrodo de referencia fué un el electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 0.5M (tacussel tipo S8) (figura A.2b), y como electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino (figura A.2c).

Soluciones. Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada y los reactivos usados: Ferroceno, ácido sulfúrico, cloruro de amonio, amoníaco, fueron grado analítico. Las disoluciones usadas se desoxigenaron durante 20 minutos antes de cada experimento. Se prepararon: solución de H_2SO_4 2M, amonio/amoniaco 1M pH=8.0.

Aparatos. Los aparatos utilizados fueron un potencióstato-galvanostato marca PAR modelo 273, un generador de señales marca PAR modelo 175, Graficador marca Hewlett Packard modelo 7090A, Osciloscopio marca Nicolet modelo 206, siguiendo los arreglos instrumentales de la figura A.3.

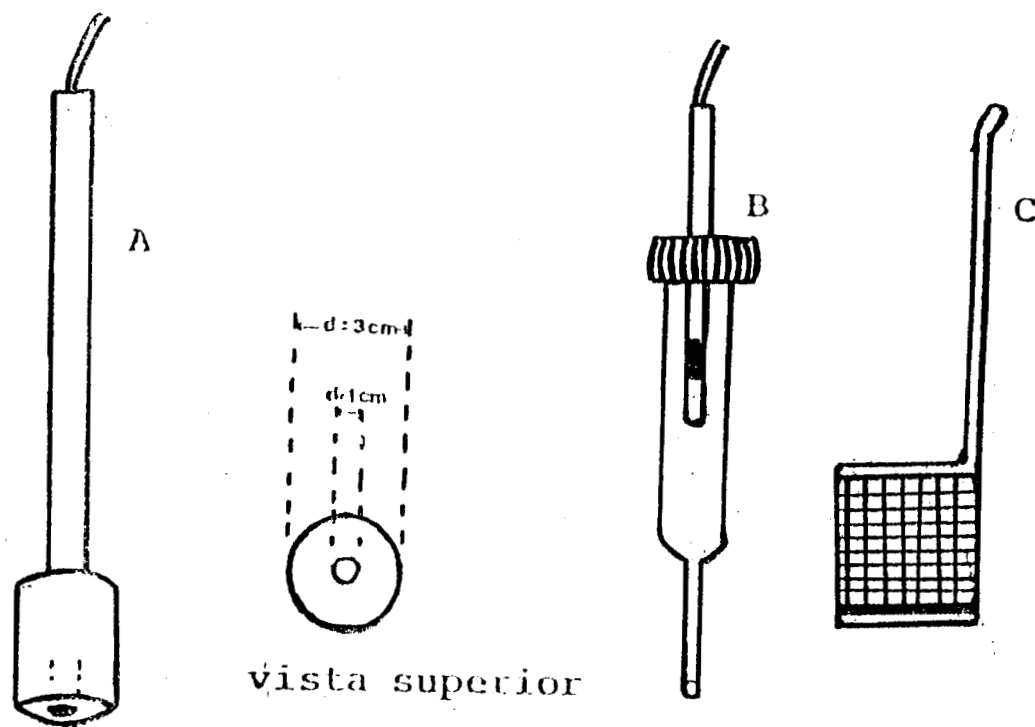


Figura A.2 Electrodo a) de trabajo, un electrodo de carbon vitreo,
b) de referencia uno de Hg/HgSO_4 0.5M y, c) como auxi-
liar una malla de platino.

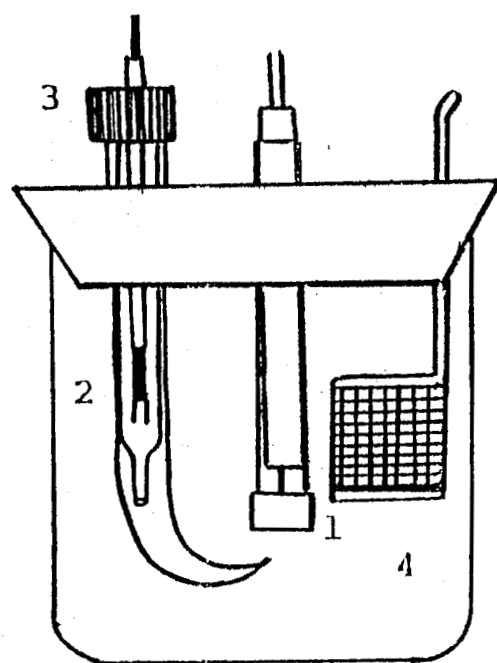


Figura A.1 Celda para electrodos de pasta
de carbono.

El equipo electrónico usado fue:
Potenciostato-Galvanostato Marca PAR modelo 273.
Generador de señales Marca PAR modelo 175.
Graficador Marca Hewlett Packard modelo 7090 A.
Osciloscopio Marca Nicolet modelo 206.

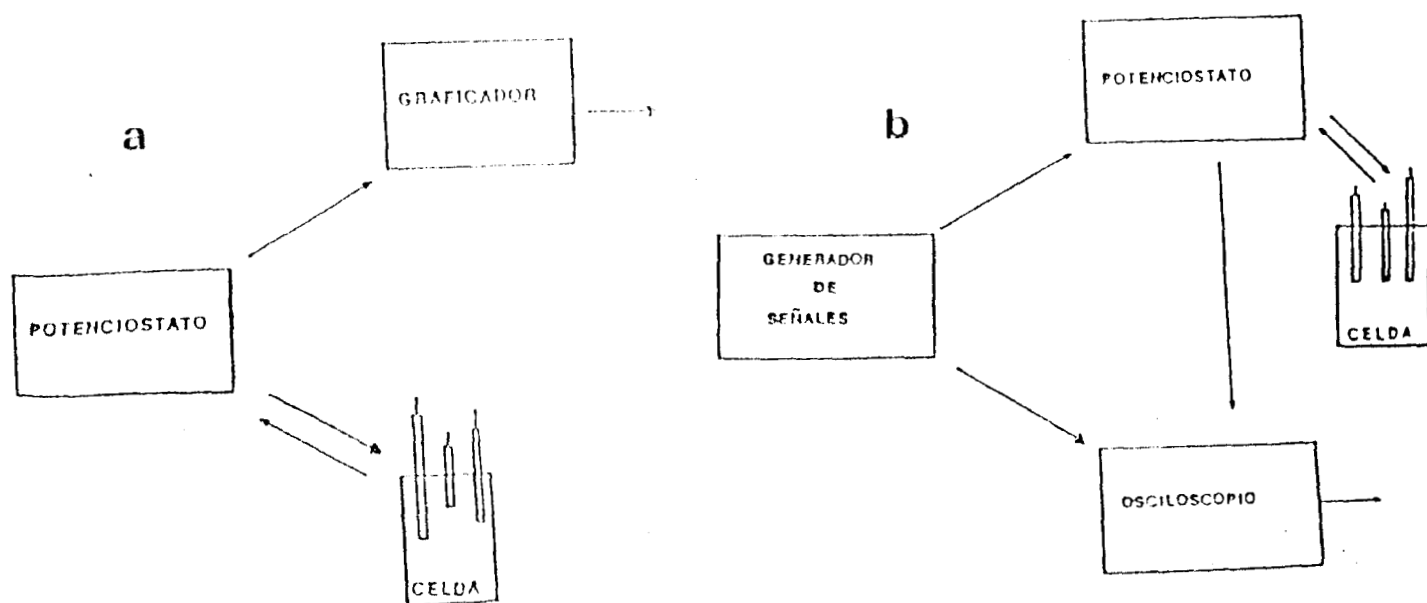


Fig A.1.2. Arreglo instrumental para el estudio a) Voltamperométrico
b) Cronoamperométrico y Cronopotenciométrico.

A.1.2. ULTRAMICROELECTRODOS DE DISCO.

Celda Electroquímica. Los experimentos llevados a cabo se realizan en una celda como se muestra en la figura A.4, la cual permite acoplar un compartimento separado (con vidrio poroso) para colocar el electrodo auxiliar, un capilar de Luggin para el electrodo de referencia, entrada para el burbujeo de nitrógeno para conservar una atmósfera inerte, un refrigerante para condensar los vapores del solvente, y entrada para el electrodo de trabajo.

Electrodos. El electrodo de trabajo fué el ultramicroelectrodo de disco de platino construido en el laboratorio figura A.5a. El electrodo de referencia fué un electrodo de Ag/Ag^+ 0.01M en acetonitrilo construido en el laboratorio (figura A.5b). El electrodo auxiliar fué un electrodo de platino construido en el laboratorio (figura A.5c).

Soluciones. Se utilizaron en todos los casos acetonitrilo grado espectrofotométrico para preparar las soluciones. Solución 0.01M de ferroceno (grado analítico), fluroborato de tetraetilamonio (grado analítico) como electrolito soporte, nitrato de plata (grado analítico) para el electrodo de referencia, las adiciones de ferroceno a la solución se realizaron con una micropipeta de 50 μl .

El nitrógeno fué burbujeado en una solución acuosa de pirogalol, con el objeto de eliminar el oxígeno, posteriormente después de haber sido secado se burbujea en acetonitrilo para saturar el nitrógeno de solvente.

Aparatos. Los aparatos y arreglos utilizados fueron los mismos que los mencionados en electrodos de pasta de carbono.

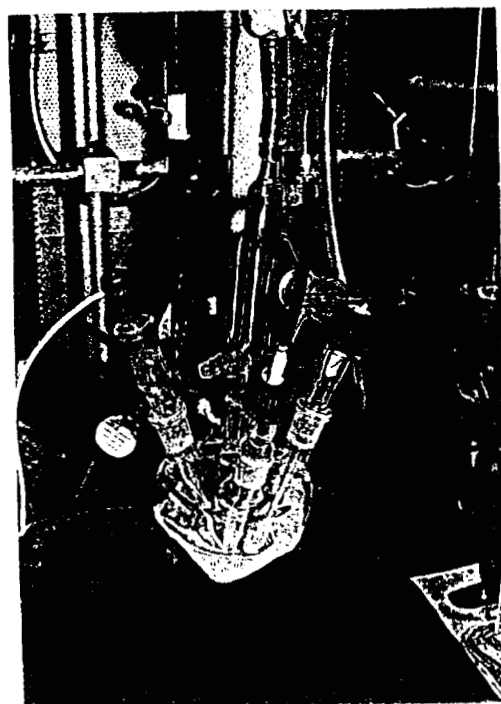


Figura A.4 Celda del ultramicroelectrodo.

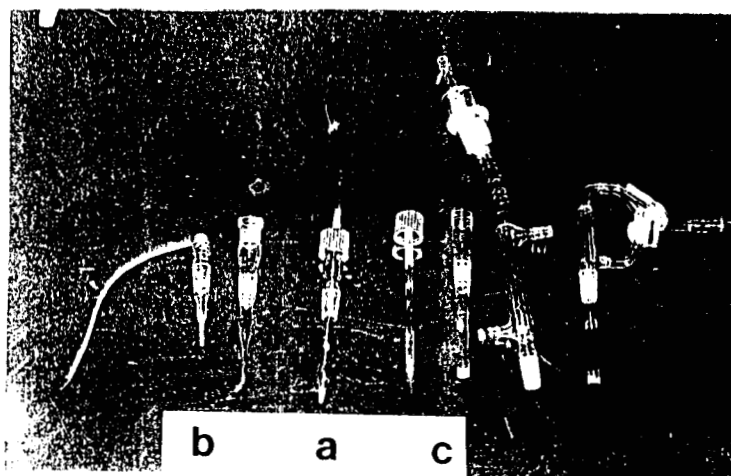


Figura A.5 Electrodo de: a) trabajo, b) referencia con capilar de Luggin y, c) auxiliar con compartimiento separado.

ANEXO B.I.

ELECTROQUIMICA DE CAPA FINA (TLE)

Al restringir el campo difusional de la especie electroactiva y de su producto, utilizando un volumen de disolución muy pequeño (unos cuantos μl) y confinándolo a una capa bien definida (2 a 100 μm) limitada por un electrodo y una barrera inerte, por dos electrodos, o por dos barreras inertes y un electrodo en medio, se pueden obtener condiciones de electrólisis total de la especie electroactiva aún sin transferencia de masa sin convección. Un diagrama esquemático de la celda de capa fina se muestra en la figura B.1 . Mientras el grosor (l) de la celda es más pequeño que el grosor de la capa de difusión para un tiempo experimental dado, $l \ll (2Dt)^{1/2}$, la transferencia de masa dentro de la celda puede ser despreciada y resulta una ecuación de electrólisis total. A tiempos más cortos la difusión dentro de la celda debe ser considerada.

B. I. 1. VOLTAMPEROMETRIA EN CAPA FINA (TLV)

TLV es una técnica muy lenta, y este hecho es usado con gran ventaja en el estudio cuantitativo de reacciones al electrodo con constantes de velocidad heterogéneas pequeñas.

El número de coulombs requeridos para oxidar una sustancia R confinada dentro de una celda de capa fina está dada por la ley de Faraday:

$$Q = nF V C_R^0 , \quad (\text{B.1})$$

donde C_R^0 es la concentración inicial ($t=0$) y V es el volumen de la cavidad de capa fina. Si el experimento es llevado a cabo lentamente, $C_{R,t}$ será uniforme a través de la celda, debido a la rápida mezcla difusional.

La corriente a cualquier tiempo estará dada simplemente por:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nFV * \frac{dC_{R,t}}{dt}, \quad (B.2)$$

donde $nV (dC_{R,t}/dt)$ es el número de equivalentes consumidos por segundo. Se sabe que mientras R es consumido, se forma el producto O. Debido a que la cantidad de materia en la cavidad es constante se tiene que:

$$C_{O,t} = C_R^O - C_{R,t}, \quad (B.3)$$

Para un sistema reversible, el potencial estará definido por la ecuación de Nernst, tal como

$$E_t = E^{O'} + RT/nF \ln [C_{O,t} / C_{R,t}], \quad (B.4)$$

sustituyendo (B.3) en (B.4) se tiene que:

$$E_t = E^{O'} + RT/nF \ln [C_R^O - C_{R,t} / C_{R,t}], \quad (B.5)$$

Es importante señalar que esta ecuación será válida mientras R sea convertido a O, ya sea en respuesta a una pequeña corriente, a una ligera variación de potencial, o aún por una fotorreacción.

Para una excitación por variación de potencial lenta.

$$dE_t/dt = \nu, \quad (B.6)$$

donde ν es la velocidad en $V^* s^{-1}$. Si se hace la diferenciación de la ecuación B.5 con respecto al tiempo, se sustituye ν por dE/dt , i/nFV por dC_R/dt , y se combina el resultado con la forma exponencial de B.5, se tiene:

$$i = \frac{-n^2 F^2 V C_R^0 \nu \exp [(nF/RT) (E-E^0)]}{RT \{1 + \exp [(nF/RT) (E-E^0)]\}^2} \quad (B.7)$$

La corriente es máxima cuando $E = E^0$, y por lo tanto:

$$i_p = - \frac{n^2 F^2 V C_R^0 \nu}{4RT} \quad (B.8)$$

Una gráfica de i vs. E (B.7) define el voltamperograma ideal de TL mostrado en la figura B.2. El contraste con la voltamperometría bajo condiciones cuasiinfinitas debería ser evidente. Note que el pico es simétrico alrededor de E_R^0 , y que la corriente cae hasta cero después de que el potencial pasa el E_p , y que la corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido. El número de coulombs está dado por la ecuación B.1 hasta que conversión de R a O es completa.

B.1.2. CRONOAMPEROMETRIA EN CAPA FINA.

La figura B.3 ilustra el fenómeno de difusión que ocurre durante un experimento cronoamperométrico en una celda de capa fina de dimensiones típicas. Si comparamos esta figura con la situación de difusión semilinfinita, figura B.4, se encuentra que la fuente de reactivo en el seno de la disolución es efectivamente infinita en la figura B.4 mientras que en la figura B.3, no hay una fase que se identifique como seno de la disolución y por lo tanto todo el reactivo disponible es rápidamente consumido. Los dos experimentos son idénticos hasta que los perfiles de concentración chocan con la barrera. Si en un momento dado el potencial es invertido hasta un valor donde $R \rightarrow O$ con difusión controlada, la condición mostrada en la figura B.3a sería reestablecida. Para especies estables, la completa interconversión de O a R y de R a O podría ser repetida indefinidamente.

Las respuestas $i-t$ y $Q-t$ a un pulso de potencial se muestran en la figura B.5, ambas con y sin barrera de difusión. La descripción matemática para el caso de difusión restringida es algo más complicado.

Diferenciando los perfiles de concentración, $C_{0,x,t}$, en la superficie del electrodo proporciona la respuesta cronoamperométrica.

$$i_t = nFAD_0 \left(\frac{\delta C_{0,x,t}}{\delta x} \right)_{x=0,t} = \frac{2nFAC_0^0 D_0}{L} \sum_{k=0}^{\infty} \exp(p) \quad (B.9)$$

donde $p = -D_0(2k+1)^2 \pi^2 t / 4L^2$. La integración de esta serie nos proporciona una expresión para la respuesta coulombimétrica.

$$Q_t = \int_0^t i dt = nFAL C_0^0 \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp(p) \right] \quad (B.10)$$

en límite mientras $t \rightarrow \infty$, la ecuación B.10 converge a la ley de Faraday.

$$Q_{int} = nFALC_0^0 = nFV C_0^0 = nFN \quad (B.11)$$

donde V es el volumen de la cavidad de la capa fina.

ANEXO B.II.

EFFECTOS DE ADSORCION DE UNA ESPECIE ELECTROACTIVA SOBRE LA
RESPUESTA ELECTROQUIMICA.

La respuesta electroquímica (por ejemplo las curvas voltamperométricas i - E) para la reacción al electrodo $O + ne \rightarrow R$ puede ser afectada en forma bastante significativa por la adsorción de O ó de R . El tratamiento para este problema es más complicado que para aquél donde únicamente se involucran especies disueltas, debido a que debemos elegir una isoterma de adsorción, lo cual involucra parámetros adicionales y, en general, ecuaciones no lineales. Aunado a esto el tratamiento debe de incluir suposiciones sobre (a) el grado en el cual el equilibrio de adsorción es alcanzado antes de comenzar el experimento electroquímico (por ejemplo, cuanto tiempo después de la formación de una superficie de electrodo nueva, se inicia el experimento) y (b) el grado relativo de transferencia de electrones hacia la especie adsorbida comparado con aquél para la especie disuelta. Estos efectos complican la evaluación de los datos voltamperométricos. Sin embargo, la adsorción de una especie es algunas veces un prerequisite para una rápida transferencia de electrones (como en electroanálisis).

Ecuaciones que gobiernan los métodos voltamperométricos: Al igual que en el caso donde sólo se involucran especies disueltas, la ecuación de transferencia de masa (ecuación B.12) y las condiciones de frontera (ecuación B.13) e iniciales (ecuación B.14) son las mismas pero la condición de flujo en la superficie del electrodo es diferente, debido a que la reacción neta involucra la electrólisis de O que difunde, así como de O adsorbido sobre el electrodo, para producir R que difunde y R que permanece adsorbido.

$$\frac{\delta C_O(x, t)}{\delta t} = D_O \frac{\delta^2 C_O(x, t)}{\delta x^2} , \quad (B.12)$$

$$\frac{\delta C_R(x, t)}{\delta t} = D_R \frac{\delta^2 C_R(x, t)}{\delta x^2} ,$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x, t) = C_0^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = C_R^* \quad (B.13)$$

$$C_0(x, 0) = C_0^* \quad C_R(x, 0) = 0 \quad (B.14)$$

La ecuación general de flujo es entonces:

$$D_0 \left[\frac{\delta C_0(x, t)}{\delta x} \right]_{x=0} - \frac{\delta \Gamma_0(t)}{\delta t} = - \left[D_R \left[\frac{\delta C_R(x, t)}{\delta x} \right]_{x=0} - \frac{\delta \Gamma_R(t)}{\delta t} \right] \\ = i/nFA \quad , \quad (B.15)$$

donde $\Gamma_0(t)$ y $\Gamma_R(t)$ son las cantidades de O y de R adsorbidas en el tiempo t (en moles * cm⁻²). La introducción de este término Γ requiere de ecuaciones adicionales que relacionen al grado de recubrimiento Γ con la concentración C, siendo las isothermas de Lagmuir las más frecuentemente utilizadas:

$$\Gamma_0(t) = \frac{\beta_0 \Gamma_{0,s} C_0(0, t)}{1 + \beta_0 C_0(0, t) + \beta_R C_R(0, t)} \quad \Gamma_R(t) = \frac{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0, t)}{1 + \beta_0 C_0(0, t) + \beta_R C_R(0, t)} \quad , \quad (B.16)$$

las condiciones iniciales también deben ser proporcionadas, por ejemplo:

$$(t=0) \quad \Gamma_0 = \Gamma_0^* \quad \Gamma_R = 0 \quad (B.17)$$

B. II. 1. VOLTAMPEROMETRIA CICLICA.

En el caso donde únicamente O adsorbido es electroactivo. Esto podría ser el caso donde la velocidad de barrido (v), es tan grande que no se aprecia la difusión de O a la superficie del electrodo:

$$D_0 \left[\frac{\delta C_0(x, t)}{\delta x} \right]_{x=0} \ll \frac{\delta \Gamma_0(t)}{\delta t} .$$

Alternativamente la onda para O adsorbido podría ser cambiada a potenciales antes de la onda de reducción para O disuelto. También hay casos en los que la adsorción es tan fuerte que la capa de O adsorbido puede formarse aún cuando la concentración en la disolución sea tan pequeña que la contribución a la corriente de O disuelta es despreciable.

Si suponemos que Γ es independiente de E bajo estas condiciones, la ecuación de flujo (ecuación B.15) se convierte en:

$$- \frac{\delta \Gamma_0(t)}{\delta t} = \frac{\delta \Gamma_R(t)}{\delta t} = i/nFA \quad (B.18)$$

Considerando la ecuación B.17

$$\Gamma_0(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_0^* , \quad (B.19)$$

de B.16 se tiene

$$\frac{\Gamma_0(t)}{\Gamma_R(t)} = \frac{\beta_0 \Gamma_{0,s} C_0(0, t)}{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0, t)} = \frac{b_0 C_0(0, t)}{b_R C_R(0, t)} , \quad (B.20)$$

con $b_0 = \beta \Gamma_{0,s}$ y $b_R = \beta \Gamma_{R,s}$.

Si la reacción es nernstiana, se tiene que :

$$\frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp [(nF/RT)(E-E^0)] \quad (B.21)$$

y entonces B.20 da:

$$\frac{\Gamma_0(t)}{\Gamma_R(t)} = \left(\frac{b_0}{b_R} \right) * \exp [(nF/RT)(E-E^0)] \quad (B.22)$$

De B.18, B.19 y B.22 con

$$i/nFA = - \frac{\delta \Gamma_0(t)}{\delta t} = \left[\frac{\delta \Gamma_0(t)}{\delta E} \right] v$$

y $E = E_i - vt$.

La ecuación para la curva i - E es obtenida:

$$i = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_0^* (b_0 / b_R) \exp [(nF/RT)(E-E^0)]}{RT \{1 + (b_0 / b_R) \exp [(nF/RT)(E-E^0)]\}^2} \quad (B.23)$$

Nótese la similitud entre esta ecuación y la derivada para una celda de capa fina. Esto se entiende rápidamente, debido a que la especie electroactiva, en ambos casos, se convierte completamente sin limitación por transferencia de masa. En la celda de capa fina, VC_0^* moles de O son electrolizados durante el barrido de potencial, comparados con $A\Gamma_0^*$ moles de O en la superficie del electrodo. De este modo las curvas i - E figura B.6 tienen la misma forma que la figura B.2.

El pico de corriente está dado por

$$i_p = - \frac{n^2 F^2 A \Gamma_0^* \nu}{4RT} , \quad (B.24)$$

y el pico de potencial por

$$E_p = E^0 - (RT/nF) \ln (b_o/b_R) . \quad (B.25)$$

Note que la i_p y la corriente en todas las partes de la curva es proporcional a ν , en contraste con la dependencia con $\nu^{1/2}$ observada para ondas nernstianas de difusión de especies.

La proporcionalidad entre i y ν es la misma que la observada para una corriente capacitiva pura, y este hecho a permitido algunos tratamientos de la adsorción en términos de pseudocapacitancias. El área bajo la onda de reducción, corregida para cualquier corriente residual, representa la carga eléctrica asociada con la reducción de la capa de O adsorbido, esto es, $nFA\Gamma_0^*$. La onda anódica al invertir el barrido es la imagen espejo de la onda catódica, reflejada a través del eje de potencial. Para una reacción nernstiana bajo condiciones de isoterma de Lagmuir $E_p = E_{pc}$.

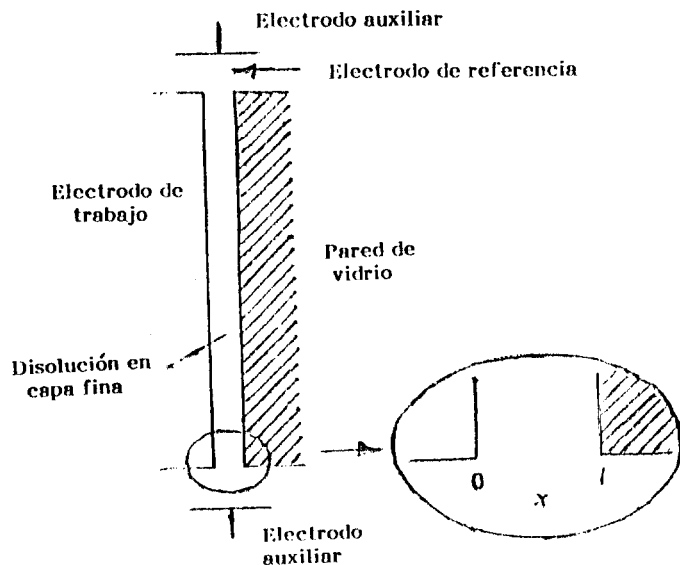


Figura B.1 Esquema del diagrama de una celda de capa fina de un electrodo.

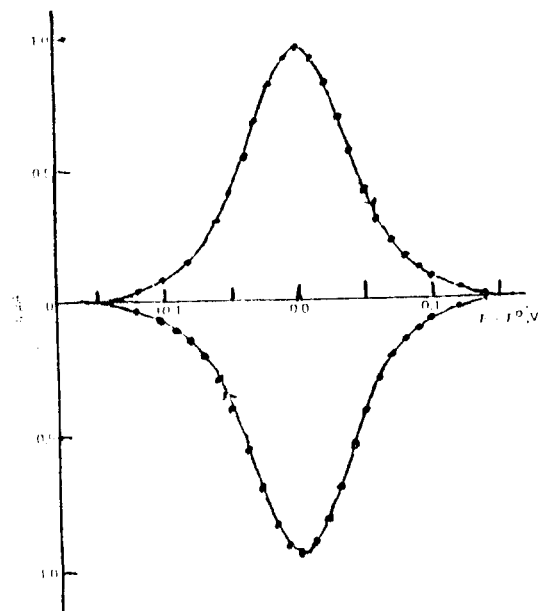


Figura B.2 Curva cíclica corriente-potencial para una reacción del tipo $O + ne = R$. Los valores de los parámetros experimentales considerados para hacer la gráfica fueron: $n=1$, $V=1.0 \mu\text{l}$; $|v| = 1 \text{ mV/s}$; $C_0^O = 1.0 \text{ mM}$; $T=298\text{K}$.

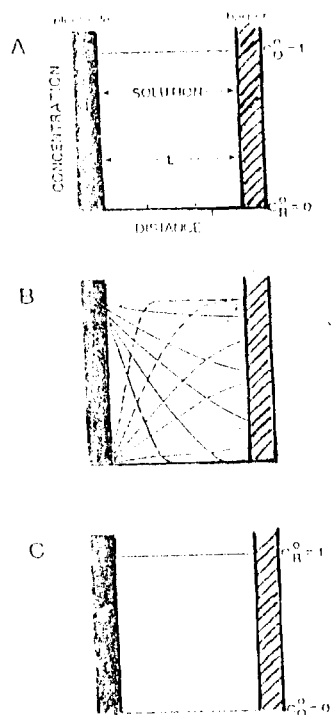


Figura B.3 Respuesta del sistema de capa fina a un pulso de potencial, reducción controlada por la difusión de O a R con $D_O = D_R$. (A) Condición inicial. (B) Perfiles de O (líneas punteadas) y R (líneas continuas), después del pulso de potencial. (C) Condición final.

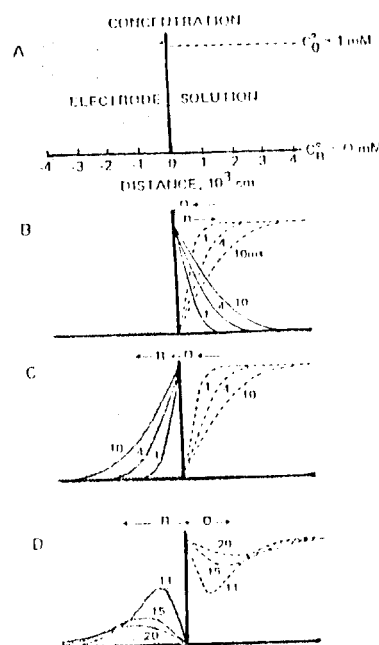


Figura B.4 Perfiles de concentración con la distancia durante la reducción controlada por la difusión de O a R en un electrodo planar. $D_O = D_R$. (A) Condiciones iniciales previas al pulso de potencial. $C_O^0 = 1$, $C_R^0 = 0$. (B) Perfiles para O (líneas punteadas) y R (líneas continuas) en 1, 4 y 10 ms después del pulso de potencial a E_s . R es soluble en el electrodo. (C) Perfiles para O y R en 1, 4 y 10 ms después del pulso de potencial a E_s . R es soluble en el electrodo. (D) El potencial salto de E_s a E_f en $\tau = 10 \text{ ms}$ por lo que la oxidación de R a O es ahora controlada por la difusión. Los perfiles son para 11, 15 y 20 ms después del pulso a E_s .

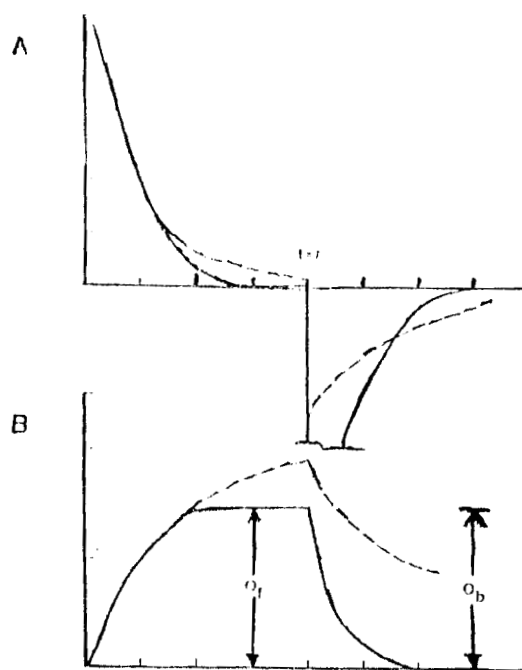


Figura B.5 Respuesta de un sistema electroquímico de capa fina a un potencial aplicado de doble pulso (A) Cronoamperometría. (B) Cronocoulombimetría. La línea punteada, corresponde al mismo experimento para condiciones semi-infinitas.

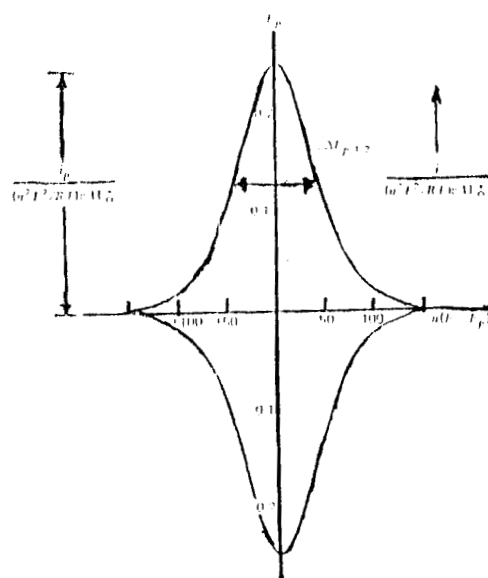


Figura B.6 Curva corriente-potencial obtenida por voltamperometría cíclica para la reducción de una especie O que se adsorbe. La corriente esta dada en forma normalizada y a $T = 25^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Trassatti, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 163 (1972).
2. T. Kuwana and W. French, *Anal. Chem.*, **36**, 241, (1964).
3. R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **30**, 1576 (1958).
4. C. Olson, R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 582 (1960).
5. F.A. Schultz and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 95, (1965).
6. D. Bauer and M.P. Gaillochot, *Electrochim. Acta*, **19**, 597 (1974).
7. R.L. McCreery, R. Dreiling, and R.N. Adams, *Brain. Res.* **73**, 23, (1974).
8. J. Gerlach and E. Küzeci, *Hydrometallurgy*, **11**, 345, (1983).
9. S.V. Prabhu and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **59**, 1074, (1987).
10. M. Lamache, *Electrochim. Acta*, **24**, 79, (1979).
11. S.S. Atuma y J. Lindquist, *Analyst*, **98**, 886, (1973).
12. P. Gaillochot, D. Bauer and M. C. Hennion, *Analisis*, v.3, **9**, 513, (1975).
13. H. Watanabe, I. Motoyama y K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 850 (1966).
14. T. Kuwana and R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **20**, 51, (1959).
15. R. Vallot, L.T. Yu, *Electrochim. Acta*, **25**, 1501, (1980).
16. P.T. Kissinger, W.R. Heineman "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, N.Y. (1985) p. 90.
17. M. Lamache, D. Bauer, *J. Electroanal. Chem.*, **79**, 359 (1977).
18. K.H.Z. Brainina and M.B. Vydrevich, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 1-28 (1981).
19. K. Ravichandran and R.P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 293, (1981).

20. Kh. Z. Brainina y R. P. Lesunova , *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 1302 (1974).
21. Kh. Z. Brainina, V.V. Asphur y R. P. Lesunova , *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 1788 (1974).
22. T.Kuwana, D.E. Bublitz y G. Hoh, *J.Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5811, (1960).
23. P.N. Swan, Ph. D. Dissertation, University of Southhampton, 1980.
24. Fleischmann M., Pons S., Rolison D. Schmidt P. *Ultramicroelectrodes* DatatechScience, Morganton, N.C., July 1987 p.
25. Bard A. *Electroanalytical Chemistry* Vol 15, Marcel Dekker, INC., N.Y. (1989)p.268.
26. A.G. Ewing, M.A. Dayton y R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **53**, 1942, (1981).
27. P.Bindra, A.P. Brown, M. Fleischmann, y D. Pletcher, *J.Electroanal. Chem.* **58**, 31, (1975).
28. P.Bindra, A.P. Brown, M. Fleischmann, y D. Pletcher, *J.Electroanal. Chem.* **58**, 39, (1975).
29. Fleischmann M., Laserre F., Robinson J., Swan D., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 97, (1984).
30. Fleischmann M., Laserre F., Robinson J., Swan D., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 115, (1984).
31. G. Denuault, M. Fleischmann, D. Pletcher y O.R. Tutty, *J. Electroanal. Chem.* ,**280**, 243, (1990).
32. Russell A., Repka K., Dibble J., Ghoroghchian J., smith J., Fleischmann M., Pitt C. H., Pons S., *Anal. Chem.*, **58**, 2961, (1986).
33. Dayton M.A., Ewing G., y Wightman R.M., *Anal. Chem.*, **52**, 2393, (1980).
34. G. Denuault, M. Fleischmann y D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 255, (1990).
35. A.M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 11, (1984).

36. Malgorzata, Ciszowska y Zbigniewstojek, *J. Electroanal. Chem.* , 213, 189, (1986).
37. Howell J.O., Weightman R. M., *J. Phys. Chem.*, 88, 3915, (1984).
38. A.M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, 168, 299 (1984).
39. T.Dibble, S. Bandyopadhyay, J. Ghoroghchian, J. Smith, F. Sarfarazi, M. Fleischmann, S. Pons, *J. Phys. Chem.* ,90 , 5275, (1986).
40. J. Ghoroghchian, F. Sarfarazi, T. Dibble, J. Cassidy, J. Smith, A. Russell, M. Fleischmann, S. Pons, *Anal. Chem.* ,58, 2270 (1986).
41. A.M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* , 180, 257, (1984).
42. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, interscience, N. Y. (1954) p.59.
43. Z.G. Soos y P. J. Lingane, *J. Phys. Chem.* , 68 ,3821 (1964).
44. J.B. Flanagan y L. Marcoux, *J. Phys. Chem.*, 77, 1051, (1973).
45. G.P. Satô, M. Kakihana, H. Ikeuchi y K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* , 108, 381 (1980).
46. G.P. Satô, M. Kakihana, H. Ikeuchi y K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* , 117, 201 (1981).
47. K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem*, 122, 1, (1981).
48. J.Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85, 1096 (1981).
49. K. Aoki y J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem*, 122, 19, (1981).
50. D.Shoup y A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* , 140, 237 (1982).
51. K. Aoki y J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem*, 160, 335, (1984).
52. Z.Galus, J.O. Schenk y R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* , 135, 1, (1982).
53. K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda , y J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* ,171, 219, (1984).