



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS MEDIANTE
MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO (SECM)**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CARLOS ALBERTO CEVALLOS MORILLO



TUTOR: Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO, FACULTAD DE
QUÍMICA

MÉXICO D.F. ENERO 2014

Esta tesis fue revisada, evaluada y aprobada por el siguiente jurado:

DRA. MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ
Presidente del jurado

DRA. MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA
Vocal

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
Vocal

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
Vocal

DRA. LOURDES ISABEL CABRERA LARA
Secretario

“A mi familia: mi madre Martha, Karina, Diego y Cristina; quienes me han apoyado e incentivado desde mi natal Ecuador”.

Agradecimientos

Mi más sincera gratitud y más elevado reconocimiento a:

La Universidad Nacional Autónoma de México- UNAM, por darme la oportunidad de realizar mis estudios en esta, nuestra casa de estudios.

Mi tutor, el Dr. Julio César Aguilar Cordero, por su ayuda, y guía durante el desarrollo del presente trabajo.

La Coordinación del Programa de Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM, por toda su gestión y ayuda.

Los miembros del jurado, los doctores Martha Aguilar Martínez, María Teresa Ramírez Silva, Lourdes Isabel Cabrera, Juan Carlos Alonso Huitrón y Pedro Roquero Tejeda, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca que me fue otorgada para realizar estudios de maestría, becario número 271166 y por el financiamiento del proyecto CB 2009 131676

A la comunidad Ecuatoriana de Químicos residentes en México y amigos, con los que he vivido momentos memorables, gracias por hacer de mi estancia una experiencia muy grata.

Este trabajo fue realizado en el laboratorio 3C del edificio A de la Facultad de Química de la UNAM.

Este trabajo se presentó en los siguientes eventos:

Carlos Alberto Cevallos-Morillo, Julio César Aguilar-Cordero. Estudio de la reducción de hexacianoferrato(III) sobre SAMs del ácido 3-mercaptopropiónico en oro usando microscopía electroquímica de barrido (SECM). XXXXVIII Congreso Mexicano de Química, XXXII Congreso Nacional de Educación Química. 31 de agosto al 4 septiembre de 2013, Guanajuato México.

Carlos Alberto Cevallos-Morillo, Julio César Aguilar-Cordero. Caracterización de SAMs del ácido 3-mercaptopropiónico en oro usando microscopía electroquímica de barrido. Actividad Académica “QuimiUNAM 2013”. 13-15 de noviembre de 2013, México Distrito Federal, México.

Resumen

Desarrollada por A. J. Bard y W. Engstrom a finales de los 80s del siglo XX, la microscopía electroquímica de barrido (SECM), es una técnica analítica de escaneo que usa un ultramicroelectrodo (UME) como sonda. El funcionamiento de esta técnica se basa en registrar los cambios en la corriente faradaica que fluye por el UME, mientras éste se mueve en las cercanías de la superficie en estudio. Usando ese principio, la SECM permite obtener información cuantitativa: en reacciones heterogéneas de transferencia de carga o reacciones que ocurren en la brecha sonda-sustrato, del transporte de especies químicas a través de membranas, de procesos de adsorción-desorción, en procesos de corrosión, sobre la actividad de sistemas biológicos, sobre la transferencia de carga en interfaces líquido-líquido, o sobre la topografía del sustrato, entre otros fenómenos, procesos o propiedades de sistemas interfaciales. Dadas sus características, la SECM es una herramienta ideal para el estudio de interfases modificadas, como las que aparecen en la preparación de monocapas autoensambladas (SAMs).

Las SAMs son arreglos moleculares, organizados en áreas más o menos grandes, formados espontáneamente mediante la adsorción de un compuesto sobre una superficie. Estos arreglos permiten la construcción de estructuras supramoleculares útiles, entre otras cosas, para el estudio fundamental de propiedades interfaciales, como sistemas modelo para entender el comportamiento de membranas biológicas y para diversas aplicaciones prácticas como, por ejemplo, el diseño de sensores electroquímicos y bioelectroquímicos.

En el presente trabajo se utiliza la SECM para caracterizar la reactividad de SAMs del ácido 3-mercaptopropiónico (3MPA), estimando además el valor del pK_a superficial de dichas monocapas mediante la determinación de las constantes de rapidez de transferencia heterogénea de electrones, k^0 , del par $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ en función del valor de pH del medio acuoso de soporte. Para contrastar los resultados obtenidos, se emplearon además otras dos técnicas electroquímicas con los mismos sistemas químicos estudiados: la voltamperometría cíclica (CV) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Así, mediante las tres técnicas usadas se estimaron valores de k^0 del par $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ y del pK_a superficial (igual a 5.4 ± 0.2) para las SAMs preparadas en este estudio.

Abstract

Towards the end of the 80's in the 20th century, A. J. Bard and W. Engstrom developed a novel electrochemical technique now called scanning electrochemical microscopy (SECM). It belongs to the group of scanning probe microscopies, imaging techniques that use scanning physical probes to sense different properties of the specimen or substrate. In SECM, the probe is an ultramicroelectrode (UME) moving close to the substrate while sensing, among other possible variables, the faradaic current produced by oxidation or reduction reactions of electroactive substances that interact with or are released by the substrate. Therefore, SECM is an analytical technique well suited for the study of heterogeneous electron transfer reactions, homogeneous reactions coupled to electron transfer processes, transport phenomena across membranes, liquid-liquid or solid-liquid interfaces, adsorption-desorption reactions, localized corrosion and substrate topographic characterization, among many other different processes and systems, such as self-assembled monolayers.

Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular self-organized entities formed by the spontaneous adsorption of molecules on the surface of a given substrate. These assemblies can be used in the building of supramolecular architectures useful in the study of interfacial properties, of biological membrane model systems and in the design and development of electrochemical and bioelectrochemical sensors.

This work is an account of the research carried out on the use of SECM for the characterization of 3-mercaptopropionic acid (3MPA) SAMs on polycrystalline gold substrates. Values of the heterogeneous electron transfer rate constant, k^0 , of the couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ were obtained for Pt, Au and SAM modified Au electrodes, and were used to make an estimation of the surface pK_a value of the 3MPA SAMs, since in the latter case, k^0 values change with solution pH. In order to compare these results, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used as alternative techniques in the measuring of k^0 values for the same redox couple and SAM modified electrodes. Using these three electrochemical techniques, we found an average value of 5.4 ± 0.2 for the surface pK_a of the SAMs prepared in this work.

Índice de contenidos

Agradecimientos	4
Resumen	6
Abstract.....	7
Índice de contenidos	8
Índice de figuras	11
Símbolos empleados.....	16
Abreviaciones empleadas	18
I. Introducción	19
Reacciones Electroquímicas	19
Cinética electrodródica	20
Microscopía electroquímica de barrido	23
Antecedentes.....	23
Principios básicos	23
Ultramicroelectrodos de disco	25
Modos de funcionamiento del microscopio electroquímico de barrido	28
Retroalimentación (feedback).....	28
Generación-detección (generation-collection)	31
Microfabricación (fabrication)	33
Generación de imágenes (Imaging).....	34
Cálculo de la constante de velocidad de transferencia heterogénea de electrones.....	35
Microscopía Electroquímica de barrido	35
Voltamperometría cíclica	38
Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	41

Monocapas autoensambladas	43
Introducción.....	43
Aplicaciones	44
Titulaciones de SAMs con métodos electroquímicos	44
Determinación experimental de D y $E^{0'}$	46
D con UME.....	46
D con microelectrodos.....	46
Potencial formal estándar $E^{0'}$	46
II. Hipótesis	47
III. Objetivos.....	48
IV. Metodología experimental.....	49
Reactivos e insumos	49
Equipos.....	49
Electrodos	49
Limpieza de la sonda	49
Limpieza de las superficies de Pt	49
Limpieza de superficies de Au	49
Preparación de SAMs	49
Procedimientos	49
Medición con cronoamperometría.....	49
Medición con CV	50
Medición con SECM	50
Medición con EIS	50
V. Resultados y Discusión.....	51
SECM para medir k^0 sobre electrodos de Pt y Au.....	51
Modelo aproximado de Zoski.....	52

Modelo de Mirkin.....	54
Monocapas autoensambladas del ácido 3-mercaptopropiónico	59
Titulación amperométrica de SAMs del 3MPA	60
Microscopía electroquímica de barrido	62
Voltamperometría cíclica	65
Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	69
VI. Conclusiones	76
VII. Referencias Bibliográficas	77

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de una reacción de transferencia electrónica en disolución acuosa. Reacción de reducción del ion $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ para formar $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$. Las líneas representan una superficie metálica, el plano interno de Hemholtz (IHP), el plano externo de Hemholtz (OHP) y el límite de la doble capa eléctrica.....	20
Figura 2. a) Diagrama energía libre vs. coordenada de reacción. La curva con línea sólida es para E^0 , la curva con línea punteada es para E , donde $E > E^0$. Se muestra la variación de las energías de activación para la oxidación y reducción al cambiar el potencial (adaptado de [2]). b) Acercamiento de la zona marcada en a).	21
Figura 3. Esquema de las partes esenciales de un microscopio electroquímico de barrido.	24
Figura 4. Diagrama corriente vs. tiempo para un UME de disco a varios intervalos de tiempo. La corriente se ha expresado como i/i_{ss} , y el tiempo se ha expresado como τ , que es proporcional a t . La línea continua en $i/i_{ss} = 1$ corresponde al estado estacionario y los datos A se han calculado con la ecuación 17. Los valores de B representan los correspondientes a la ecuación de Cottrell, ecuación 46 (adaptado de [2]).	27
Figura 5. Esquema de la evolución del perfil de difusión para un UME tipo disco con el tiempo. a) tiempos cortos; b) tiempos medios; c) tiempos largos (adaptado de [2]).....	27
Figura 6. Esquema de SECM en modo retroalimentación. A distancias grandes la sonda registra $i_T = i_{ss}$; a distancias pequeñas, con un sustrato conductor $i_T > i_{ss}$, mientras que con un sustrato aislante $i_T < i_{ss}$ (adaptado de [12]).....	28
Figura 7. Familia de curvas de aproximación a diferentes valores de Rg : a) 50.9, b) 20.1, c) 10.2, d) 5.09, e) 1.5, f) 10.2, g) 5.09, h) 1.51. Las curvas fueron calculadas usando las ecuaciones 23 y 24 respectivamente.	29
Figura 8. Parámetros experimentales de la SECM. d es la distancia entre la sonda y el sustrato, a el radio del disco electroactivo y rg es el radio del material aislante (adaptado de [12]).....	30
Figura 9. Esquema de un SECM en modo SG/TC, usado para la determinación de la constante de rapidez de reacción química de las especies R/A.	32

Figura 11. Imágenes obtenidas con SECM de un microsensor: a) dos dimensiones b) tres dimensiones (adaptado de [21]).	35
Figura 12. Esquema de la SECM en modo de retroalimentación para la obtención de la constante heterogénea de transferencia electrónica mediante el uso de KAC.	35
Figura 13. Familia de KACs a distintos valores de k^0 y E_s . La línea punteada corresponde a valores de E_s donde la reacción está limitada por difusión (retroalimentación positiva), mientras que la línea discontinua corresponde al caso de la retroalimentación negativa. Los valores de k^0 se muestran en la gráfica señalados con marcadores geométricos. Para realizar la simulación numérica se usó el modelo de Mirkin con los siguientes parámetros: $a = 5 \mu\text{m}$; $R_g = 10$; $D_O = 7 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$; $\alpha = 0.4$; $T = 298.15 \text{ K}$; $C^* = 1 \text{ mM}$ y $E^{0'} = 0.2 \text{ V}$. Valores del sobrepotencial, η , en mV: a) 300, b) 80, c) 40, d) 300, e) 80, f) 40.	37
Figura 14. Familia de KACs a distintos valores de k^0 y E_s , calculadas con el modelo de Zoski.[23] Los valores de k^0 se muestran en la gráfica señalándolos con marcadores geométricos. $\tau = 3 \text{ s}$, $\mu = 3 \mu\text{m s}^{-1}$, η a) 100, b) 50, c) 100, d) 50, e) 50, f) 100, en mV. El resto de los parámetros usados se detallan en la figura 13.	38
Figura 15. (a) Programa de potencial de la CV, diagrama E vs. t . (b) Respuesta típica de un sistema rápido, con $E_{1/2} = E_{p,c} + 0.5\Delta E_p$.	39
Figura 16. Representaciones gráficas correspondientes a las ecuaciones 32 (a) y 33 (b) para el cálculo de k^0 (adaptado de [25]).	40
Figura 17. Diagrama de fasores mostrando la relación entre señales de corriente y voltaje alterno a frecuencia ω (adaptado de [7, 28]).	41
Figura 18. (a) Diagrama de fasores mostrando la relación entre corriente y voltaje, en un circuito RC en serie. (b) Diagrama del vector impedancia derivado del diagrama de fasores.	42
Figura 19. Circuito equivalente de una celda electroquímica. Circuito de Randles (adaptado de [29]).	43
Figura 20. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles.	43

- Figura 21. Familia de KACs a diferentes valores de E_s . La línea continua representa el mejor ajuste según el modelo de Zoski. Se estimó un valor de k^0 de 0.01 cm s^{-1} , empleando disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mM en KCl 0.1 M y un sustrato de Pt. $E^{0'} = 200 \text{ mV}$, $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $R_g = 10$, $D_O = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, $v = 3 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$, $\mu = 2 \text{ s}$, $\alpha = 0.4$, $T = 298.15 \text{ K}$ 53
- Figura 22. Voltamperogramas con electrodos de Pt, $E_{1/2} = 0.200 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. (a) UME tipo disco $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, i_{ss} 1.41 nA, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mM. (b) ME tipo disco de 1 mm radio, mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 2 mM. En ambos casos se usaron KCl 0.1 M como electrolito soporte y una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} 55
- Figura 23. Curvas de aproximación experimentales para un sustrato conductor de platino, \diamond , y para un sustrato aislante de Kel-F, \circ . La línea continua muestra el mejor ajuste obtenido usando las ecuaciones 23 y 24 respectivamente. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5.0 mM en KCl 0.1 M y una sonda de Pt con $a = 5.1 \text{ }\mu\text{m}$ y $R_g \approx 10$. El potencial en la sonda se fijó a un valor de $E_T = 0.600 \text{ V}$ 56
- Figura 24. Familia de KAC a diferentes valores de E_s . Las líneas punteadas muestran el sistema en control difusional, las líneas continuas muestran el mejor ajuste. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de concentración igual a 1 mM en KCl 0.1 M, un sustrato de Pt y una sonda de Pt con $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$ y $R_g \approx 10$. $D_O = 7.2 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$. Se calculó un valor de $k^0 = 0.014 \pm 0.002 \text{ cm s}^{-1}$ 57
- Figura 25. Voltamperograma con electrodo de Au, $E_{1/2} = 0.206 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, pH 6.5, velocidad de barrido 25 mV s^{-1} 58
- Figura 26. Familia de KACs obtenidas a diferentes valores de E_s . Las líneas punteada y discontinua muestran las curvas teóricas de retroalimentación positiva y negativa, respectivamente, mientras que las líneas continuas muestran los mejores ajustes a los datos experimentales. Se emplearon disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, un sustrato de Au y una sonda de Pt ($a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $R_g \approx 10$), así como un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. $T = 298.15 \text{ K}$. De los ajustes realizados se calculó un valor de k^0 promedio igual a $0.015 \pm 0.001 \text{ cm s}^{-1}$ 59
- Figura 27. Esquema de las técnicas electroquímicas usadas para la caracterización de electrodos

de Au modificados con SAMs del 3MPA.	60
Figura 28. Familia de voltamperogramas para disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en medio KCl 0.1 M y buffer de fosfatos 0.05 M, obtenidos a diferentes valores de pH (identificados en la figura) y usando como electrodos de trabajo superficies de Au modificadas con SAMs de 3MPA. Velocidad de barrido 25 mV s^{-1}	61
Figura 29. Titulación amperométrica de SAMs de 3MPA depositadas sobre electrodos de Au usando como mediador al par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. A: mezcla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5 mM. B: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM. En ambos casos se usó como electrolito soporte una mezcla de KCl 0.1M y buffer de fosfatos 50 mM. Se estimó un valor de pK_a superficial de 5.3. $i_{pC}/i_{pC,\text{max}}$ representa el cociente entre la corriente de pico catódica observada a cada valor de pH y la corriente de pico catódica máxima, determinada a los valores de pH más bajos utilizados. La línea punteada muestra los valores de corriente calculados a partir de la ecuación 43.....	62
Figura 30. KACs en función del valor de pH. Las líneas punteadas corresponden al sistema limitado por la transferencia de materia (retroalimentación positiva y negativa). Las líneas continuas muestran los mejores ajustes de regresión no lineal a los datos experimentales. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en un medio de fosfatos (50 mM) y KCl 0.1 M. Los sustratos fueron superficies de Au modificadas con SAMs de 3MPA, polarizadas a $E_S = 0.400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. La sonda fue un UME de Pt con $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$ y $R_g \approx 10$. $E_T = -0.200 \text{ V}$	64
Figura 31. Constantes heterogéneas de transferencia electrónica, k^0 , para el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a distintos valores de pH calculadas con SECM y CV. La línea punteada corresponde a valores teóricos calculados con la ecuación 44. Se estimó un valor de pK_a superficial de 5.0 para las monocapas de 3MPA. Parámetros experimentales descritos en las figuras 30 y 29.....	65
Figura 32. Voltamperogramas simulados con el software CHInstruments, donde se ilustran los cambios sufridos por las curvas debidos a diferencias en los valores del coeficiente de simetría α y de la constante de rapidez de transferencia de electrones, k^0 , de la reacción.	66
Figura 33. a) Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Au modificado con SAM de 3MPA, sumergido en una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M a pH 2.3 (buffer de fosfatos 50 mM), a diferentes velocidades de barrido. De afuera hacia adentro, las velocidades de barrido fueron de 1000, 500, 250, 100, 50 y 25 mV s^{-1} . b) Relación entre la corriente de pico y	

la velocidad de barrido de los voltamperogramas 33a	67
Figura 34. Gráfica de ψ vs $C v^{-1/2}$ elaborada a partir de los valores de la tabla 4 ilustrando el método de Lavagnini para el cálculo de k^0	69
Figura 35. Diagrama de Nyquist para un electrodo de Au modificado con una SAM de 3MPA a varios valores de pH. Se empleó como mediador una mezcla de $Fe(CN_6)^{3-/4-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, y los valores de pH se fijaron usando un buffer de fosfatos 50 mM. Frecuencias entre 0.1 y 10^5 Hz, amplitud de 10 mV, a un potencial de 0.200 V vs. Ag/AgCl.	72
Figura 36. Diagrama de Bode para un electrodo de Au modificado con una SAM de 3MPA a varios valores de pH. Se empleó como mediador una mezcla de $Fe(CN_6)^{3-/4-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, y los valores de pH se fijaron usando un buffer de fosfatos 50 mM. Frecuencias entre 0.1 y 10^5 Hz, amplitud de 10 mV, a un potencial de 0.200 V vs. Ag/AgCl.	72
Figura 37. Circuito equivalente empleado en los ajustes de los datos mostrados en los diagramas de Nyquist y Bode.	73
Figura 38. Titulación impedimétrica de SAMs de 3MPA depositadas sobre electrodos de Au. Se midió el valor de la resistencia a la transferencia de carga a diferentes valores de pH usando como mediador una mezcla de $Fe(CN_6)^{3-/4-}$ 3mM en KCl 0.1M. Para fijar el valor de pH se usó un buffer de fosfatos 50 mM. La línea punteada representa valores teóricos calculados con la ecuación 44. Mediante un ajuste de regresión no lineal de los datos experimentales se estimó un valor de pK_a superficial de 5.8 para la monocapa de 3MPA.....	74

Símbolos empleados

a	radio de un ultramicroelectrodo tipo disco
A	área electroactiva de un electrodo
C_{dl}	capacitancia de la doble capa eléctrica
C_j^*	concentración de la especie j en el seno de la disolución
$C_j^i(x,t)$	concentración de la especie j a la distancia x y en el tiempo t
d	distancia sonda sustrato
D_j	coeficiente de difusión de la especie j
E	potencial de un electrodo
$E^{0'}$	potencial formal
$E_{p,a}$	potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	potencial de pico catódico
$E_{1/2}$	potencial de media onda
E_s	potencial del sustrato en un ensayo de SECM
F	constante de Faraday
f	cociente F/RT
h	constante de Planck
i	corriente
i_a	corriente anódica
i_c	corriente catódica
i_s	corriente del sustrato en un ensayo de SECM
i_{ss}	corriente en el estado estacionario (steady state current)
i_T	corriente que registra la sonda en un ensayo de SECM
$i_{p,a}$	corriente de pico anódico
$i_{p,c}$	corriente de pico catódico
I	corriente normalizada i_T/i_{ss}
I_T^C	corriente normalizada para un sustrato conductor
I_T^{ins}	corriente normalizada para un sustrato aislante
k^0	constante de rapidez de transferencia heterogénea de electrones
k_B	constante de Boltzman

k_f	constante de rapidez aparente de transferencia de electrones para un proceso de reducción
k_b	constante de rapidez aparente de transferencia de electrones de un proceso de oxidación
L	distancia normalizada, d/a
n	número de electrones intercambiados en una reacción
O	especie redox en su forma oxidada
rg	radio del material aislante en el está embebido un disco electroactivo
R	constante universal de los gases
R	especie redox en su forma reducida
R_{ct}	resistencia a la transferencia de carga
R_g	cociente rg/a
R_{Ω}	resistencia de la disolución
T	temperatura absoluta
Z	impedancia
Z_w	impedancia de Warburg
Z'	componente real de la impedancia
Z''	componente imaginaria de la impedancia
α	coeficiente de transferencia (factor de simetría)
ΔE_p	diferencia de potenciales de pico en ensayos de CV
ΔG^\ddagger	energía libre de Gibbs del estado de transición
κ	constante de rapidez aparente de transferencia heterogénea de electrones adimensional ($k_b a/D$)
v	velocidad de barrido en ensayos de CV
ω	frecuencia angular, 2π veces la frecuencia en Hz en ensayos de EIS

Abreviaturas empleadas

CV	voltamperometría cíclica
CPE	elemento de fase constante
EIS	espectroscopía de impedancia electroquímica
KAC	curva de aproximación cinética
ME	microelectrodo
SAM	monocapa autoensamblada
SECM	microscopía electroquímica de barrido
UME	ultramicroelectrodo
3MPA	ácido 3-mercaptopropiónico

I. Introducción

Reacciones Electroquímicas

Las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga en la interfaz entre un conductor iónico y uno electrónico. Estas reacciones son ejemplos de una clase general de reacciones llamadas heterogéneas. La cinética de estas reacciones heterogéneas de intercambio de electrones está determinada por una secuencia de pasos que involucran el transporte de materia a través de la disolución, así como la transferencia de carga o electrones en la interfase. Por ejemplo, consideremos la siguiente reacción electroquímica representada de manera general por la subsiguiente ecuación, donde O representa la especie oxidada y R la especie reducida



En tal reacción ocurren al menos cinco pasos individuales para la conversión de O en R: [1]

- a. Transporte de O desde el seno de la disolución a la interfase
- b. Adsorción de O sobre la superficie
- c. Transferencia de carga desde el electrodo para formar R
- d. Desorción de R de la superficie
- e. Transporte de R desde la superficie hacia el seno de la disolución

La figura 1 presenta en un esquema a los 5 pasos secuenciales mencionados anteriormente, que, evidentemente, no incluyen la posibilidad de que ocurran reacciones químicas homogéneas acopladas en la vecindad del electrodo. Los pasos b, c y d son comúnmente referidos como *procesos de activación*, mientras que los pasos a y e son conocidos como *procesos de transporte de materia*. Dado que estos procesos ocurren secuencialmente, entonces la rapidez de la reacción global está determinada por la del paso más lento en la secuencia. Cuando se obtiene una *corriente de estado estacionario*, la rapidez de todos los pasos implicados en el desarrollo de la reacción global es la misma.

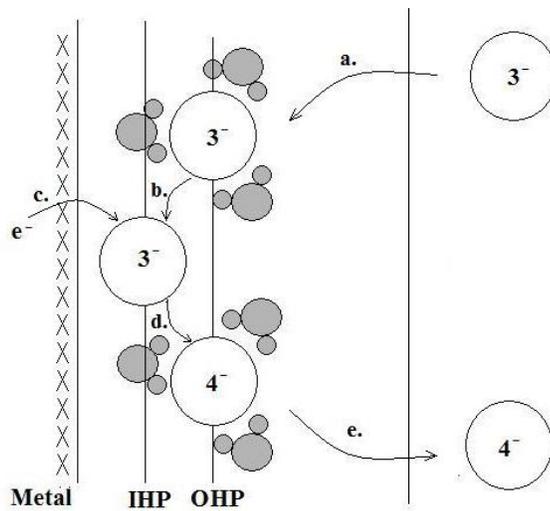


Figura 1. Esquema de una reacción de transferencia electrónica en disolución acuosa. Reacción de reducción del ion $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ para formar $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$. Las líneas representan una superficie metálica, el plano interno de Hemholtz (IHP), el plano externo de Hemholtz (OHP) y el límite de la doble capa eléctrica.

Cinética electrodródica

De manera general se conoce que una reacción electroquímica posee trayectoria directa (forward) e inversa (backward). Así, por ejemplo, en las reacciones irreversibles una de estas trayectorias posee un valor de constante de rapidez que tiende a cero. Las reacciones electroquímicas se pueden describir como se muestra a continuación:



En el equilibrio representado por la ecuación 2, la reacción directa es una reducción. La rapidez de dicha reacción (v_f) es proporcional a la corriente catódica (o de reducción), así como a la concentración de la especie O en la superficie del electrodo, a la que denotaremos como $C_O(0,t)$. La ecuación 3 muestra la dependencia de la rapidez con las otras variables antes referidas. El mismo razonamiento se puede usar para la reacción inversa que es una oxidación.

$$v_f = -\frac{i_c}{nFA} = k_f C_O(0,t); \quad v_b = \frac{i_a}{nFA} = k_b C_R(0,t) \quad (3)$$

En la última relación, i_a e i_c son las corrientes anódica y catódica, respectivamente; k_f y k_b son las constantes aparentes de rapidez directa e inversa, n el número de electrones intercambiados, A es el área del electrodo y F es la constante de Faraday. La corriente total se obtiene como la suma de

las contribuciones anódica y catódica¹:

$$i = i_a - i_c = nFA[k_b C_R(0, t) - k_f C_O(0, t)] \quad (4)$$

en donde se consideran las concentraciones superficiales, debido a que cuando ocurre la reacción electroquímica pueden diferir de las concentraciones en el seno de la disolución. En estas reacciones heterogéneas el comportamiento cinético se ve fuertemente influenciado por la diferencia de potencial interfacial. Para reacciones de oxidación-reducción, la dependencia de las constantes aparentes de rapidez con el potencial está dada por las siguientes expresiones:

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad (5)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^0)} \quad (6)$$

donde f corresponde al cociente F/RT , R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, k^0 es la constante de rapidez estándar de transferencia heterogénea de electrones y α es el *coeficiente de transferencia*, llamado también *factor de simetría*. Estos resultados e inferencias derivan de lo que es conocido generalmente como la formulación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica.[2]

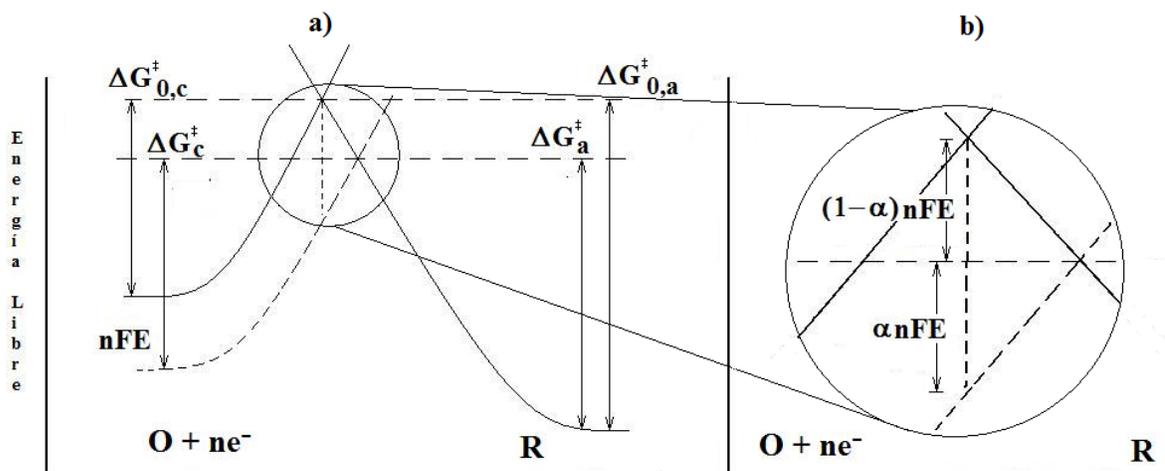


Figura 2. a) Diagrama energía libre vs. coordenada de reacción. La curva con línea sólida es para E^0 , la curva con línea punteada es para E , donde $E > E^0$. Se muestra la variación de las energías de activación para la oxidación y reducción al cambiar el potencial (adaptado de [2]). b) Acercamiento de la zona marcada en a).

¹ En el presente trabajo se usará la convención de la IUPAC para el signo de las corrientes. La corriente debida a un proceso de oxidación tendrá un signo positivo, mientras la corriente de un proceso de reducción tendrá signo negativo.

La teoría del complejo activado, o del estado de transición, propone que una constante de rapidez puede escribirse según la siguiente expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{(-\Delta G^\ddagger/RT)} \quad (7)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, κ el coeficiente de transmisión y ΔG^\ddagger es la energía libre de Gibbs del estado de transición.[2] De ese modo las constantes aparentes de rapidez se pueden escribir como se muestra a continuación:

$$k_f = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{(-\Delta G_c^\ddagger/RT)} \quad (8)$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{(-\Delta G_a^\ddagger/RT)} \quad (9)$$

En la figura 2a se aprecia cómo las barreras de energía $\Delta G_{0,c}^\ddagger$ y $\Delta G_{0,a}^\ddagger$, correspondientes a un valor de potencial $E^{0'}$ que por conveniencia para la deducción tendrá un valor de 0, se transforman en las barreras ΔG_c^\ddagger y ΔG_a^\ddagger al modificar el potencial del electrodo de $E^{0'}$ a otro valor $E > E^{0'}$. Entonces la energía de los electrones disminuye en un factor de nFE . En consecuencia, la posición de la curva de energía libre de Gibbs correspondiente cambia, por lo que la barrera para la reducción ΔG_c^\ddagger es mayor que $\Delta G_{0,c}^\ddagger$ en una fracción α del cambio total de energía (que es igual a $-nFE$). Para el nuevo potencial E , se puede definir la energía libre de Gibbs de activación como se muestra a continuación:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0,c}^\ddagger + \alpha nFE \quad (10)$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0,a}^\ddagger - (1 - \alpha)nFE \quad (11)$$

Se pueden remplazar las ecuaciones 10 y 11 en 8 y 9 para obtener una expresión que relacione a las constantes de rapidez con el potencial aplicado:

$$k_f = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{(-\Delta G_{0,c}^\ddagger/RT)} e^{(-\alpha nFE/RT)} \quad (12)$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} \kappa e^{(-\Delta G_{o,a}^\ddagger / RT)} e^{((1-\alpha)nFE/RT)} \quad (13)$$

En las ecuaciones 12 y 13 se pueden agrupar los términos que son independientes del potencial en una constante k^0 , dando paso a las ecuaciones 5 y 6.

Microscopía electroquímica de barrido

Antecedentes

A inicios de los ochenta, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer desarrollaron una nueva técnica analítica para estudios de superficies llamada microscopía de efecto túnel (scanning tunnelling microscopy, STM por sus siglas en inglés).[3] Como resultado, en 1986 ganaron el premio Nobel de Física e iniciaron el desarrollo de nuevas técnicas para caracterización de superficies denominadas microscopías por sonda. Dichas técnicas se basan en el traslado en tres dimensiones de una sonda miniatura sobre una superficie objetivo usando un dispositivo de posicionamiento de alta resolución. Los datos recolectados por la sonda son almacenados en un computador donde un programa adecuado los convierte en imágenes. Entre las ventajas de las microscopías por sonda están la alta resolución que se consigue y el hecho de que la superficie objetivo no necesita estar al vacío, por lo que se pueden estudiar estructuras en condiciones ambientales.[4, 5]

La versión electroquímica de la microscopía por sonda nace al usar como sonda un electrodo de tamaño micrométrico generalmente llamado ultramicroelectrodo (UME). Tal técnica se conoce como microscopía electroquímica de barrido (scanning electrochemical microscopy, SECM por sus siglas en inglés, abreviatura que se usará en este documento para señalar indistintamente a la técnica o al instrumento en sí). Los pioneros en desarrollar esta técnica fueron A. J. Bard y W. Engstrom a finales de los años ochenta.[4] Mientras que Engstrom y sus colaboradores trabajaban en el trazado de perfiles de concentración,[6] Bard y sus colaboradores estudiaban las interacciones entre el UME llamado sonda (*tip*) y la superficie objetivo llamada sustrato.[7]

Principios básicos

La SECM es una técnica electroquímica en la que mediante un bipotenciostato se controla el potencial de un UME cuya dimensión crítica es del orden de decenas de micras o menor, y el de un sustrato que puede ser conductor, semiconductor o aislante,[7] mientras ambos están inmersos en una disolución que contiene especies con características redox.

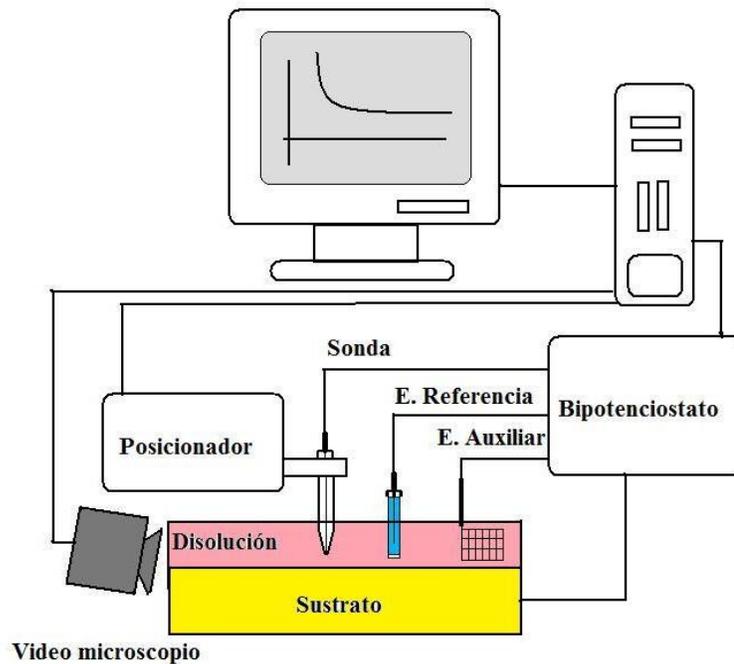


Figura 3. Esquema de las partes esenciales de un microscopio electroquímico de barrido.

La sonda y el sustrato forman parte de una celda electroquímica que contiene un electrodo de referencia y uno auxiliar, tal como se muestra en la Figura 3. Un microscopio electroquímico está constituido básicamente por los siguientes componentes: motores mecánicos o piezoeléctricos que permiten el movimiento ortogonal de la sonda en tres dimensiones (x , y , z); un bipotenciostato que sirve no sólo para controlar el potencial de la sonda y del sustrato, sino para amplificar y traducir las señales adquiridas; un computador cargado con software adecuado tanto para controlar el posicionador como para generar, almacenar y presentar las señales provenientes del bipotenciostato, y, finalmente, por el conjunto de celdas electroquímicas adecuadas para cada modo de operación del SECM. En ocasiones se añade un video microscopio que estrictamente hablando no forma parte del SECM, pero que a menudo se usa para la visualización continua de la sonda.

Entre las principales aplicaciones de SECM tenemos: la caracterización topográfica de superficies, la caracterización de la forma de un UME, la medida de constantes cinéticas heterogéneas u homogéneas, el estudio de la transferencia iónica o electrónica entre interfaces líquido-líquido, la caracterización de sistemas biológicos, la caracterización de membranas y películas delgadas, la identificación de reacciones de superficie en conductores o semiconductores, y ensayos electroquímicos en volúmenes muy pequeños de disolución.

Existen varios modos de empleo de la SECM, dependiendo de cómo se mueve la sonda y de

cómo se polaricen la sonda o el sustrato. Así tenemos el modo de retroalimentación (feedback), el de generación-detección (generation-collection), los métodos transitorios (transient methods) y la microfabricación (fabrication), entre otros.

Ultramicroelectrodos de disco

Es importante conocer el comportamiento de los UME, ya que en SECM se los usa como sondas. Se define operacionalmente un UME como un electrodo que tiene al menos una dimensión crítica (largo, ancho, profundidad) menor a 25 μm . [2] Por ejemplo, en un UME de disco la dimensión crítica es el radio del conductor electrónico (a), y si consideramos un UME con un radio de 1 μm entonces se tendrá un área de $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, que es seis órdenes de magnitud más pequeña que el área geométrica de un microelectrodo (ME) con un radio de 0.5 mm. Esto implica que la corriente que se registra o fluye por un UME es del orden de nA, pA o incluso fA.

El caso práctico más importante de UME es el de disco, debido a su relativa facilidad de construcción. Sin embargo, describir su comportamiento es complicado teóricamente dado que el transporte de materia por difusión ocurre en dos dimensiones, radial con respecto del eje de simetría y normal al plano del electrodo. Una consecuencia de esta geometría implica que la densidad de corriente sobre el área del disco sea dispar.

Uno de los pioneros en predecir teóricamente el comportamiento de los UME fue Saito, [8] quien en 1968 publicó una ecuación que describe la corriente en estado estacionario para tales electrodos ecuación 18. Kakihana y colaboradores calcularon un perfil de difusión expresado como corriente en función del tiempo, obtenido vía simulación digital. [9] Estos investigadores publicaron una ecuación que describe la corriente en un dominio del tiempo corto. Aoki y Osteryoung abordaron el problema de obtener ecuaciones que describan la relación corriente-tiempo para un salto de potencial y en condiciones de control por transporte de materia, mediante funciones de un parámetro adimensional, τ , que tiene un valor igual a $4Dt/a^2$, según la siguiente ecuación: [10]

$$i = \frac{4nFADC^*}{\pi a} f(\tau) \quad (14)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie redox y t representa al tiempo del experimento. De ese modo, para un sistema dado τ es proporcional al tiempo, i es la corriente, n

el número de electrones intercambiados, A el área electroactiva del UME y C^* la concentración de la especie redox en el seno de la disolución.

La función $f(\tau)$ se presenta como un par de series aplicables a diferentes dominios de τ . Para tiempos cortos, cuando $\tau < 1$ tenemos que:

$$f(\tau) = 0.88623\tau^{-1/2} + 0.78540 + 0.09400\tau^{1/2} \quad (15)$$

mientras que a tiempos largos, cuando $\tau > 1$, se cumple que:

$$f(\tau) = 1 + 0.71835\tau^{-1/2} + 0.05626\tau^{-3/2} - 0.00646\tau^{-5/2} \quad (16)$$

Shoup y Szabo, basándose en el trabajo de varios autores, proponen la siguiente ecuación empírica para la relación i vs. t de un UME de disco, que abarca un amplio rango de τ con una precisión del 0.6% en todos los puntos:[11]

$$f(\tau) = 0.7854 + 0.8862\tau^{-1/2} + 0.2146 \exp(-0.7823\tau^{-1/2}) \quad (17)$$

Imaginemos un ensayo donde polarizamos un UME y observamos la corriente y la capa de difusión en tres intervalos subsecuentes de tiempo, tal y como se muestra en las figuras 4 y 5.[2] Si observamos el ensayo en un intervalo de tiempo corto -figuras 4a), 5a)-, tal que la capa de difusión permanece delgada en comparación con a , la difusión radial no se manifiesta apreciablemente, y la difusión tiene el mismo carácter semi-infinito lineal dado por la ecuación de Cottrell. Si el experimento continúa en un intervalo de tiempo intermedio -figura 4b), 5b)-, donde el grosor de la capa es comparable a a , entonces la difusión radial llega a ser importante. Finalmente, a intervalos de tiempo largos -véase la figura 4c), 5c)-, cuando la capa de difusión crece a un tamaño mucho más grande que a , entonces la difusión se asemeja al caso hemisférico y la corriente tiende a la del estado estacionario (steady state), i_{ss} . El estado estacionario puede ser visto como un caso límite de las ecuaciones 16 y 17, donde τ llega a ser muy grande. Esta corriente en estado estacionario está dada por la ecuación 18.

$$i_{ss} = \frac{4nAFDC^*}{\pi a} = 4nFDaC^* \quad (18)$$

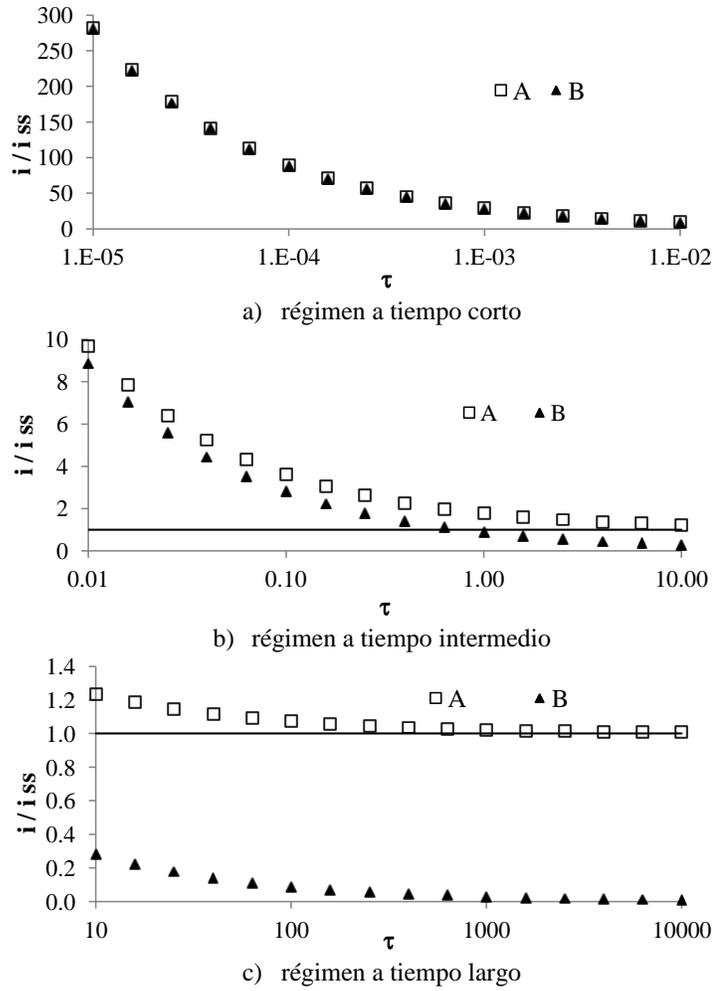


Figura 4. Diagrama corriente vs. tiempo para un UME de disco a varios intervalos de tiempo. La corriente se ha expresado como i/i_{ss} , y el tiempo se ha expresado como τ , que es proporcional a t . La línea continua en $i/i_{ss} = 1$ corresponde al estado estacionario y los datos A se han calculado con la ecuación 17. Los valores de B representan los correspondientes a la ecuación de Cottrell, ecuación 46 (adaptado de [2]).

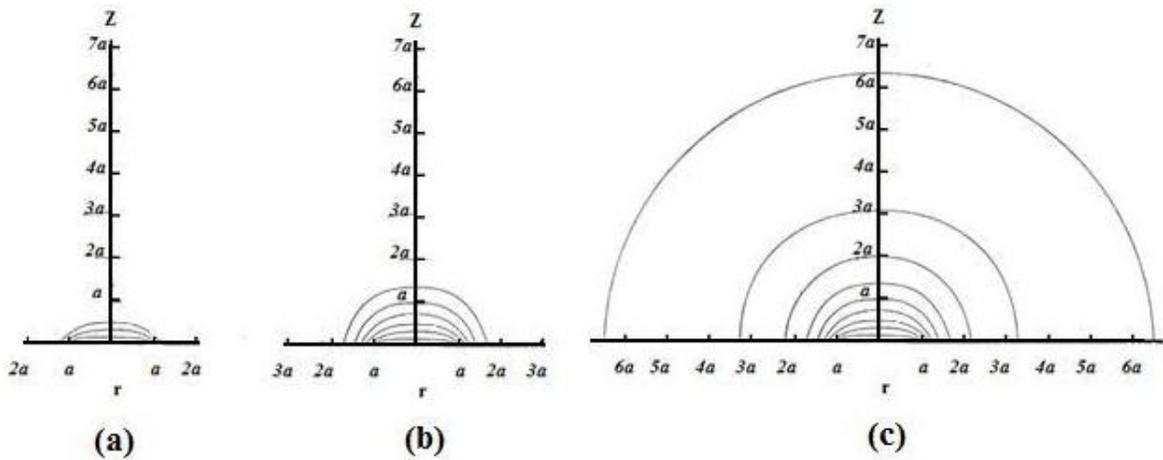


Figura 5. Esquema de la evolución del perfil de difusión para un UME tipo disco con el tiempo. a) tiempos cortos; b) tiempos medios; c) tiempos largos (adaptado de [8]).

Modos de funcionamiento del microscopio electroquímico de barrido

Retroalimentación (feedback)

El modo de retroalimentación (*feedback*) es uno de los modos de trabajo de la SECM. Permite obtener información topográfica del sustrato,[12] así como realizar curvas corriente vs. distancia llamadas *curvas de aproximación*. En este modo la sonda se acerca perpendicularmente hacia el sustrato. El funcionamiento de la retroalimentación se encuentra esquematizado en la figura 6.[12] En el ejemplo, la especie R con coeficiente de difusión D_R y concentración C_R^* se encuentra en disolución. Para todos los casos se ha fijado el potencial de la sonda de forma tal que la reacción está limitada por difusión, según las siguientes ecuaciones:



Cuando la distancia entre la sonda y el sustrato es grande (3 veces el radio de la sonda o más), la corriente que una sonda tipo disco registra es la del estado estacionario, $i_{ss} = 4nFADC^*$, [13].

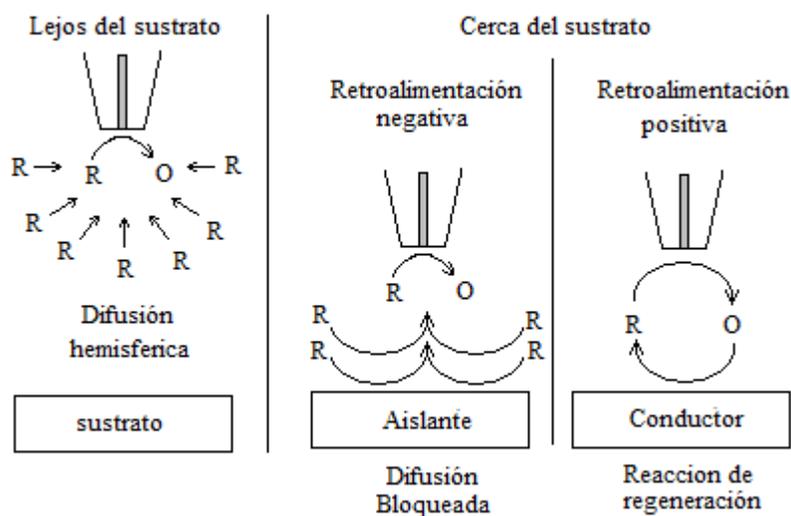


Figura 6. Esquema de SECM en modo retroalimentación. A distancias grandes la sonda registra $i_T = i_{ss}$; a distancias pequeñas, con un sustrato conductor $i_T > i_{ss}$, mientras que con un sustrato aislante $i_T < i_{ss}$ (adaptado de [12]).

En el caso de un sustrato conductor, cuando la distancia sonda-sustrato, d , es pequeña, y el potencial del sustrato (E_s) es suficiente como para que se lleve a cabo la reducción, la sonda

registra una corriente i_T varias veces más grande que la i_{ss} debido a que el sustrato regenera la especie oxidada en la sonda, aumentando exponencialmente la cantidad de R disponible para la sonda. A tal comportamiento se le denomina *retroalimentación positiva* (positive feedback).[14] En cambio cuando el sustrato es aislante, a medida que disminuye la distancia sonda-sustrato, la corriente que se registra es mucho menor que i_{ss} , debido a que el material aislante que recubre la sonda y el sustrato impiden la difusión de R hacia la sonda disminuyendo la concentración de R en la brecha sonda-sustrato. Dicho fenómeno se denomina *retroalimentación negativa* (negative feedback).[14]

Varios investigadores han reportado ecuaciones explícitas para describir la forma de las curvas de aproximación. En la figura 7 se aprecian algunos ejemplos de dichas curvas.[15, 16] Típicamente se presentan mostrando a la corriente normalizada ($I = i_T/i_{ss}$) como una función de la distancia normalizada ($L = d/a$) para un valor de Rg (rg/a) dado. De manera general se conoce que la geometría (cónica, cilíndrica, hemisférica) de sonda y el tamaño del aislante (rg) en el que se encuentra embebido el elemento electroactivo determinan la forma de la curva de aproximación, de ahí que se puede usar curvas de aproximación para caracterizar la morfología de UMEs.

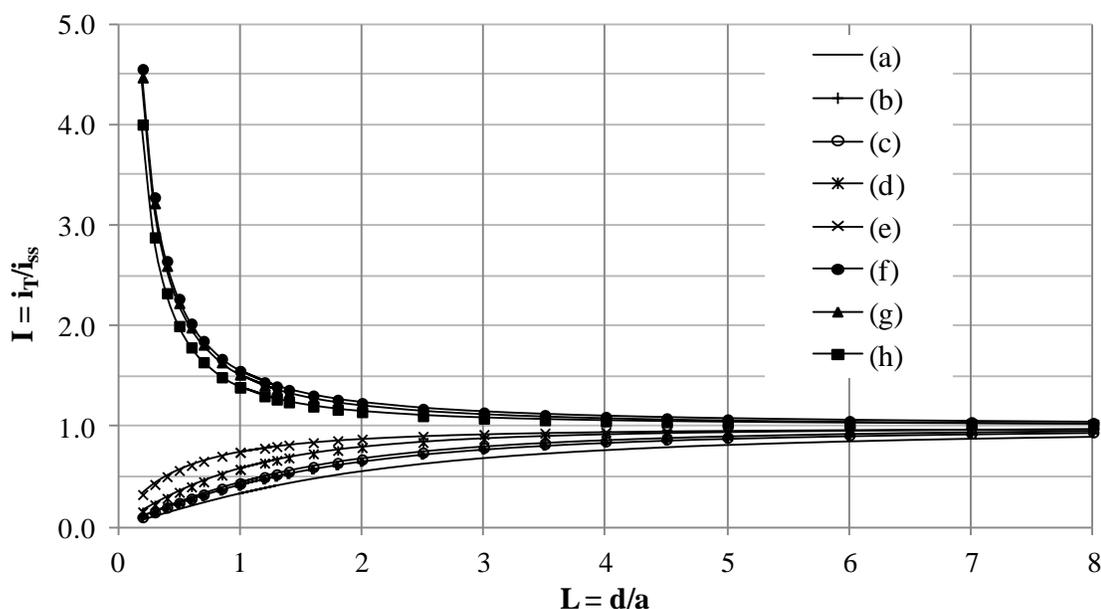


Figura 7. Familia de curvas de aproximación a diferentes valores de Rg: a) 50.9, b) 20.1, c) 10.2, d) 5.09, e) 1.5, f) 10.2, g) 5.09, h) 1.51. Las curvas fueron calculadas usando las ecuaciones 23 y 24 respectivamente.

La corriente I se obtiene al dividir la corriente observada entre la corriente de estado estacionario, i_{ss} , y la distancia L resulta de la división de la distancia entre la sonda y el sustrato entre el radio

del disco electroactivo de la sonda, a , según las ecuaciones presentadas a continuación:

$$I = \frac{i_T}{i_{ss}} \quad (21)$$

$$L = \frac{d}{a} = \frac{(d_i - d_f)}{a} \quad (22)$$

donde i_T es la corriente registrada durante determinado experimento, d_i es la distancia inicial a la que se posiciona la sonda, d_f es la distancia a la que se encuentra el sustrato, d es la distancia que avanza la sonda. Un parámetro importante de la sonda es el radio del disco aislante (Rg), definido como el cociente entre rg y a . La figura 8 ilustra esquemáticamente dichos parámetros.

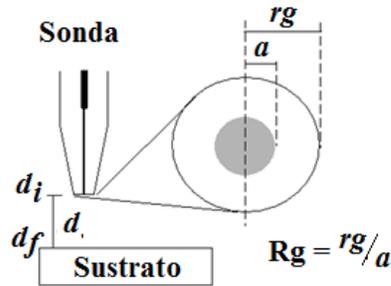


Figura 8. Parámetros experimentales de la SECM. d es la distancia entre la sonda y el sustrato, a el radio del disco electroactivo y rg es el radio del material aislante (adaptado de [12]).

Amphlett y Denualt,[15] mediante el uso de métodos numéricos para resolver las ecuaciones de difusión según las leyes de Fick, generaron relaciones explícitas que describen las curvas de aproximación, como se muestra en las siguientes ecuaciones analíticas:

$$I_T^C = A + \frac{B}{L} + C \exp D/L \quad (23)$$

$$I_T^{ins} = \frac{1}{\left[A + \frac{B}{L} + C \exp D/L \right]} \quad (24)$$

donde A , B , C y D son coeficientes numéricos constantes para un valor de Rg dado, usando un UME de disco. Los valores de dichas constantes para algunos casos se reportan en la tabla 1. I_T^C y I_T^{ins} son las corrientes normalizadas de las curvas de aproximación para un sustrato conductor y un sustrato aislante, respectivamente.

Tabla 1. Valores de las constantes para describir curvas de aproximación. Adaptado de [15].

Rg	A	B	C	D	% error	L*
retroalimentación negativa						
1002	0.13219	3.37167	0.8218	-2.34719	< 1	0.3-20
100	0.27997	3.05419	0.68612	-2.7596	< 1	0.4-20
50.9	0.30512	2.6208	0.66724	-2.6698	< 1	0.4-20
20.1	0.35541	2.0259	0.62832	-2.55622	< 1	0.4-20
15.2	0.37377	1.85113	0.61385	-2.49554	< 1	0.4-20
10.2	0.40472	1.60185	0.58819	-2.37294	< 1	0.4-20
8.13	0.42676	1.46081	0.56874	-2.28548	< 1	0.4-20
5.09	0.48678	1.17706	0.51241	-2.07873	< 1	0.2-20
3.04	0.60478	0.86083	0.39569	-1.89455	< 0.2	0.2-20
2.03	0.76179	0.60983	0.23866	-2.03267	< 0.15	0.2-20
1.51	0.90404	0.42761	0.09743	-3.23064	< 0.7	0.2-20
1.11	-1.46539	0.27293	2.45648	9.0×10^{-7}	< 1	2-20
10	0.292	1.151	0.6553	-2.4035	< 1.2	0.05-20
retroalimentación positiva						
1002	0.7314	0.77957	0.26298	-1.29077	< 0.2	0.1-200
10.2	0.72627	0.76651	0.26015	-1.41332	< 0.3	0.1-200
5.1	0.72035	0.75128	0.26651	-1.62091	< 0.5	0.1-20
1.51	0.63349	0.67476	0.36509	-1.42897	< 0.2	0.1-200
10	0.68	0.78377	0.3315	-1.0672	< 0.7	0.05-20

* Rango de validez de L

Generación-detección (generation-collection)

En el modo de generación-detección (G/C), tanto la sonda como el sustrato pueden ser usados como electrodos de trabajo, uno de ellos genera una especie que posteriormente es detectada en el otro electrodo. Existen dos distintos modos de G/C: el modo generación en el sustrato/detección en la sonda (SG/TC) y el modo generación en sonda/detección en el sustrato (TG/SC).[17]

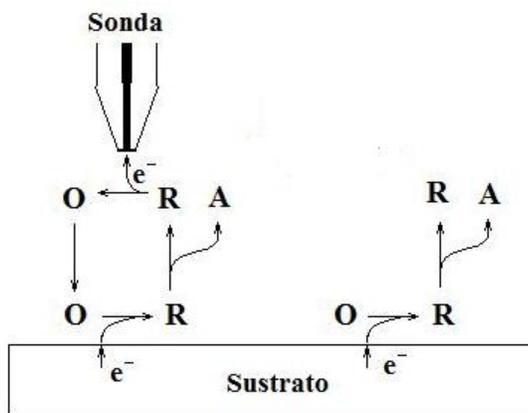
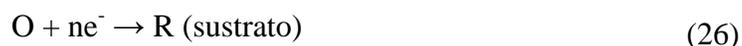


Figura 9. Esquema de un SECM en modo SG/TC, usado para la determinación de la constante de rapidez de reacción química de las especies R/A.

Por ejemplo, supongamos un ensayo en donde tenemos solamente O en disolución originalmente, y en el cual se sitúa la sonda sobre el sustrato a una distancia menor a 2 veces el radio del UME ($d \leq 2a$), con la sonda y el sustrato polarizados a valores de potencial tales que las reacciones que ocurren en los dos electrodos están limitadas por el transporte de materia (difusión) según las siguientes ecuaciones:



La figura 9 muestra cómo la especie R, que es electrogenerada en el sustrato, llega a la punta, donde es detectada. Si la especie R -electrogenerada a partir de O- es estable, entonces el cociente entre la corriente del sustrato y la corriente de la punta (i_s/i_T) es prácticamente 1. En cambio, si la especie R reacciona mientras difunde hacia la punta, según la ecuación 27, entonces el cociente i_s/i_T se torna más pequeño que dicho valor límite.[18] Evidentemente, este comportamiento depende de la distancia sonda-sustrato, y variando ésta se pueden determinar constantes homogéneas de rapidez de reacción de intermediarios con tiempos de vida media relativamente cortos mientras el sistema se encuentra en estado estacionario.

Si se mide la corriente de la sonda i_T como una función del tiempo que dura el ensayo (modo transitorio), en un arreglo experimental como el descrito en el inciso anterior es posible determinar el coeficiente de difusión de las especies redox, así como parámetros de cinética homogénea.

Microfabricación (fabrication)

El deseo de construir dispositivos cada más vez más pequeños y eficientes requiere por ejemplo de circuitos integrados cuyos patrones sean del orden de decenas de micrómetros. Este hecho ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas para la producción de patrones con alta resolución, tales como la microlitografía de rayos X o de electrones. De forma similar, la SECM puede emplearse como una herramienta para creación de patrones de tamaño micrométrico. Para ello existen dos modos: el directo y el de retroalimentación. En el primero se graban o se depositan metales directamente sobre superficies metálicas o semiconductoras, mientras que en el segundo modo, el proceso de grabado o depósito se lleva a cabo usando un mediador.[19]

El modo directo fue desarrollado por Bard y colaboradores en los inicios de la SECM.[18] Este método se basa en mover la sonda sobre un sustrato conductor de modo que en la sonda se lleva a cabo un proceso de reducción. Consecuentemente en el sustrato, que sirve además como electrodo auxiliar, se efectúa una reacción de oxidación. Este método se usó para depositar metales sobre una superficie recubierta con un polímero conductor que contiene iones metálicos. La aplicación de un potencial negativo en la sonda causa la reducción directa del ion metálico en el polímero, y el grabado de la superficie metálica del sustrato. En la figura 10a) se ilustra este fenómeno.

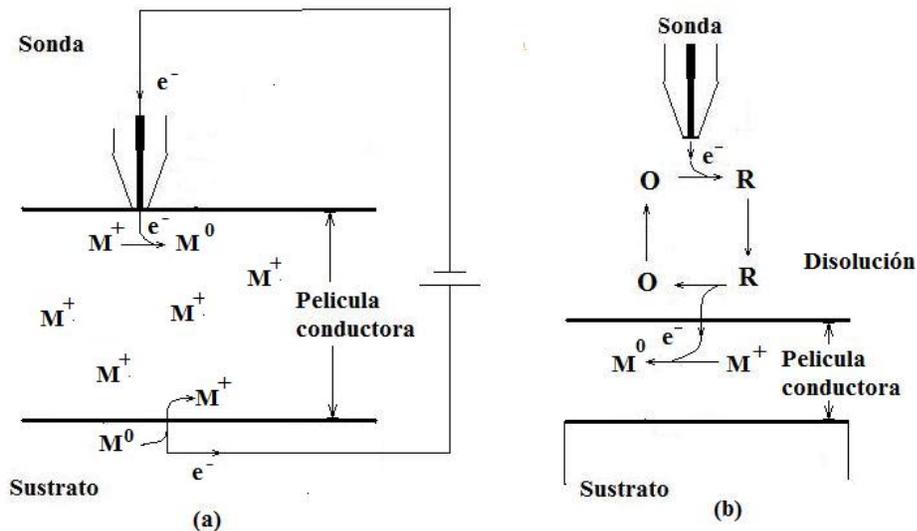


Figura 10. Esquemas del SECM en modo de microfabricado. a) Modo directo (adaptado de [20]). (b) Modo por retroalimentación (adaptado de [19]).

En el modo de retroalimentación se emplea un par redox en disolución que sirve como mediador. En la figura 10b) se muestra esquematizado dicho modo. En el ejemplo, la especie O está en la

disolución. En la punta se electrogenera la especie R, que subsecuentemente reacciona en la superficie del sustrato que está recubierta con una película conductora que contiene iones metálicos. Los iones de la película conductora se reducen a partir de la especie R produciendo el depósito. La ventaja del modo por retroalimentación radica en que el sustrato puede ser no conductor.

Generación de imágenes (Imaging)

De manera general la formación de imágenes con SECM se realiza mediante el traslado de la sonda sobre una superficie en el plano x-y, mientras que el valor de z se mantiene constante respecto del lugar donde se inicia el movimiento de la sonda. La sonda, el sustrato, un electrodo auxiliar y uno de referencia se encuentran en contacto directo con una disolución que contiene un mediador redox. Vamos a suponer un ensayo de SECM donde se tiene O en disolución. En la punta o sonda se fija un valor de potencial tal que la reacción de reducción de O esté limitada por difusión. Tras un tiempo suficiente, la sonda registrará el valor de la corriente en estado estacionario, i_{ss} . Pasado ese tiempo se inicia el barrido de la sonda. Si el sustrato presenta irregularidades superficiales que cambien el valor de la distancia sonda-sustrato (d) o zonas con distinta reactividad, entonces la sonda registrará una corriente diferente a i_{ss} , según los fenómenos de retroalimentación positiva y negativa. De acuerdo con el comportamiento explicado se tendrá entonces un conjunto de valores de corriente que individualmente corresponden a un área muy pequeña del sustrato. El adecuado tratamiento de tales datos permite crear imágenes en dos o tres dimensiones (ver figura 11) que muestran la topografía o la reactividad de la superficie en estudio. La resolución de la imagen dependerá principalmente de parámetros de la sonda como los valores de a y R_g , de la velocidad de traslado de la misma, así como del valor del coeficiente de difusión del mediador redox empleado.

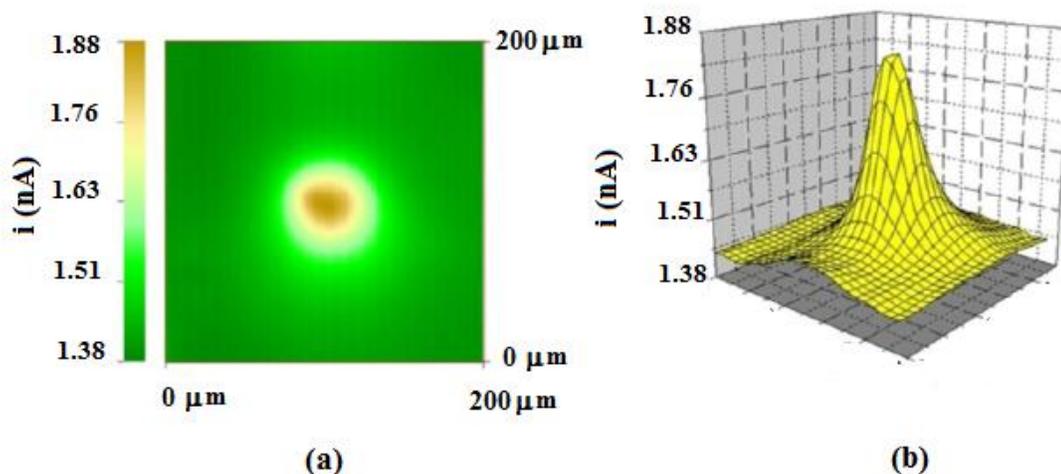


Figura 11. Imágenes obtenidas con SECM de un microsensor: a) dos dimensiones b) tres dimensiones (adaptado de [21]).

Cálculo de la constante de rapidez de transferencia heterogénea de electrones

Microscopía Electroquímica de barrido

La Figura 12 esquematiza cómo la SECM puede ser usada para medir velocidades de procesos heterogéneos en el sustrato.[14] Para tal objetivo se emplea el modo de retroalimentación positiva, obteniéndose curvas de aproximación que en el presente trabajo llamaremos curvas de aproximación cinéticas (KAC).

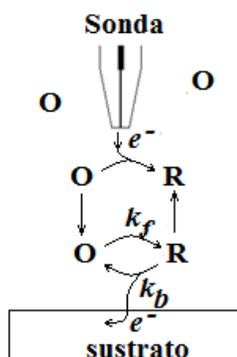


Figura 12. Esquema de la SECM en modo de retroalimentación para la obtención de la constante heterogénea de transferencia electrónica mediante el uso de KAC.

Para la obtención de KAC, el sustrato se fija a un potencial tal que el proceso redox que se lleva a cabo en el sustrato se encuentre bajo control cinético. La corriente que genera la especie en estudio, y que es registrada por la sonda, depende de los valores de las constantes k_f y k_b del sustrato. Estas constantes dependen, a su vez, del potencial aplicado y están relacionadas con la

constante de rapidez de transferencia electrónica heterogénea, k^0 , según la teoría de Butler-Volmer.

Mirkin y colaboradores desarrollaron una ecuación explícita para describir las KACs.[22] La siguiente ecuación muestra la relación $I-L$ a un determinado valor de potencial E , κ representa una constante de rapidez de intercambio de electrones normalizada :

$$I = I_S^k \left(1 - \frac{I_T^{ins}}{I_T^c} \right) + I_T^{ins} \quad (28)$$

$$I_S^k = \frac{0.78377}{L(1 + 1/\kappa)} + \frac{0.68 + 0.3315 \exp(-1.0672/L)}{1 + F(L, \kappa)} \quad (28.1)$$

$$I_T^c = 0.68 + \frac{0.78377}{L} + 0.3315 \exp\left(\frac{-1.0672}{L}\right) \quad (28.2)$$

$$I_T^{ins} = \frac{1}{0.15 + 1.5359/L + 0.58 \exp(-1.14/L) + 0.0908 \exp[(L - 6.3)/1.01L]} \quad (28.3)$$

$$F(L, \kappa) = \frac{\left(\frac{11}{\kappa L}\right) + 7.3}{110 - 40L} \quad (28.4)$$

$$k_b = k^0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right] \quad (28.5)$$

$$\kappa = \frac{k_b a}{D} \quad (28.6)$$

En la figura 13 se muestra una familia de curvas simuladas a diferentes valores de k^0 y E_S :

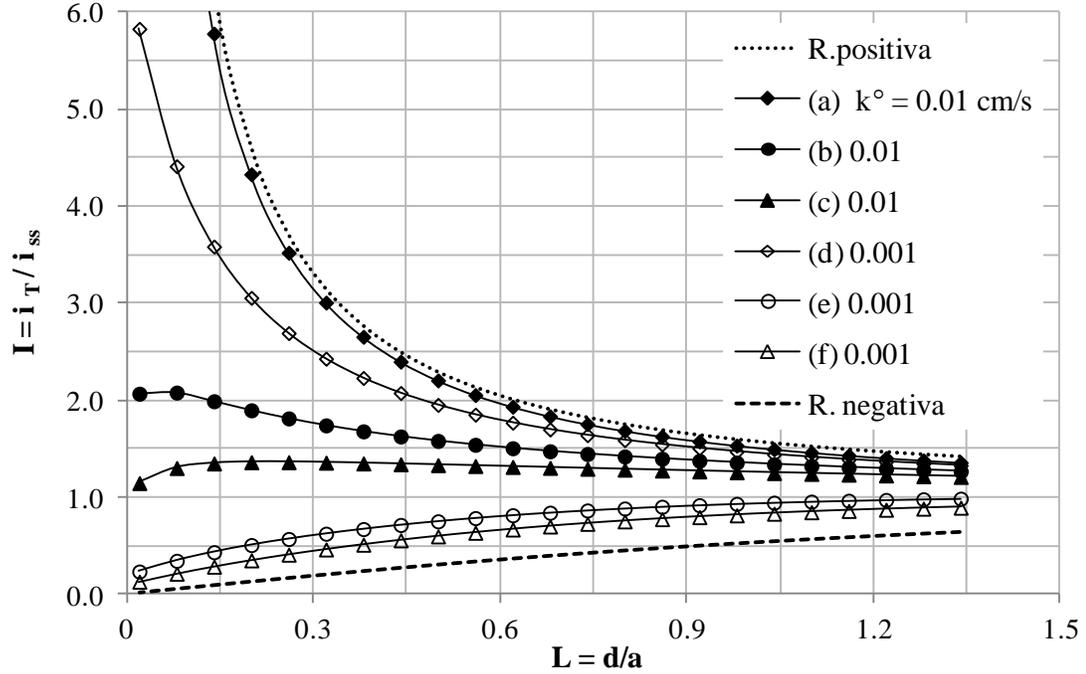


Figura 13. Familia de KACs a distintos valores de k^0 y E_s . La línea punteada corresponde a valores de E_s donde la reacción está limitada por difusión (retroalimentación positiva), mientras que la línea discontinua corresponde al caso de la retroalimentación negativa. Los valores de k^0 se muestran en la gráfica señalados con marcadores geométricos. Para realizar la simulación numérica se usó el modelo de Mirkin con los siguientes parámetros: $a = 5 \mu\text{m}$; $Rg = 10$; $D_0 = 7 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$; $\alpha = 0.4$; $T = 298.15 \text{ K}$; $C^* = 1 \text{ mM}$ y $E^0 = 0.2 \text{ V}$. Valores del sobrepotencial, η , en mV: a) 300, b) 80, c) 40, d) 300, e) 80, f) 40.

Por otra parte, Zoski y colaboradores presentan un modelo aproximado para describir curvas de aproximación,[23] en el cual se combina la corriente calculada para la geometría de una celda de capa delgada con la que se obtiene en un UME considerando la difusión radial de la especie electroactiva. Las siguientes ecuaciones permiten describir la relación corriente-distancia a un potencial dado:

$$i_T = i_T^1 + i_T^2 \quad (29)$$

$$i_T^2 = \frac{i_{ss} \pi}{4L \frac{1+\theta}{\theta} \left[1 + \frac{\theta^\alpha}{\Lambda L(1+\theta)} \right]} \quad (29.1)$$

$$\Lambda = \frac{k^0 a}{D} \quad (29.2)$$

$$i_T^1 = 4nFDa C(d) \quad (29.3)$$

$$C(d) = \frac{C^*}{(1 + \xi\theta)} \left\{ \text{erf} \left[\frac{d}{2 \left\{ D \left[\tau + \frac{(di-d)}{\mu} \right] \right\}^{1/2}} \right] + \xi\theta \right\} \quad (29.4)$$

$$\theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (29.4)$$

$$\xi = \left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2} \quad (29.5)$$

La figura 14 muestra una familia de KACs calculadas empleando el modelo de Zoski. Estas curvas son útiles para el tratamiento de curvas de aproximación cinéticas experimentales. Dicho modelo considera el llamado efecto de *apantallamiento* (shielding), el cual se manifiesta cuando tanto en la sonda como en el sustrato se lleva a cabo la misma reacción de intercambio de electrones.[23]

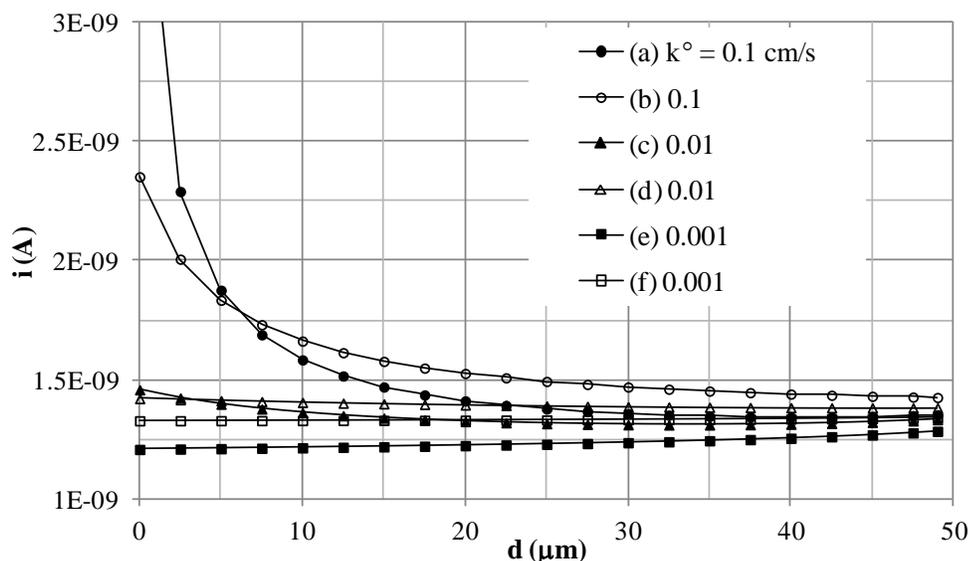


Figura 14. Familia de KACs a distintos valores de k^0 y E_s , calculadas con el modelo de Zoski.[23] Los valores de k^0 se muestran en la gráfica señalándolos con marcadores geométricos. $\tau = 3$ s, $\mu = 3 \mu\text{m s}^{-1}$, η a) 100, b) 50, c) 100, d) 50, e) 50, f) 100, en mV. El resto de los parámetros usados se detallan en la figura 13.

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica transitoria, en la que se perturba el sistema con un barrido lineal de potencial. El programa de perturbación en función del tiempo, que se muestra esquemáticamente en la figura 15a):[24]

$$\begin{aligned} 0 < t \leq \lambda & \quad E = E_l - vt \\ t > \lambda & \quad E = E_l - v\lambda + v(t - \lambda) \end{aligned} \quad (30)$$

El potencial aplicado puede representarse algebraicamente mediante la ecuación 30, donde v es la velocidad de barrido en V s^{-1} , λ es el valor de t donde el valor de potencial se invierte y E_l es el

potencial inicial. El programa se puede aplicar por varios ciclos, de ahí el nombre de la técnica. La figura 15b) muestra la respuesta típica de un sistema rápido para el cual se pueden medir parámetros tales como las corrientes y los potenciales de pico para los procesos de electronación directo e inverso. A partir de esos valores es posible calcular parámetros importantes del sistema redox en estudio, como lo son el potencial formal $E^{0'}$ y la constante heterogénea de transferencia de electrones k^0 , entre otros. Para un proceso de reducción rápido, la corriente de pico está dada por la ecuación 31:[7]

$$i_p = -0.4463 n F A C_0^* \left(\frac{nF}{RT} D_0 v \right)^{1/2} \quad (31)$$

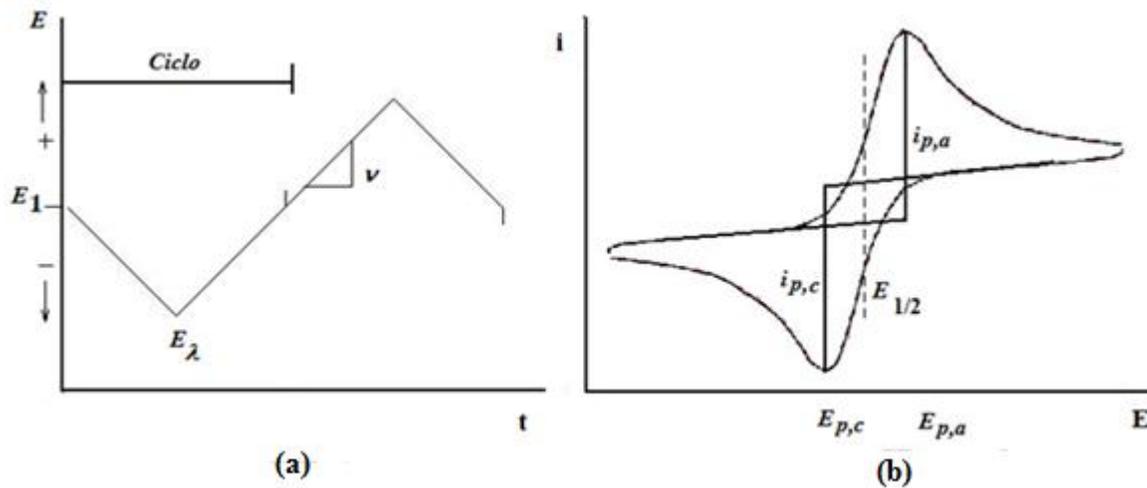


Figura 15. (a) Programa de potencial de la CV, diagrama E vs. t . (b) Respuesta típica de un sistema rápido, con $E_{1/2} = E_{p,c} + 0.5\Delta E_p$.

En el año 2004 Lavagnini y colaboradores propusieron un método para calcular k^0 , [25] basado en la teoría desarrollada por Nicholson y Shain.[26] En dicho método se calcula el valor de Ψ como una función de la diferencia de potenciales de pico (ΔE_p), según se describe en la ecuación 32. El valor de $\Delta E_p \times n$ debe expresarse en mV. El parámetro Ψ es proporcional al valor de k^0 , tal y como lo expresa la ecuación 33. En la práctica se obtienen varios voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido para finalmente construir una gráfica Ψ vs. $Cv^{-1/2}$ (donde C es un conjunto de constantes), generándose una línea recta cuya pendiente corresponde al valor de k^0 :

$$\Psi = \frac{-0.6288 + (0.0021 \Delta E_p \times n)}{1 - (0.017 \Delta E_p \times n)} \quad (32)$$

$$\Psi \left[\pi D n \frac{F}{RT} \right]^{1/2} = k^0 v^{-1/2} \quad (33)$$

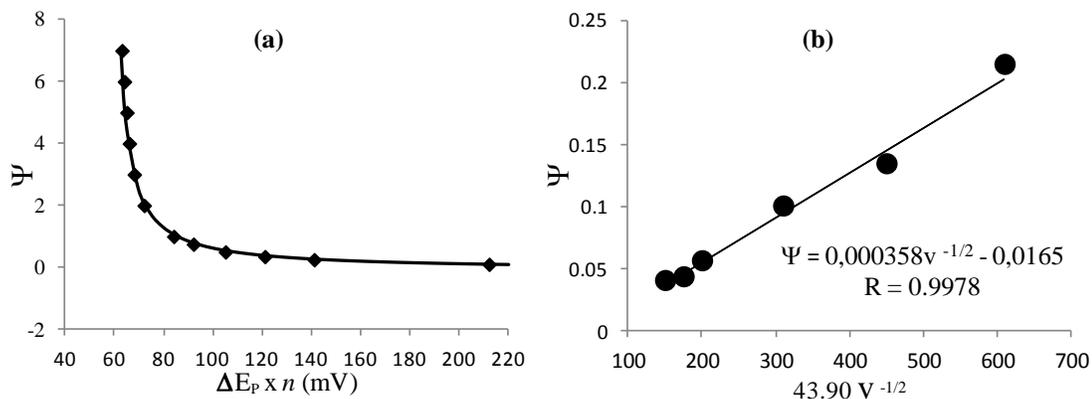


Figura 16. Representaciones gráficas correspondientes a las ecuaciones 32 (a) y 33 (b) para el cálculo de k^0 (adaptado de [25]).

El método para la determinación de k^0 propuesto por Lavagnini es útil sólo en un intervalo de valores de ΔE_p de entre 65 y 230 mV. Para un proceso redox más lento, se debe usar el método propuesto por Klinger,[27] en el cual se calcula k^0 usando la siguiente ecuación:

$$k^0 = 2.18 \left(\frac{D \alpha n F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-\alpha^2 n F}{RT} (E_{p,c} - E_{p,a}) \right] \quad (34)$$

$$(E_{p,c} - E_{p,a}) = \ln \left(\frac{(k^0)^2 D \alpha n f}{4.7524} \right)^{\frac{1}{2\alpha^2 n f}} + \frac{1}{2\alpha^2 n f} \ln v \quad (34.1)$$

Del mismo modo que en el método de Lavagnini, el ensayo en este caso consiste en variar la velocidad de barrido y medir los potenciales de pico para construir la gráfica $(E_{p,c} - E_{p,a})$ vs. $\ln v$, cuya relación es lineal. El valor de k^0 se obtiene al despejar el valor de la ordenada al origen de la gráfica obtenida.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica en la que se registra la corriente como respuesta de un sistema después de aplicar una perturbación sinusoidal de potencial en un pequeño intervalo de amplitud (5-20 mV), tal voltaje puede expresarse como:

$$e = E \text{ sen}(\omega t) \quad (35)$$

ω es la frecuencia angular que es 2π veces la frecuencia en Hz. Conviene pensar que este voltaje es un vector rotacional, o fasor, como se muestra en la figura 17. Su longitud es la amplitud de E y su frecuencia de rotación es ω . Es común buscar la relación entre dos señales sinusoidales como el voltaje e y corriente i . Como se muestra en la figura 17, cada magnitud puede representarse por un fasor E o I rotando a determinada frecuencia. Los fasores pueden estar separados por un ángulo de fase ϕ . La corriente que genera el voltaje puede expresarse como:[28]

$$i = I \text{ sen}(\omega t + \phi) \quad (36)$$

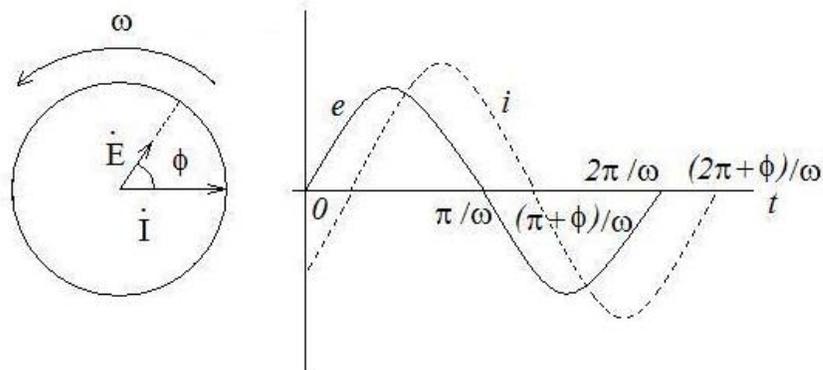


Figura 17. Diagrama de fasores mostrando la relación entre señales de corriente y voltaje alterno a frecuencia ω (adaptado de [7, 28]).

Un adecuado tratamiento de los fasores para los distintos elementos eléctricos permite encontrar las componentes real e imaginaria para la impedancia de dichos elementos. La tabla 2 muestra un resumen de las funciones matemáticas correspondientes.[1]

Tabla 2. Valores de impedancia y admitancia para algunos elementos de circuitos eléctricos.

Elemento	Z'	Z''	Y'	Y''
Resistencia	R	0	1/R	0
Capacitancia	0	$1/\omega C$	0	ωC
Inductancia	0	$-\omega L$	0	$-1/\omega L$

$Z = Z' - j Z''$ (impedancia); $Y = Y' + j Y''$ (admitancia); $j = (-1)^{1/2}$

Si consideramos un circuito compuesto de una resistencia y una capacitancia en serie, al que se le aplica un voltaje E, en todo momento el voltaje total debe ser igual a la suma de la caída de voltaje a través del resistor y del capacitor. Así:

$$E = E_R + E_C \quad (37)$$

$$E = I(R - j/\omega C) \quad (38)$$

$$E = IZ \quad (39)$$

El voltaje está relacionado con la corriente mediante el vector $Z = R - j/\omega C$, llamado impedancia. La figura 18 muestra las relaciones entre tales cantidades. La magnitud de Z es $(R^2 + (1/\omega C)^2)^{1/2}$ y el ángulo de fase está dado por $\phi = \arctan(1/\omega RC)$. [2]

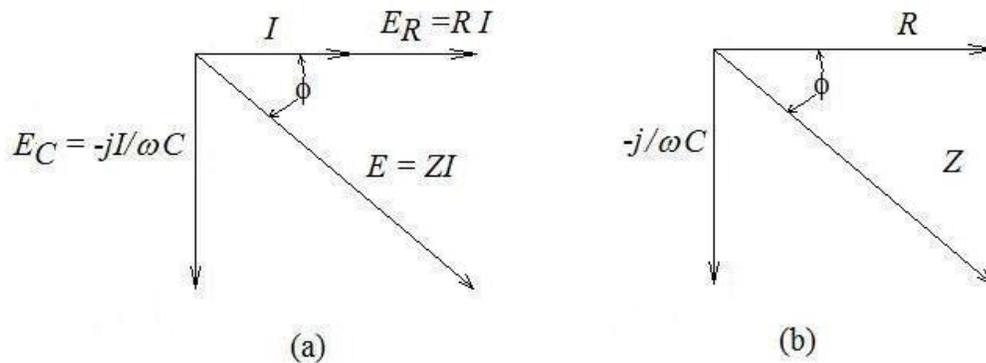


Figura 18. (a) Diagrama de fasores mostrando la relación entre corriente y voltaje, en un circuito RC en serie. (b) Diagrama del vector impedancia derivado del diagrama de fasores.

En un sentido general, la respuesta de una celda electroquímica es simplemente la impedancia de la misma en respuesta a una pequeña excitación sinusoidal. Por lo tanto se puede representar tal sistema mediante un circuito equivalente compuesto de resistores y capacitores por los que atraviesa una señal de corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que en la celda real. [29]

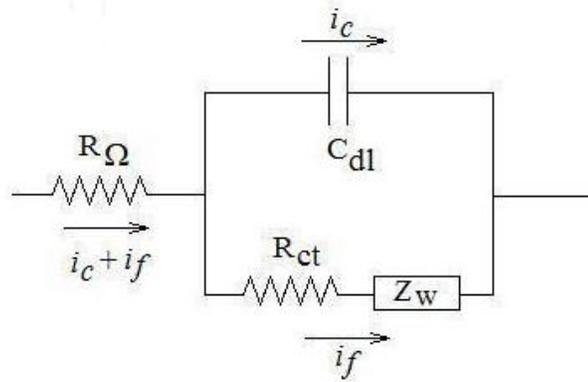


Figura 19. Circuito equivalente de una celda electroquímica. Circuito de Randles (adaptado de [29]).

La figura 19 muestra un circuito de Randles, el cual se usa como modelo para describir procesos de electronación simples. En él, R_{Ω} representa a la resistencia de la disolución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa eléctrica y finalmente, Z_w es la llamada *impedancia de Warburg*, que representa el transporte de materia de la sustancia electroactiva. La figura 20 muestra un diagrama en el plano complejo para el circuito de la figura 19.

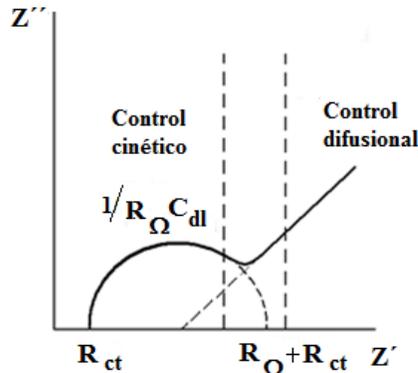


Figura 20. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles.

Monocapas autoensambladas

Introducción

Las monocapas autoensambladas (self-assembled monolayers, SAMs por sus siglas en inglés) son capas moleculares individuales de moléculas anfifílicas perfectamente organizadas sobre una superficie lisa. Éstas se forman por adsorción desde una disolución homogénea, a diferencia de las películas Langmuir-Blodgett. El fenómeno de autoensamblado se ha conocido por 50 años, y

fue Sagiv quien revivió el interés en las SAMs con una serie de artículos que muestran que los alquenosilanos pueden ser usados para formar monocapas muy estables sobre vidrio u óxido de aluminio.[30] El fenómeno de autoensamblado sobre metales de transición como oro, platino, mercurio, plata y cobre, entre otros, está basado en la fuerte adsorción de moléculas organosulfuradas (tioles, disulfuros, sulfuros, xantatos, tiocarbamatos, tiofenoles, mercaptopiridinas, cisteínas, tioureas, mercaptoimidazoles) sobre la superficie de estos metales. Así, una superficie de oro puede ser recubierta con una monocapa organizada mediante su inmersión en una disolución diluida de algún compuesto organosulfurado. Este simple procedimiento puede usarse para crear diversas estructuras moleculares con gran variedad de grupos funcionales terminales.

Aplicaciones

Como se menciona antes, mediante la adecuada selección de moléculas que posean grupos funcionales terminales, es relativamente fácil diseñar y construir monocapas moleculares con propiedades físicas y químicas específicas.[31] Las SAMs ofrecen enlaces ajustables entre estructuras metálicas macroscópicas y microscópicas con materiales inorgánicos, orgánicos y biológicos, con aplicación en: el estudio de transferencia electrónica de largo alcance,[32] la inmovilización de proteínas,[33] el diseño de plataformas para sensores electroquímicos y bioelectroquímicos,[34] el reconocimiento molecular, puentes para transferencia electrónica en proteínas, fijación de compuestos redox, cristalización de sales inorgánicas, estabilidad biofísica de membranas, caracterización entre biomoléculas y receptores de superficie celulares entre otros. Por tanto, el conocimiento de la estructura, estabilidad, propiedades ácido-base, permeabilidad, entre otras características de una SAM, es esencial para las aplicaciones antes referidas. Las SAMs que poseen grupos funcionales terminales ácidos o básicos causan un interés particular, debido a que estas monocapas son buenos sistemas modelo para el estudio de reacciones de transferencia iónica y electrónica, que a su vez son relevantes en diversos campos de aplicación.

Titulaciones de SAMs con métodos electroquímicos

La ecuación 40 muestra la disociación de un ácido AH que se encuentra en disolución. Dicho ácido posee una constante de acidez (K_a) que puede ser evaluada mediante el uso de la ecuación 41. A partir de la definición de pK_a en el seno de una disolución, podemos definir también el valor de pK_a superficial para una SAM, el cual está dado por el equilibrio de ionización del grupo

terminal de la monocapa.



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (41)$$

En las ecuaciones 40 y 41, $[A^-]$ y $[AH]$ denotan las concentraciones superficiales de moléculas disociadas y no disociadas de la SAM, expresadas en forma de fracción, y la monocapa completa se define como una unidad de concentración.[35] El pK_a puede ser obtenido de las concentraciones en equilibrio según la siguiente ecuación:

$$pKa = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (42)$$

Se puede construir un arreglo experimental en el cual se mida la corriente faradaica debida a la electrólisis de un mediador redox presente en una disolución, usando como electrodo de trabajo un sustrato modificado con SAMs. Asumiendo que la corriente total aparente (i) del mediador, está compuesta por dos partes independientes, una debida a la fracción de SAM disociada $[A^-]$ y la otra correspondiente a la parte no disociada $[AH]$, entonces i puede representarse como:

$$i = i_{A^-} [A^-] + i_{AH} [AH] \quad (43)$$

donde i_{A^-} e i_{AH} son las corrientes del mediador obtenidas sobre las estructuras moleculares A^- y AH , respectivamente. Empleando la suma de las fracciones de monocapa disociada y no disociada ($[A^-] + [AH] = C_{AH, total}$) y las ecuaciones 42 y 43, es posible obtener la ecuación 44 para el cálculo del pK_a :

$$pKa = pH + \log \left(\frac{i - i_{AH}}{i_{A^-} - i} \right) \quad (44)$$

La siguiente ecuación se deduce usando el mismo razonamiento empleado para la obtención de la ecuación 43, donde X es algún parámetro electroquímico directamente proporcional a la corriente y que depende del pH del medio, como k^0 o R_{ct}^{-1} .

$$pK_a = pH + \log \left(\frac{X - X_{HA}}{X_{A^-} - X} \right) \quad (45)$$

Determinación experimental de D y E^0 ,

Medición de D usando UME

Después de varios segundos de aplicar un pulso de potencial a un UME se alcanzan condiciones de estado estacionario. La corriente límite, i_{ss} , es directamente proporcional al coeficiente de difusión según la ecuación 18. Una condición experimental en este caso demanda que el área electroactiva debe estar rodeada de material aislante muy grande tal que $rg \rightarrow \infty$.

Medición de D mediante el empleo de microelectrodos

Al aplicar un pulso de potencial a un gran electrodo planar -microelectrodo (ME)-, la corriente limitada por difusión está dada por la conocida ecuación de Cottrell (ecuación 46). Así, para electrodos en régimen de difusión lineal semi-infinita pura, el coeficiente de difusión puede ser calculado de un gráfico i vs. $t^{-1/2}$, donde el coeficiente de difusión es proporcional al cuadrado de la pendiente según la ecuación 47

$$i = \frac{nFACD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (46)$$

$$D = \pi \left(\frac{\text{pendiente}}{nFAC^*} \right)^2 \quad (47)$$

Potencial formal estándar E^0 ,

El potencial formal para un par redox se puede calcular mediante el uso de la ecuación 48, donde es indispensable conocer los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida, así como el potencial de media onda $E_{1/2}$ a partir de alguna técnica electroquímica.

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \quad (48)$$

II. Hipótesis

La modificación racional de superficies permite obtener sustratos con características físicoquímicas nuevas y específicas. Un método fácil y conocido para tal modificación es la construcción de monocapas autoensambladas. Se conoce que la microscopía electroquímica de barrido es una técnica útil para la caracterización de superficies, debido a sus características inherentes de funcionamiento. Por tanto debe ser posible caracterizar mediante microscopía electroquímica de barrido, monocapas autoensambladas de ácidos ω -mercaptoalcanoicos sobre sustratos de oro, estudiando los cambios estructurales que les ocurren al modificar el valor del pH del medio en que se encuentran.

III. Objetivos

- Determinar la constante de rapidez de transferencia heterogénea de electrones k^0 del par $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$ sobre superficies metálicas usando microscopía electroquímica de barrido.
- Caracterizar electrodos de oro modificados con monocapas autoensambladas del ácido 3-mercaptopropiónico (3MPA), mediante la determinación de k^0 a diferentes valores de pH del medio.
- Conocer las ventajas y limitaciones en el cálculo de la constante k^0 con microscopía electroquímica de barrido, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia.
- Estimar el pK_a superficial de un electrodo de oro modificado con una monocapa autoensamblada de 3MPA

IV. Metodología experimental

<

Limpieza de la sonda

La sonda se limpió mecánicamente usando suspensiones sucesivas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 1, 0.3 y 0.05 μm de tamaño de partícula, lavando con abundante agua desionizada entre los tratamientos.

Limpieza de las superficies de Pt

Se efectuó un tratamiento similar al del apartado anterior, sumergiendo a continuación el sustrato en un baño ultrasónico con agua desionizada durante 5 min.

Limpieza de superficies de Au

Se empleó el tratamiento usado para el sustrato de platino, adicionalmente la superficie se limpió electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica, con barridos a 500 mV s^{-1} entre -0.5 y 1.5 V en H_2SO_4 0.1 M. Al final se enjuagó la superficie con abundante agua desionizada.

Preparación de SAMs

Para preparar las SAMs, la superficie de oro se sometió a un tratamiento similar al descrito en el inciso anterior. La limpieza electroquímica se realizó entre -0.5 y 1.0 V, lavando posteriormente la superficie con etanol absoluto, sumergiendo inmediatamente la superficie así tratada en una disolución etanólica de 3MPA 1 mM durante 75 minutos. A continuación la superficie modificada se enjuagó cuidadosamente con etanol y finalmente con abundante agua.

Procedimientos

Medición con cronoamperometría

Se emplearon disoluciones acuosas de hexacianoferrato(III/II) potásico 1 mM (para cada especie) en KCl 0.1 M. Para el microelectrodo se fijó el potencial del electrodo de trabajo tal que la reacción de electronación del ion en disolución se encontrara limitada por difusión (-0.1 y 0.6 V vs. Ag/AgCl respectivamente). Se aplicaron 7 pulsos consecutivos de 5 segundos. Para el UME se midió la corriente límite alcanzada después de 8 segundos de aplicar un pulso. Todos los ensayos se llevaron a cabo por quintuplicado.

Medición con CV

Para los ensayos de titulación amperométrica se emplearon disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en buffer de fosfatos 50 mM con KCl 0.1 M. Se mantuvo la SAM en la disolución por 10 min para que ésta se acondicionara al valor de pH del medio. Se utilizó una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} y se registraron al menos tres ciclos continuos de los cuales se midió la corriente de pico catódica.

Para los ensayos de obtención de la constante cinética a cada valor de pH se obtuvieron voltamperogramas a varias velocidades de barrido (entre 25 y 1000 mV s^{-1}), realizándose al menos 3 ciclos para cada velocidad. De los CV se midieron los valores de potenciales de pico catódico y anódico.

Medición con SECM

Se emplearon disoluciones y sustratos similares a los descritos en la medición con CV. Se montó una celda de cuatro electrodos y se registraron los voltamperogramas del sustrato y de la sonda. Acto seguido, se obtuvieron curvas de aproximación polarizando el sustrato a un valor de sobrepotencial alto (entre 300 y 450 mV) para estimar la distancia inicial a la que se encuentra la sonda. Las curvas de aproximación se realizaron a una rapidez de acercamiento de 500 nm s^{-1} , con la sonda polarizada a -100 mV vs. Ag/AgCl, y se realizaron al menos tres acercamientos de la sonda al sustrato polarizado a 3 valores de potencial distintos.

Medición con EIS

Se usaron disoluciones acuosas de la mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 3 mM en buffer de fosfatos 50 mM con KCl 0.1 M. Las SAMs se sumergieron durante al menos 10 min, en estas disoluciones, y pasado ese tiempo se midió el potencial de circuito abierto. Todos los experimentos de impedancia se llevaron a cabo al potencial de circuito abierto (alrededor de 0.2 V vs. Ag/AgCl), con una amplitud de 10 mV a frecuencias comprendidas en el rango de 0.1 y 10000 Hz.

V. Resultados y Discusión

SECM para medir k^0 sobre electrodos de Pt y Au

Para determinar la constante de rapidez de transferencia heterogénea de electrones (k^0), la rapidez de transporte de materia del material electroactivo debe ser grande comparada con la rapidez de transferencia electrónica, es decir $m > k^0$, donde m es el coeficiente de transferencia de materia para una técnica particular.[36] Para procesos transitorios como la voltamperometría, el coeficiente m está dado por $m \sim (D/t)^{1/2}$, de modo que el estudio de reacciones cuya cinética es rápida, requiere mediciones a tiempos cortos. Para ello se necesitan equipos que permitan hacer mediciones de tiempo del orden de microsegundos o menores. Con electrodos grandes, un coeficiente de transferencia de masa grande se logra incrementando la convección de la disolución. Un ejemplo de tal tratamiento es el electrodo de disco rotatorio, donde m está dado por $m \sim 0.62D^{3/2}v^{-1/6}\omega^{1/2}$, donde ω es la velocidad angular del electrodo.[36] Con la SECM se pueden lograr coeficientes de transferencia de materia con valores grandes usando un UME en las proximidades del sustrato. En este caso, m está dado por $m \sim D/d$ (D es el coeficiente de difusión de la sustancia electroactiva). Entre las ventajas de la SECM no se requieren potenciostatos con respuestas muy rápidas y que se minimizan los problemas asociados a la corriente capacitiva o a la compensación óhmica, ya que las mediciones se realizan en condiciones de estado estacionario sobre el UME.

La determinación de constantes de transferencia de electrones usando SECM se puede realizar por dos rutas. Una de ellas consiste en realizar voltamperogramas en estado estacionario. Dicho método se basa en aumentar el coeficiente de transferencia de materia disminuyendo la distancia entre el sustrato y la sonda haciendo que $m \sim D/d$. Mirkin y colaboradores, informan un valor de k^0 de 3.7 cm s^{-1} para ferroceno sobre platino usando este procedimiento.[36] Cabe resaltar que tal método es muy útil para medir procesos redox muy rápidos.

La otra ruta es ajustar los datos experimentales mediante regresión no lineal a curvas de aproximación cinéticas (KAC). Los valores teóricos para realizar el ajuste se obtienen al resolver las ecuaciones de difusión según la segunda Ley de Fick. Estas ecuaciones se plantean para un UME tipo disco embebido en un material aislante de radio conocido (r_g), acercándose a un sustrato polarizado a un valor de potencial dado. En el proceso de resolución se imponen condiciones de frontera, se procede con la adimensionalización de las variables, se plantean los algoritmos matemáticos adecuados (métodos numéricos) y finalmente se resuelve la ecuación.

Dadas las características inherentes del sistema en estudio, el análisis computacional se lleva a cabo en coordenadas cilíndricas. Bard y colaboradores usaron este procedimiento para el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, [14] calculando un valor de k^0 de $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ sobre carbono vítreo.

Realizar los cálculos computacionales para predecir la corriente como una función de la distancia para cada ensayo conlleva tiempo y esfuerzo. Por tal motivo varios investigadores han propuesto ecuaciones explícitas que describen las curvas de aproximación.

Modelo aproximado de Zoski

Zoski y colaboradores publicaron un modelo aproximado que describe las KAC. [23] Dicho modelo se basa en la suma de dos estados. A grandes distancias se registra el perfil de concentración de un macroelectrodo con difusión lineal semi-infinita, mientras que a distancias cortas el perfil de concentración es el de una celda de película delgada (thin-layer cell, TLC). El modelo requiere alimentarse con distintos parámetros teórico experimentales. Como ejemplo de ellos tenemos los coeficientes de difusión (D) de las especies redox, el potencial formal E^0 y la velocidad de acercamiento (μ), entre otros.

Por lo mencionado en el inciso anterior, utilizando cronoamperometría se calcularon los coeficientes de difusión de los iones hexacianoferrato(III/II) en disolución acuosa en medio de KCl 0.1M, los cuales se reportan en la tabla 3. En los ensayos de cronoamperometría se usó una celda de tres electrodos, empleando como electrodos de trabajo superficies circulares de platino de 1.09 mm y 5 μm de radio respectivamente. Los pulsos de potencial se realizaron iniciando en el potencial de circuito abierto hasta -0.2 y 0.5 V vs. Ag/AgCl respectivamente, de modo que la reacción de reducción u oxidación estuviese controlada difusionalmente por el transporte de materia.

Tabla 3. Coeficientes de difusión para los iones hexacianoferrato(III/II).

	$D (10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$D (10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
	$\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$
ME	7.47 ± 0.22	7.54 ± 0.66
UME	7.06 ± 0.36	8.41 ± 0.37

Usando los valores de los coeficientes de difusión se calculó el potencial formal del par redox hexacianoferrato(III/II), obteniéndose un valor de E^0 202 mV vs. Ag/AgCl, que es muy cercano

al potencial de media onda calculado a partir de los respectivos voltamperogramas.

A continuación se obtuvieron KAC, que se ajustaron al modelo de Zoski (véase la figura 21), empleando las siguientes condiciones experimentales: disoluciones de FeCN_6^{3-} 1.06 mM en medio de KCl 0.1 M, una sonda tipo disco de platino de 5 μm de radio, velocidad de aproximación de 3 $\mu\text{m s}^{-1}$ y un tiempo de retardo de 2 s, fijando el potencial de la sonda a un valor de -0.1 V. El potencial del sustrato se fijó en 0.3, 0.25 y 0.22 V en cada ensayo, según se muestra en la figura 21. Se obtuvo un valor promedio de k^0 de 0.01 cm s^{-1} .

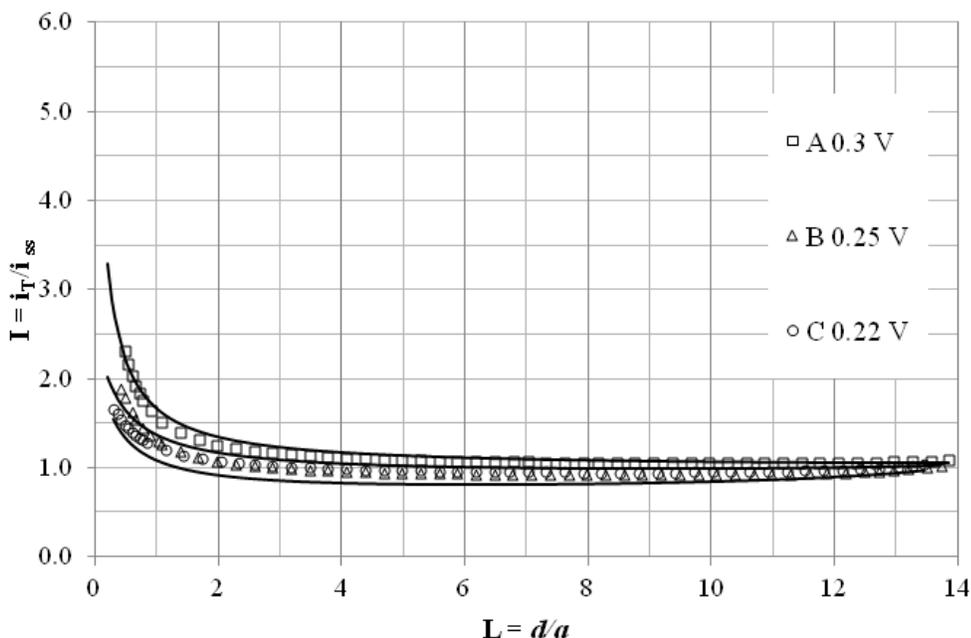


Figura 21. Familia de KACs a diferentes valores de E_s . La línea continua representa el mejor ajuste según el modelo de Zoski. Se estimó un valor de k^0 de 0.01 cm s^{-1} , empleando disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mM en KCl 0.1 M y un sustrato de Pt. $E^{0'} = 200$ mV, $a = 5$ μm , $R_g = 10$, $D_O = 7.6 \times 10^{-6}$ cm s^{-1} , $v = 3$ $\mu\text{m s}^{-1}$, $\mu = 2$ s, $\alpha = 0.4$, $T = 298.15$ K.

Se deben mencionar ciertos inconvenientes del modelo para el cálculo de k^0 , como la dependencia del tiempo de retardo, el cual debe ser suficiente para que la sonda registre una corriente en estado estacionario. El modelo no considera el valor de R_g , que es un parámetro a controlar ya que tiene un efecto significativo sobre la retroalimentación, especialmente la retroalimentación negativa. Además, este modelo usa distancias muy grandes ($L > 10$) a las cuales la corriente registrada por la sonda pudiera no ser constante, debido a fenómenos de adsorción o depósito de especies químicas sobre el área electroactiva, que producen una evolución indeseada de la superficie de la sonda o punta.

Modelo de Mirkin

El modelo publicado por Mirkin para describir las KACs es un modelo más formal, ya que surge al encontrar una relación explícita (ecuación 28), que detalla los valores generados al resolver la ecuación de difusión para el sistema sonda-sustrato. Como se indicó en incisos anteriores, durante el proceso de resolución de la ecuación diferencial es indispensable adimensionalizar variables, y por tal motivo el modelo emplea parámetros adimensionales tales como la distancia $L = d/a$, la corriente $I = i_T/i_{SS}$, y la rapidez de intercambio de electrones $\kappa = k_b a/D$.

Dada la complejidad del sistema en estudio, a nuestro conocimiento no existe un modelo explícito que describa las KACs en todo el rango de rapidez de intercambio de electrones (k^0), es decir un modelo que detalle procesos de electronación reversibles, cuasirreversibles e irreversibles. El modelo de Mirkin tiene valores límite de aplicabilidad: L debe mantenerse en un rango de entre 0.1 y 1.5, al tiempo que $\log \kappa$ debe tener valores de entre -2 y 3. De manera similar se debe tener en cuenta el valor de R_g de la sonda usada.

Para el presente estudio se usó una sonda de 5 μm de radio, disoluciones acuosas de especies redox con valores de coeficientes de difusión de $(7.2 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, y un potencial formal de $(0.200 \pm 0.002) \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Por lo tanto los valores experimentales límite para este sistema son $0.5 \leq d \leq 7.5 \mu\text{m}$, y, $1.4 \times 10^{-4} \leq k_b \leq 14 \text{ cm s}^{-1}$. Se puede considerar como otra de las ventajas de la SECM la facilidad para manipular los valores de potencial aplicados al sustrato de modo que la constante de rapidez aparente k_b sea tan grande o pequeña como se desee, permitiendo registrar fácilmente el fenómeno de retroalimentación positiva, cumpliendo así con las restricciones impuestas por el modelo.

Tabla 4. Valores límites de potencial para el uso del modelo de Mirkin

k^0 (cm s^{-1})	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.0
E_{min} (V)	0.370	0.222	0.074	-0.074	-0.222	-0.370
E_{max} (V)	1.109	0.961	0.813	0.665	0.517	0.370

En la tabla 4 se presentan los valores límites de potencial para el sistema en estudio, a los que se podría polarizar el sustrato de Pt correspondientes al valor de k^0 que se busca medir. Es importante recordar que se desea evaluar parámetros cinéticos del sistema, por lo que se debe tener cierto criterio al seleccionar los potenciales de polarización del sustrato. Como ejemplo, tenemos que para medir un valor de k^0 de 0.01 cm s^{-1} , según la tabla 4 se podría polarizar el

sustrato a 0.000 V. El valor de la constante aparente k_b sería de $4.44 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ y el valor de $\log \kappa$ valdría -1.49, que están dentro del intervalo de valores límite de aplicabilidad del modelo. No obstante, a ese valor de potencial, según la figura 22a), la corriente registrada se debe netamente al proceso de reducción, y la corriente está limitada por la transferencia de materia, por lo que no podría realizarse ningún análisis cinético válido bajo esas condiciones de trabajo.

Por lo explicado en el inciso anterior, se llevaron a cabo ensayos de voltamperometría cíclica con el propósito de conocer los potenciales a los cuales la reacción de electronación de los iones hexacianoferrato(III/II) se lleva a cabo en condiciones cinéticas o difusionales, así como para evaluar experimentalmente el valor de la corriente límite de la sonda. La figura 22 muestra tales voltamperogramas.

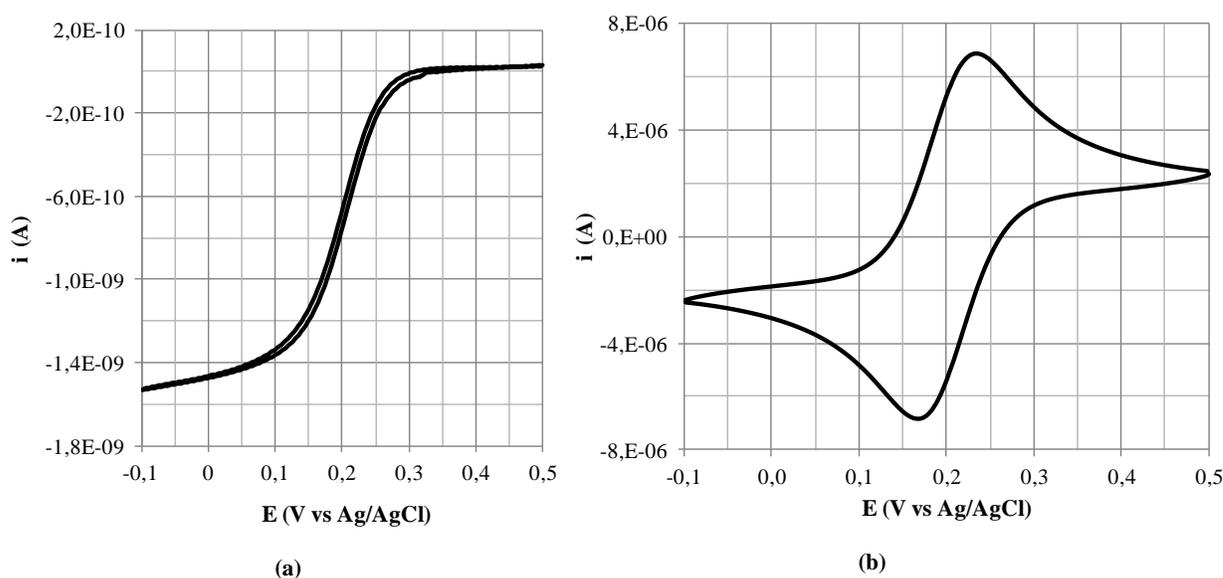


Figura 22. Voltamperogramas con electrodos de Pt, $E_{1/2} = 0.200 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. (a) UME tipo disco $a = 5 \mu\text{m}$, $i_{ss} 1.41 \text{ nA}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mM}$. (b) ME tipo disco de 1 mm radio, mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 2 \text{ mM}$. En ambos casos se usaron KCl 0.1 M como electrolito soporte y una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como se mencionó anteriormente, para el adecuado uso del modelo de Mirkin es necesario conocer el valor de R_g de la sonda, el que se puede determinar mediante el ajuste de las curvas de aproximación experimentales a las ecuaciones 23 o 24, según sea el caso, usando los valores de los coeficientes correspondientes a distintos valores de R_g , mostrados en la tabla 1. Por tal motivo se obtuvieron curvas de aproximación, empleando disoluciones de hexacianoferrato(III/II) 1 mM en un medio de KCl 0.1 M, una sonda de Pt de $5 \mu\text{m}$ de radio polarizada a 0.500 V, un sustrato conductor de platino polarizado a -0.100 V y un sustrato no

conductor de Kel-F. La figura 23 muestra los datos experimentales de curvas de aproximación ajustados numéricamente, obteniéndose así un mejor ajuste para un valor de R_g de 10.

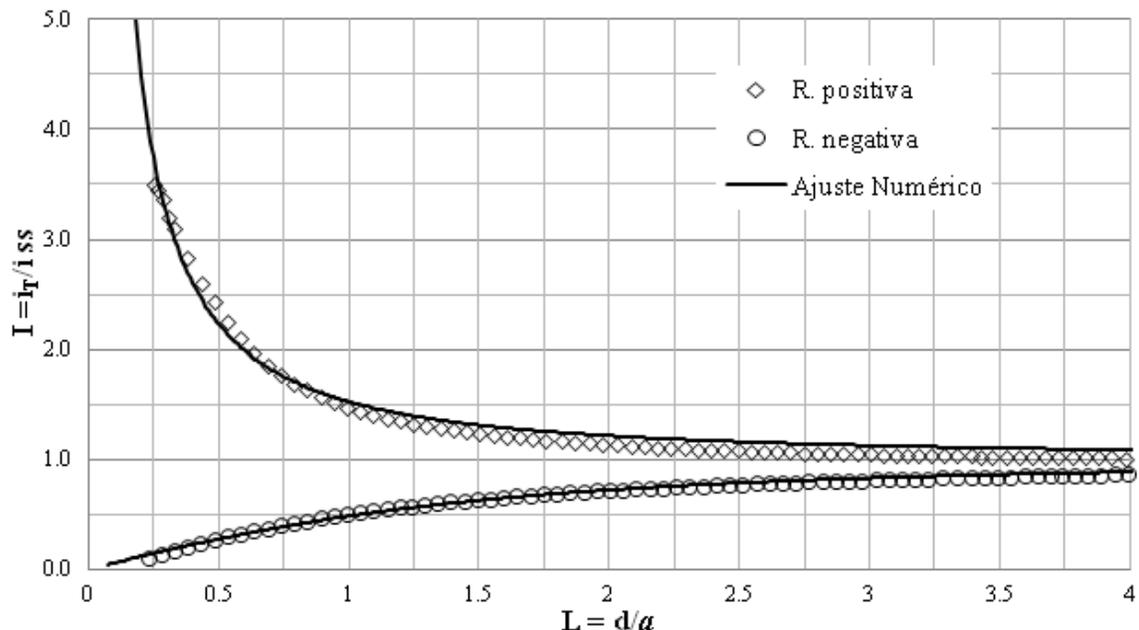


Figura 23. Curvas de aproximación experimentales para un sustrato conductor de platino, \diamond , y para un sustrato aislante de Kel-F, \circ . La línea continua muestra el mejor ajuste obtenido usando las ecuaciones 23 y 24 respectivamente. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5.0 mM en KCl 0.1 M y una sonda de Pt con $a = 5.1 \mu\text{m}$ y $R_g \approx 10$. El potencial en la sonda se fijó a un valor de $E_T = 0.600 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl.

Para caracterizar sondas con SECM se encontró recomendable usar curvas de aproximación de retroalimentación negativa, ya que este modo de operación es más sensible en la detección de cambios de R_g . Este comportamiento se puede explicar considerando que a medida que aumenta el valor de R_g , la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hacia la superficie de la sonda se dificulta más, y como consecuencia la corriente que registra la sonda (que es proporcional a la concentración) tiende a disminuir más rápidamente.

Debidamente caracterizada la sonda y considerando las restricciones impuestas por el modelo, se realizaron KACs sobre un sustrato de Pt usando disoluciones acuosas de hexacianoferrato(III) 1.0 mM en KCl 0.1 M a un valor de pH de alrededor de 7. Una sonda de Pt de a igual a $5 \mu\text{m}$, polarizada a un valor de potencial de -0.100 V y usando una velocidad de aproximación de $1 \mu\text{m s}^{-1}$, variando el potencial del sustrato entre 0.250 y 0.350 V según se muestra en la figura 24. En ella, las líneas punteadas representan la retroalimentación positiva y negativa teórica, curvas que se pueden interpretar como valores límite de la técnica en sí, donde la constante de rapidez aparente es infinitamente grande, (retroalimentación positiva) o tiende a cero (retroalimentación

negativa). Estas corrientes corresponden a un sistema donde la corriente en la sonda está controlada por la difusión de la sustancia electroactiva.

Para realizar los ajustes no lineales, se escribió un pequeño programa en hojas de cálculo comerciales. Dicho programa se alimenta con los datos básicos del sistema en estudio: D , C^* , a , E^0 , y k^0 , y a continuación se usan los datos experimentales adimensionalizados para calcular valores teóricos, para finalmente correr el programa de manera que se minimiza el error entre el valor experimental y el teórico de cada punto, ajustando los valores experimentales que se deseen.

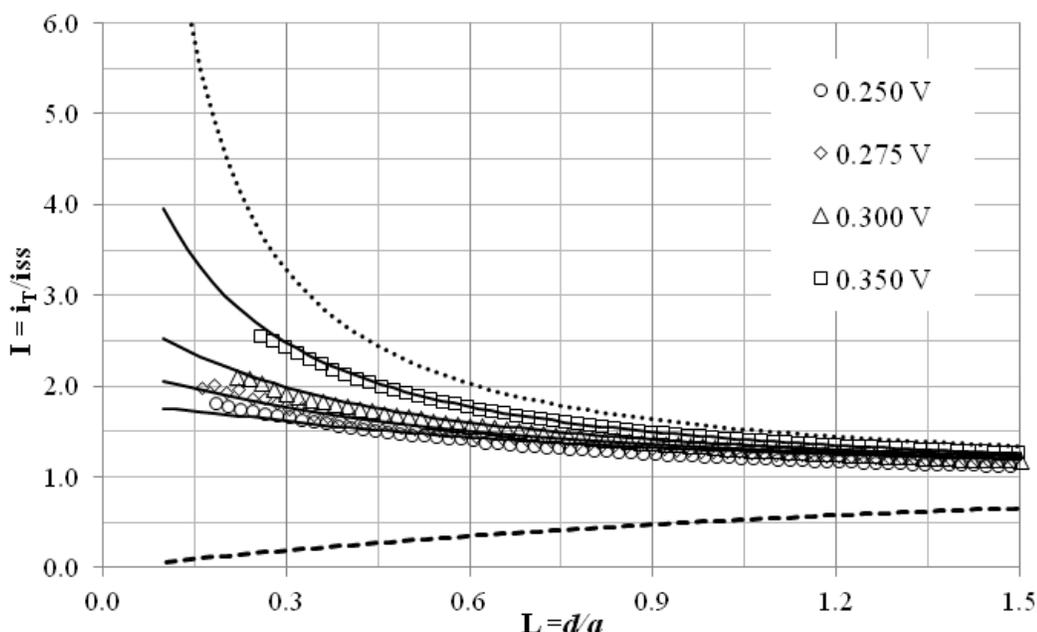


Figura 24. Familia de KACs a diferentes valores de E_s . Las líneas punteadas muestran el sistema en control difusional, las líneas continuas muestran el mejor ajuste. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de concentración igual a 1 mM en KCl 0.1 M, un sustrato de Pt y una sonda de Pt con $a = 5 \mu\text{m}$ y $R_g \approx 10$. $D_0 = 7.2 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$. Se calculó un valor de $k^0 = 0.014 \pm 0.002 \text{ cm s}^{-1}$.

De ese modo se calculó un valor de constante heterogénea de transferencia electrónica $k^0 = 0.014 \pm 0.002 \text{ cm s}^{-1}$. Dado el proceso de limpieza que se le da a la superficie de platino (sustrato), el valor obtenido concuerda con lo reportado en la literatura.[37]

Tras usar el platino como sistema modelo (o de calibración), se continuó haciendo ensayos de SECM usando superficies de oro como sustrato. Estas superficies se modificaron posteriormente con SAMs del 3MPA. La s figura 25 muestra el voltamperograma obtenido para la reacción redox del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Iniciando con la reducción del ion hexacianoferrato(III) 3.0 mM en

disolución acuosa, a un valor de pH de 6.5 dado por un buffer de fosfatos, utilizando un electrodo de oro. Para tal objetivo se montó una celda de tres electrodos utilizando un alambre de Pt y un electrodo de plata-cloruro de plata como electrodos auxiliar y de referencia, respectivamente. Para una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} se midieron los potenciales de pico, obteniéndose una diferencia de 66 mV, que corresponde a una reacción cuasirreversible. A partir del valor del potencial de media onda y de los coeficientes de difusión calculados anteriormente, se estimó un valor del potencial formal $E^{0'} = 0.280 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

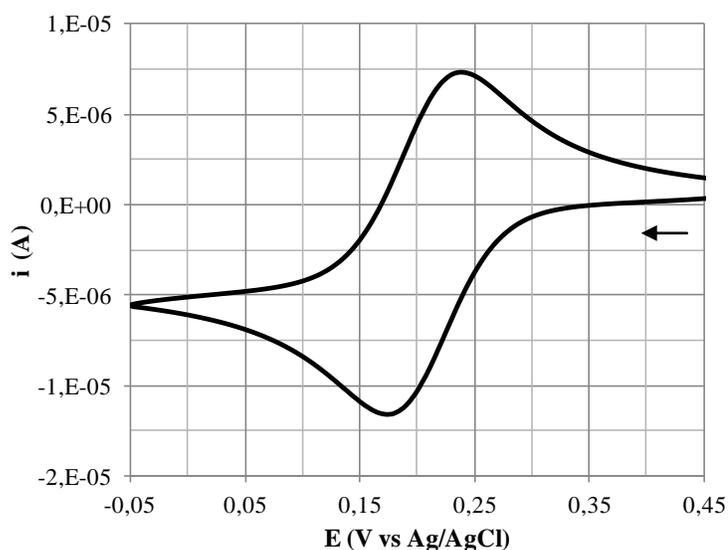


Figura 25. Voltamperograma con electrodo de Au, $E_{1/2} = 0.206 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, pH 6.5, velocidad de barrido 25 mV s^{-1} .

Para obtener las KACs se usó una celda de 4 electrodos, empleando como sonda un UME tipo disco de Pt de $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$, como sustrato una superficie de oro adecuadamente tratada. Para completar la celda se utilizaron un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata.

Posteriormente se realizaron curvas de aproximación con el fin de estimar a la distancia final. Para ello se polarizaron la sonda y el sustrato a -0.1 V y 0.6 V , respectivamente. Las KACs se obtuvieron a continuación, fijando el valor de potencial del sustrato a potenciales comprendidos entre 0.325 V y 0.400 V . En la figura 26 se muestra una familia de dichas curvas, con las que se calculó un valor de $k^0 = (0.015 \pm 0.001) \text{ cm s}^{-1}$. Con el objetivo de verificar el resultado obtenido usando SECM, se calculó k^0 mediante voltamperometría cíclica, obteniendo un valor de $(0.016 \pm 0.009) \text{ cm s}^{-1}$. Ambos valores concuerdan bastante bien con el valor de 0.017 cm s^{-1} informado por Kibena.[38]

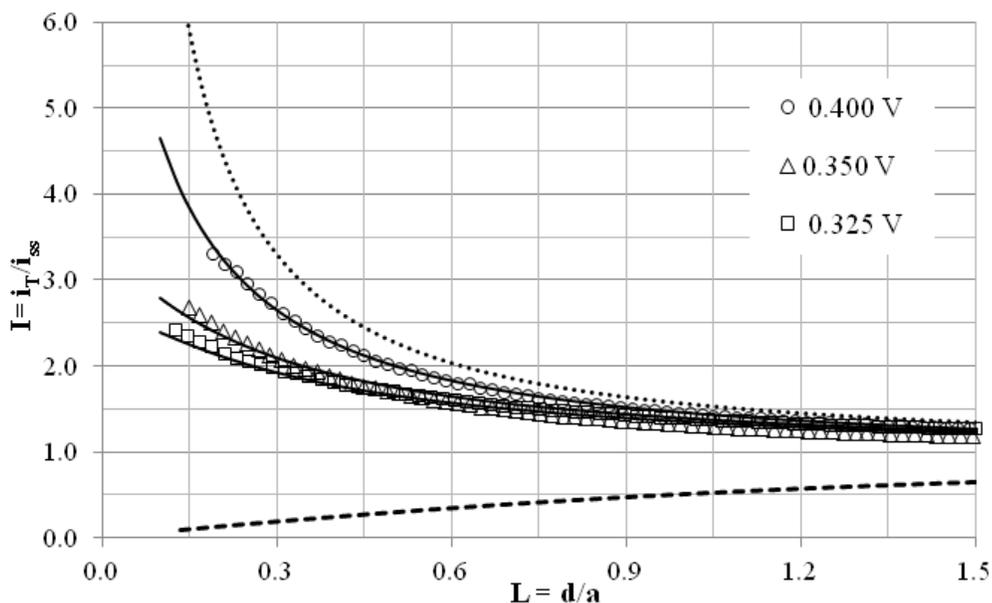


Figura 26. Familia de KACs obtenidas a diferentes valores de E_s . Las líneas punteada y discontinua muestran las curvas teóricas de retroalimentación positiva y negativa, respectivamente, mientras que las líneas continuas muestran los mejores ajustes a los datos experimentales. Se emplearon disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, un sustrato de Au y una sonda de Pt ($a = 5 \mu\text{m}$, $R_g \approx 10$), así como un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. $T = 298.15 \text{ K}$. De los ajustes realizados se calculó un valor de k^0 promedio igual a $0.015 \pm 0.001 \text{ cm s}^{-1}$.

Monocapas autoensambladas del ácido 3-mercaptopropiónico

En el presente trabajo se utilizó el 3MPA, para modificar la superficie de los electrodos de oro, obteniendo un electrodo modificado cuya superficie exhibe dependencia estructural en función del valor de pH del medio, puesto que la capa formada posee un grupo carboxilo terminal con propiedades ácido-base. Como mediador redox se escogió al par $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$, en virtud de que dicho par es un sistema modelo experimental conocido, es mecanísticamente simple, intercambia un electrón por cada proceso redox, el cual se lleva a cabo mediante un mecanismo de esfera externa, y debido a que posee coeficientes de difusión bien establecidos en la literatura.

Se empleó SECM para estudiar este sistema mediante la determinación de k^0 . Con la finalidad de contrastar los resultados experimentales obtenidos con esta técnica se usó también CV y EIS. A continuación se presenta la figura 27 que muestra un esquema del sistema experimental:

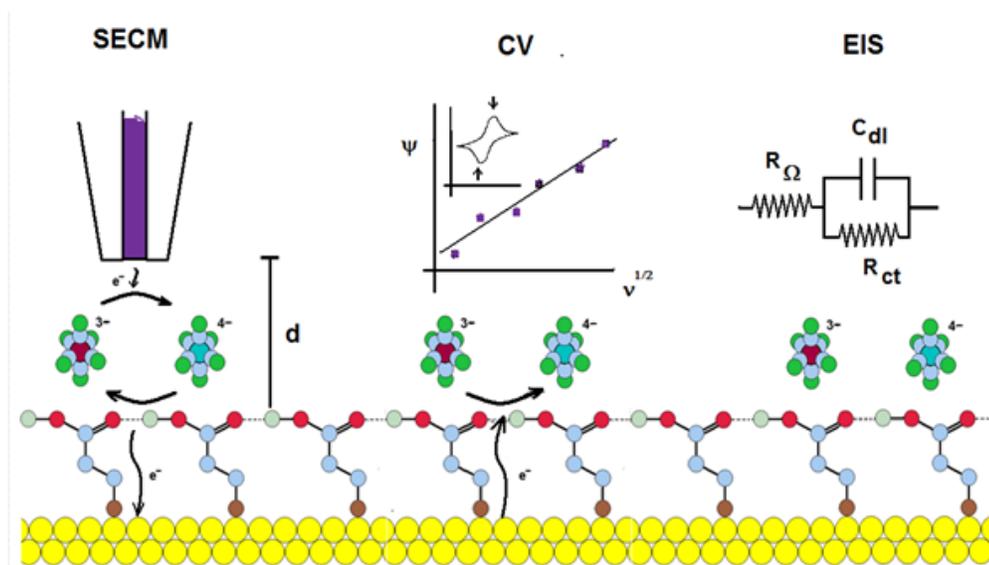


Figura 27. Esquema de las técnicas electroquímicas usadas para la caracterización de electrodos de Au modificados con SAMs del 3MPA.

Sobre la superficie de oro se adsorben moléculas de 3MPA, y la monocapa así formada posee grupos carboxilo terminales que no presentan actividad redox. El tamaño de la cadena hidrocarbonada es pequeño, y por tanto ésta permite la transferencia de electrones entre el mediador (especie redox) en disolución y el electrodo de oro. A este punto es importante recordar que el mediador en disolución es un anión que tras el proceso de reducción aumenta el valor absoluto de su número carga. Así pues, a valores de pH inferiores al pK_a superficial, la monocapa se encuentra protonada, causando que los grupos carboxilo interactúen entre sí mediante puentes de hidrógeno con una carga neta igual a cero, en consecuencia no existe interacción electrostática entre el mediador y la monocapa. Cuando el valor del pH del medio es superior al del pK_a superficial, la monocapa se desprotona creando una carga negativa superficial debida a los grupos carboxilato formados, que interactúan repulsivamente con el mediador.

Titulación amperométrica de SAMs del 3MPA

Con el fin de corroborar experimentalmente el comportamiento descrito en el inciso anterior, se realizó una titulación amperométrica que consiste en medir la señal analítica (corriente) observada en función del valor de pH del medio. Se emplearon bien sea disoluciones acuosas de una mezcla 5 mM de iones $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (CV), o disoluciones acuosas de $Fe(CN)_6^{3-}$ 3 mM (CV, EIS) utilizando en todos los casos KCl 0.1M como electrolito soporte, así como un buffer de fosfatos 50 mM. Se dispuso de superficies de oro modificadas con monocapas de 3MPA como

electrodos de trabajo, y para completar la celda se usaron un alambre de platino y un electrodo de plata-cloruro de plata como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Para llevar a cabo la titulación, se escogió como técnica electroquímica a la CV, registrándose voltamperogramas a una velocidad de barrido de 0.025 V s^{-1} . La figura 28 muestra algunas curvas típicas, de las cuales se midió la corriente de pico catódico. A partir de dichos valores de corriente se construyó la figura 29, que es una representación de la corriente de reducción (i_{pc}) observada a diferentes valores de pH.

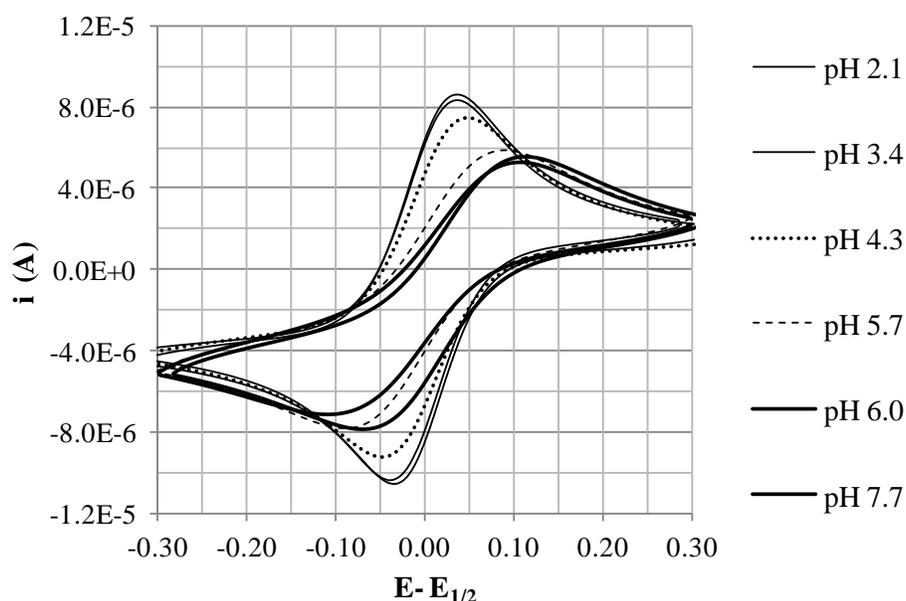


Figura 28. Familia de voltamperogramas para disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en medio KCl 0.1 M y buffer de fosfatos 0.05 M, obtenidos a diferentes valores de pH (identificados en la figura) y usando como electrodos de trabajo superficies de Au modificadas con SAMs de 3MPA. Velocidad de barrido 25 mV s^{-1} .

Dicha figura muestra una línea punteada que corresponde a los valores de corriente teóricos calculados con la ecuación 43. Un ajuste no lineal de los datos teóricos y experimentales permitió estimar el valor de pK_a superficial de la SAM de 3MPA de 5.3 ± 0.1 . Cabe resaltar que el valor calculado es una unidad logarítmica más alto que el valor del 3MPA en disolución acuosa $\text{pK}_a = 4.3$ [39].

La figura 29 muestra una curva sigmoideal correspondiente a un comportamiento ácido-base típico. Se observa que a valores de pH bajos la corriente que se registra es comparable con la obtenida en superficies de oro sin modificar, y que a medida que aumenta el valor de pH del medio, el valor de la corriente disminuye, confirmando que a valores de pH altos existe repulsión electrostática entre el mediador y la monocapa, tal y como se mencionó anteriormente.

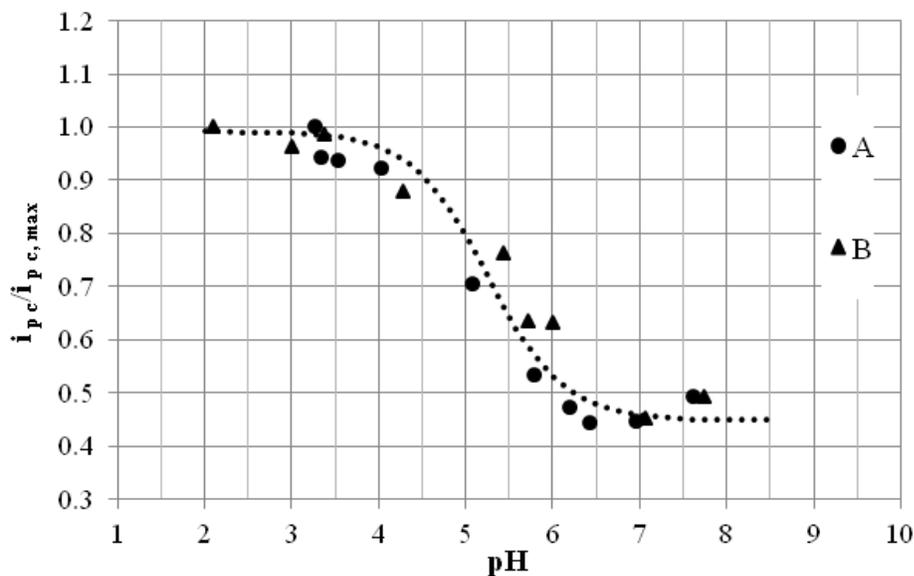


Figura 29. Titulación amperométrica de SAMs de 3MPA depositadas sobre electrodos de Au usando como mediador al par $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$. A: mezcla $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$ 5 mM. B: $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ 3 mM. En ambos casos se usó como electrolito soporte una mezcla de KCl 0.1M y buffer de fosfatos 50 mM. Se estimó un valor de pK_a superficial de 5.3. $i_{p c} / i_{p c, \max}$ representa el cociente entre la corriente de pico catódica observada a cada valor de pH y la corriente de pico catódica máxima, determinada a los valores de pH más bajos utilizados. La línea punteada muestra los valores de corriente calculados a partir de la ecuación 43.

Los valores de corriente de pico catódico en la figura 29 han sido normalizados, puesto que experimentalmente se usaron diferentes concentraciones del mediador redox. De los experimentos mostrados anteriormente se observó que se puede trabajar con una especie redox ($\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$) o con el par ($\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$) de forma indistinta para llevar a cabo estos estudios. Ello es importante debido a que en los posteriores ensayos con SECM en modo de retroalimentación se usa solamente una especie redox.

Microscopía electroquímica de barrido

Como se mencionó anteriormente, la SECM es una técnica electroquímica de barrido con sonda. Dado que ésta se mueve en tres dimensiones, la técnica en sí representa una herramienta ideal para la caracterización de superficies, en este caso superficies metálicas modificadas con SAMs. Así es posible determinar la homogeneidad espacial de la SAM al realizar múltiples mediciones en varios puntos con las que se pueden construir mapas con información de la reactividad de la superficie de la monocapa.

En la figura 27 se muestra un esquema de cómo funciona la SECM. Cuando se desea medir

constantes de rapidez de transferencia electrónica sobre un sustrato conductor modificado con SAMs, la sonda o punta se polariza a un valor de potencial de modo que la corriente que registra esté limitada por el transporte de materia. Tras un tiempo dado, la corriente de la sonda alcanza un estado estacionario, momento a partir del cual la sonda comienza a moverse perpendicularmente, acercándose a la superficie del sustrato, que en este caso es un electrodo de oro modificado con la monocapa. Este último se polariza a un potencial tal que la constante de rapidez aparente, k_b , sea muy grande, de modo que cuando la distancia de separación entre la sonda y el sustrato disminuye, la corriente que se mide es una función directa de la concentración de la especie redox generada en el sustrato. Dicha concentración de especies está relacionada con el valor de la constante de rapidez aparente, que depende a su vez del potencial impuesto en el sustrato. En general, las curvas de aproximación cinéticas obtenidas de esta manera tienen una forma definida que varía con el potencial del sustrato, E_s , y el valor de la constante de rapidez de intercambio de electrones k^0 , como se aprecia en la figura 26. La figura 30 muestra una familia de curvas experimentales obtenidas a diferentes valores de pH del medio usando como sustrato superficies de oro modificadas con SAMs del 3MPA polarizadas a un valor de potencial de 0.400 V vs. Ag/AgCl, y UMEs tipo disco de Pt de $a = 5 \mu\text{m}$ como sondas, polarizados a -0.200 V, con una velocidad de acercamiento de 500 nm s^{-1} . El mediador usado fue $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en medio de fosfatos 50 mM/ KCl 0.1 M. En la figura 30 se aprecia que, a medida que el valor de pH del medio aumenta, la reacción de oxidación (que ocurre en el sustrato), se torna más lenta. Esta tendencia se aprecia aún mejor en la figura 31. La corriente debida al fenómeno de retroalimentación positiva decrece a medida que aumenta el valor de pH del medio, debido a que valores de pH altos la monocapa se encuentra desprotonada, generando repulsión electrostática entre el anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y la monocapa.

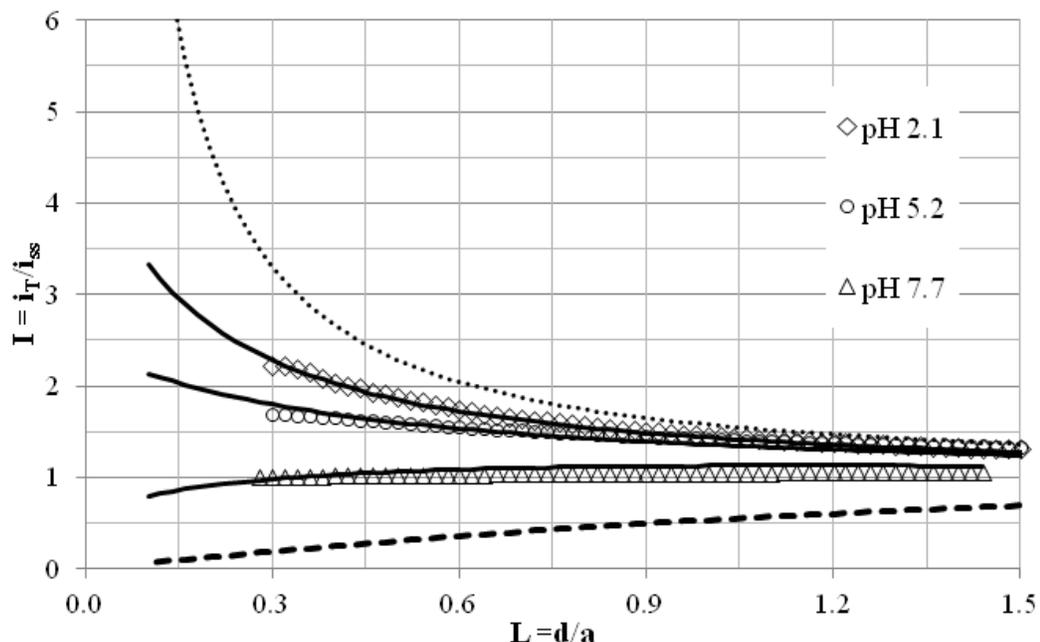


Figura 30. KACs en función del valor de pH. Las líneas punteadas corresponden al sistema limitado por la transferencia de materia (retroalimentación positiva y negativa). Las líneas continuas muestran los mejores ajustes de regresión no lineal a los datos experimentales. Se usaron disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 3 mM en un medio de fosfatos (50 mM) y KCl 0.1 M. Los sustratos fueron superficies de Au modificadas con SAMs de 3MPA, polarizadas a $E_s = 0.400$ V vs. Ag/AgCl. La sonda fue un UME de Pt con $a = 5$ μm y $R_g \approx 10$. $E_T = -0.200$ V.

Un caso interesante de análisis es la curva correspondiente a pH 7.7, donde la concentración de los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (producto de la oxidación que se lleva a cabo en el sustrato), que es directamente proporcional a la corriente registrada por la sonda, disminuye con la distancia, indicando que la reacción de oxidación es lenta. En consecuencia, dicha KAC tiende a adquirir la forma de una curva de retroalimentación negativa.

La figura 31 muestra valores de constantes heterogéneas de transferencia de electrones medidos a diferentes valores de pH con SECM y CV. Con SECM se realizaron curvas de aproximación cinéticas a cada valor de pH, usando tres valores de E_s distintos, y los datos experimentales se ajustaron numéricamente para obtener los valores de k^0 . Sobre los resultados obtenidos usando CV se hablará en el siguiente apartado. Las líneas punteadas corresponden a valores de k^0 teóricos calculados a partir de la ecuación 44. Así, mediante un ajuste no lineal de los valores experimentales con los teóricos se estimó un valor de pK_a superficial de 5.0 ± 0.1 .

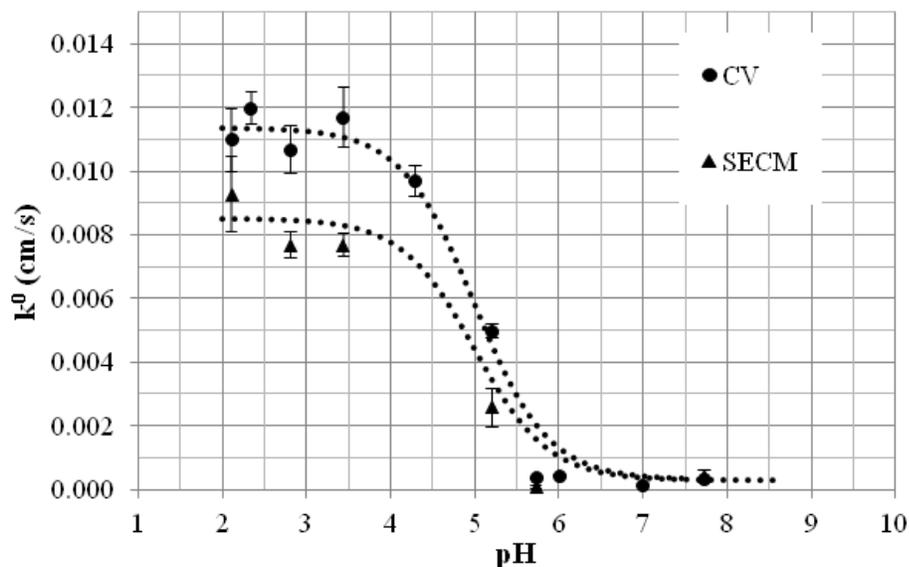


Figura 31. Constantes heterogéneas de transferencia electrónica, k^0 , para el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a distintos valores de pH calculadas con SECM y CV. La línea punteada corresponde a valores teóricos calculados con la ecuación 44. Se estimó un valor de pK_a superficial de 5.0 para las monocapas de 3MPA. Parámetros experimentales descritos en las figuras 30 y 29.

Voltamperometría cíclica

Las constantes heterogéneas de transferencia de electrones se pueden calcular mediante voltamperometría cíclica aplicando el denominado método de Nicholson,[40] que se basa en medir la separación que existe entre los valores de potencial pico de la reacción de electronación directa e inversa y relacionarla con el valor de k^0 . La figura 32 muestra una familia de voltamperogramas simulados obtenidos usando el software del SECM 920C de CHInstruments, y cómo la diferencia de potenciales de pico cambian al modificarse los valores de la constante de rapidez, k^0 , y del coeficiente de simetría α .

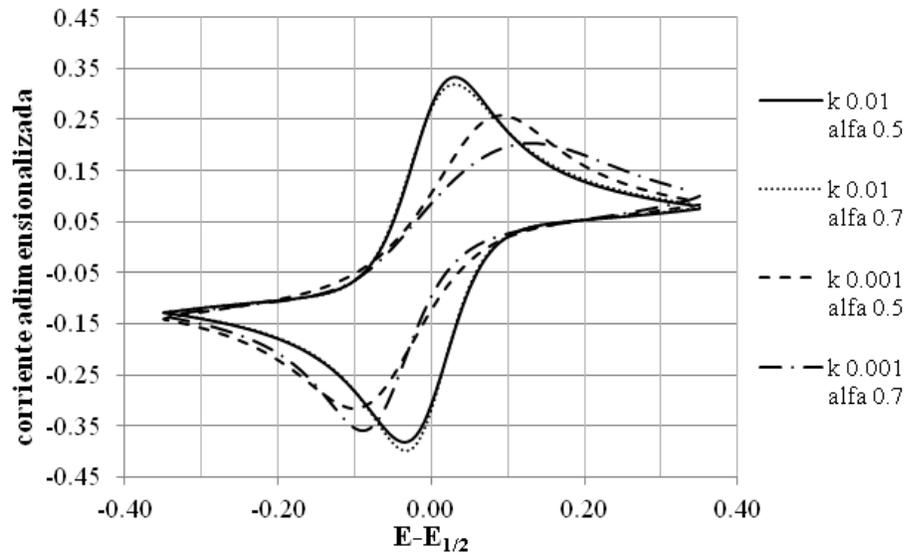


Figura 32. Voltamperogramas simulados con el software CHInstruments, donde se ilustran los cambios sufridos por las curvas debido a diferencias en los valores del coeficiente de simetría α y de la constante de rapidez de transferencia de electrones, k^0 , de la reacción.

Se observa que cuando el valor de α es 0.5, el cociente i_{pa}/i_{pc} es prácticamente igual a 1, mientras que si el valor de α es mayor que 0.5, el cociente i_{pa}/i_{pc} es distinto de 1 y el valor absoluto de la corriente de pico catódico aumenta, mientras que la corriente de pico anódico disminuye. También se puede observar que el valor del coeficiente de simetría influye más en los valores de potenciales y corrientes de pico cuando la reacción redox es más lenta, como ocurre en los procesos cuasi-reversibles o irreversibles.

El método de Lavagnini, proporciona una ecuación con la que se pueden medir valores de la función Ψ a partir de valores de ΔE_p (ecuación 32). Sin embargo, se debe considerar que esa ecuación asume que el coeficiente de simetría del sistema es 0.5. Otro presupuesto a tomar en cuenta es que los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida son iguales, con lo que las ecuaciones 33 y 49 son equivalentes.

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{\left(\pi D_0 n v \frac{F}{RT}\right)^{1/2}} \quad (49)$$

A continuación se ilustra el procedimiento para el cálculo de k^0 para la electrólisis del par $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$ sobre una superficie de Au modificada con una SAM de 3MPA. Para el ejemplo emplearemos los datos correspondientes a la disolución de hexacianoferrato(III) cuyo valor de

pH es 2.3. Se obtuvo una familia de voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, desde 25 hasta 1000 mV s^{-1} ver figura 33a. Se emplearon disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ en medio de KCl 0.1 M y buffer de fosfatos 50 mM.

Puesto que el método de Lavagnini es válido cuando se emplean especies químicas (electroproducidas) que son solubles en el medio, se comprobó que el sistema en cuestión se comportara de esta forma. Se analizó la relación entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Como se aprecia en la figura 33b), existe una relación lineal entre la corriente de pico (i_p) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Este análisis también muestra la estabilidad de la monocapa ante el estímulo aplicado.

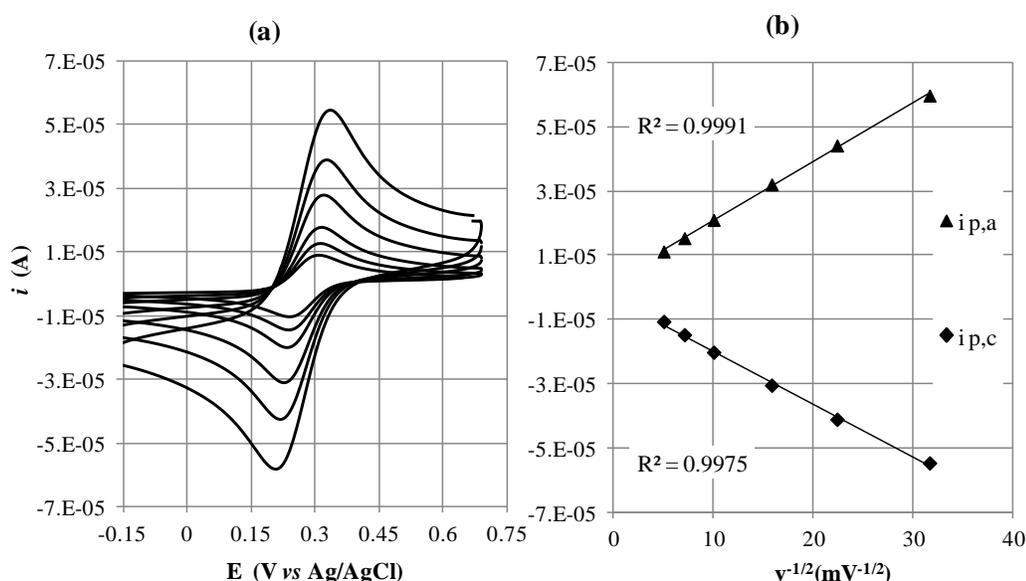


Figura 33. a) Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Au modificado con SAM de 3MPA, sumergido en una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ 3 mM en KCl 0.1 M a pH 2.3 (buffer de fosfatos 50 mM), a diferentes velocidades de barrido. De afuera hacia adentro, las velocidades de barrido fueron de 1000, 500, 250, 100, 50 y 25 mV s^{-1} . b) Relación entre la corriente de pico y la velocidad de barrido de los voltamperogramas 33a.

En la tabla 5 se muestran los valores de velocidad de barrido (v) y diferencia de potencial de pico (ΔE_p) de los voltamperogramas de la figura 33a. Usando esos valores y suponiendo que $D_O = D_R = D$, se calcularon los valores de Ψ y $32.18 v^{-1/2}$ (el valor de 32.18 corresponde a $(\pi D n f)^{-1/2}$ para el sistema en estudio). Estos valores muestran una relación lineal (figura 34), y de ella se estimó un valor de k^0 de $0.0120 \pm 0.0005 \text{ cm s}^{-1}$. Por otro lado, empleando la ecuación 49 se calculó el valor de k^0 a cada velocidad de barrido, considerando que el coeficiente de difusión de la especie reducida y oxidada es diferente. Dichos cálculos se muestran en la columna final de la tabla 5, obteniéndose un valor promedio de k^0 de $0.0114 \pm 0.0011 \text{ cm s}^{-1}$, el cual no difiere

estadísticamente hablando del valor antes calculado.

Tabla 5. Valores experimentales usados para el cálculo de k^0 con CV

v ($V s^{-1}$)	ΔE_p (V)	Ψ	$32.18 v^{-1/2}$	$^a k^0$ ($cm s^{-1}$)
0.025	70	2.54	216.17	0.0132
0.050	76	1.61	152.86	0.0118
0.100	84	1.06	108.09	0.0110
0.250	95	0.70	68.36	0.0115
0.500	110	0.46	48.34	0.0106
1.000	128	0.31	34.18	0.0101
		k^0	0.0120	0.0114
		s	0.0005	0.0011

^aValor corregido usando $D_R = 6.8 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ y $D_O = 7.0 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$.

La figura 34 muestra la relación lineal entre ψ y $32.18 v^{-1/2}$, se emplea el valor de $Cv^{-1/2}$ para el eje de las abscisas, puesto que de este modo el valor de la pendiente de la recta graficada corresponde al valor de k^0 .

La compensación de la caída óhmica para el cálculo de k^0 se consideró pequeña bajo las condiciones de trabajo empleadas. Se midieron corrientes de pico máximas de 6×10^{-5} A. De los ensayos de espectroscopia de impedancia se midió la resistencia de la disolución obteniéndose un valor promedio de 95Ω para todos los valores de pH, calculándose un valor de potencial máximo de 0.006 V que puede despreciarse.

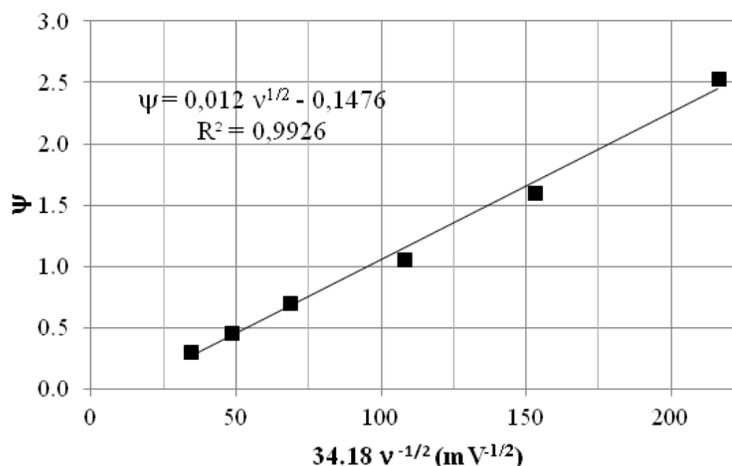


Figura 34. Gráfica de ψ vs $Cv^{-1/2}$ elaborada a partir de los valores de la tabla 4 ilustrando el método de Lavagnini para el cálculo de k^0 .

El mismo procedimiento se empleó para realizar estos cálculos para cada valor de pH estudiado, y de ese modo se construyó la curva correspondiente mostrada en la figura 31, obteniéndose un valor de pK_a superficial igual a 5.0 ± 0.1 para la SAM de 3MPA soportada en electrodos de oro. Se puede decir que la determinación de valores de k^0 usando esta técnica es fácil y rápida, sin embargo en realidad es muy susceptible de generar errores. Por ejemplo, se debe estimar muy bien la compensación óhmica cuando se emplean altas velocidades de barrido, puesto que esta técnica no permite diferenciar si el cambio en los valores de potencial de pico se debe a condiciones cinéticas del sistema o a otro factor. Asimismo se deben considerar las corrientes capacitivas, y finalmente cuidar la forma en que se miden los potenciales con un electrodo de referencia adecuado.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La EIS mide la respuesta de un sistema a la aplicación de una perturbación sinusoidal de corriente o de potencial, normalmente determinada en función de la frecuencia de la señal de perturbación, en forma de la impedancia correspondiente ($Z = V_0 \text{sen}(\omega t) / I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)$).^[41] En esta técnica se aplica una pequeña señal de corriente alterna (AC), en un rango de frecuencias determinado a un valor de potencial específico (en el caso de control potencioestático). Al variar la frecuencia cambia la contribución relativa respecto de la impedancia total de cada uno de los elementos en el circuito de Randles. Medir impedancias sobre un amplio rango de frecuencias permite determinar el valor individual de cada elemento, de ahí el hecho de usar EIS puesto que

permite medir varios parámetros en un mismo experimento.

Los datos de EIS se representan normalmente en diagramas de Bode o de Nyquist. En el diagrama de Bode se representan ya sea el valor de la magnitud de la impedancia ($|Z|$) o el ángulo de fase, ϕ , contra la frecuencia en Hz (abscisas), mientras que en el diagrama de Nyquist, conocido también como diagrama en el plano complejo, se grafica la parte imaginaria de la impedancia en el eje de las ordenadas y la parte real en el eje de las abscisas. Ambos diagramas son complementarios.

Las siguientes ecuaciones corresponden a las expresiones para las componentes real e imaginaria de la impedancia total de un circuito de Randles (véase la figura 19).

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{-1/2} C_{dl} + 1)^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (50)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_{dl} (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\sigma\omega^{1/2} C_{dl} + 1)}{(\sigma\omega^{-1/2} C_{dl} + 1)^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (51)$$

Donde el valor de σ está dado por la ecuación 52:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} C_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R^*} \right) \quad (52)$$

Conviene a veces considerar casos límite para las ecuaciones 50 y 51. Uno de ellos ocurre cuando ω tiende a cero, y en ese caso el valor de la impedancia se debe principalmente a Z_w , obteniéndose entonces las ecuaciones 53 y 54, que geoméricamente representan rectas de pendiente igual a 1 ($\phi = 45^\circ$), indicando un proceso controlado por difusión. Otro caso límite es cuando ω tiende a infinito. En ese caso el valor de impedancia a frecuencias altas se aproxima al valor de la resistencia del electrolito empleado. A frecuencias intermedias, el proceso de electronación está controlado cinéticamente y presenta además una dependencia del valor de la capacitancia de la doble capa, lo que geoméricamente representa un círculo centrado en $Z' = R_{\Omega} + 0.5R_{ct}$, $Z'' = 0$ y de radio igual a $0.5R_{ct}$ (ecuación 55).

$$Z' = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (53)$$

$$Z'' = -2\sigma^2 C_{dl} - \sigma\omega^{-1/2} \quad (54)$$

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 \quad (55)$$

La respuesta de impedancia raramente presenta una respuesta ideal; típicamente refleja una distribución de reactividad que es comúnmente representada en un circuito equivalente mediante un elemento de fase constante (CPE). La distribución de la reactividad puede ser consecuencia de una pobre uniformidad en la superficie del electrodo debida a policristalinidad, rugosidad, porosidad o cambios en la conductividad, entre otros.[28] La ecuación 56 muestra la relación de impedancia para un CPE.

$$Z = \frac{1}{(Qj\omega)^p} \quad (56)$$

donde Q es el coeficiente de admitancia que se define como $T = Q^p$ cuyas unidades son $s^p/(\Omega \text{ cm}^2)$, p es un coeficiente que puede tomar valores entre 0 y 1, cuando el valor de p es 1 el CPE describe el comportamiento de una capacitancia ideal, el nombre de elemento de fase constante proviene del hecho de que el ángulo de fase es independiente de la frecuencia, y se encuentra dado por $\phi = (p \times 90^\circ)$.

Se realizaron espectros de impedancia, para ello se usaron como mediador mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en disolución acuosa 1.5 mM en medio de KCl 0.2 M y buffer de fosfatos 50 mM, una celda convencional de tres electrodos, superficies de oro modificadas con SAMs de 3-MPA como electrodo de trabajo, se perturbó el sistema con un rango de frecuencias entre 0.1 y 1×10^5 Hz, con una amplitud de 0.010 V, a un valor de potencial de 0.200 V vs Ag/AgCl que corresponde al potencial de circuito abierto los datos obtenidos a cada valor de pH se representaron en diagramas de Nyquist y de Bode como se muestra a continuación.

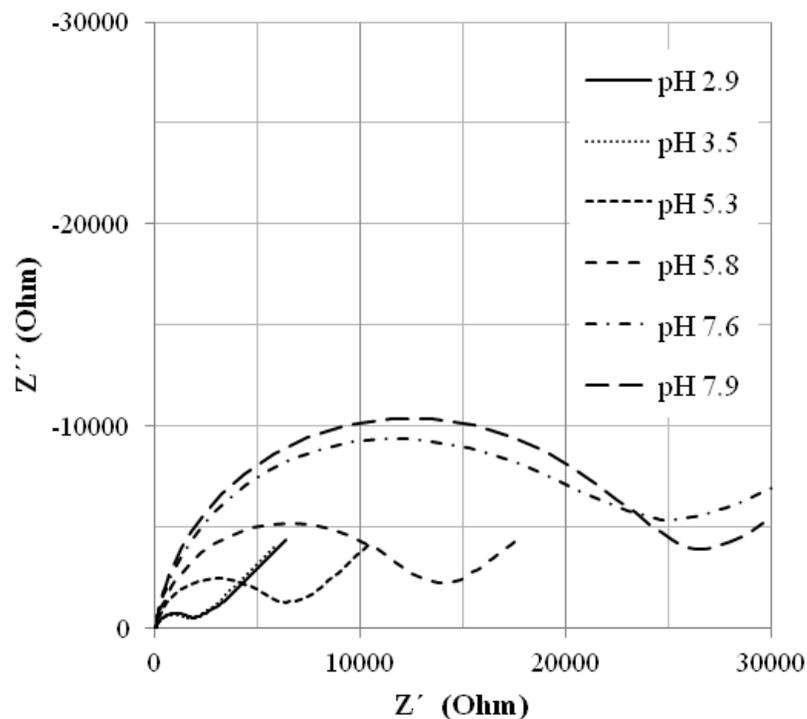


Figura 35. Diagrama de Nyquist para un electrodo de Au modificado con una SAM de 3MPA a varios valores de pH. Se empleó como mediador una mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, y los valores de pH se fijaron usando un buffer de fosfatos 50 mM. Frecuencias entre 0.1 y 10^5 Hz, amplitud de 10 mV, a un potencial de 0.200 V vs. Ag/AgCl.

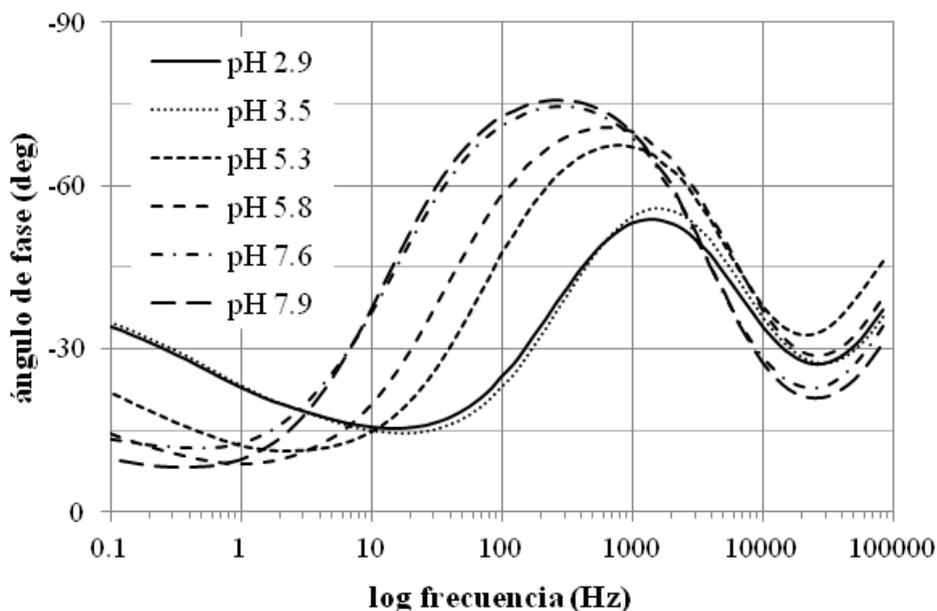


Figura 36. Diagrama de Bode para un electrodo de Au modificado con una SAM de 3MPA a varios valores de pH. Se empleó como mediador una mezcla de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 3 mM en KCl 0.1 M, y los valores de pH se fijaron usando un buffer de fosfatos 50 mM. Frecuencias entre 0.1 y 10^5 Hz, amplitud de 10 mV, a un potencial de 0.200 V vs. Ag/AgCl.

Los espectros de impedancia se ajustaron a un circuito equivalente como el que se muestra en la figura 37, donde se emplearon elementos de fase constante para ajustar mejor los datos experimentales puesto que estos elementos consideran la no idealidad del sistema modelo empleado.

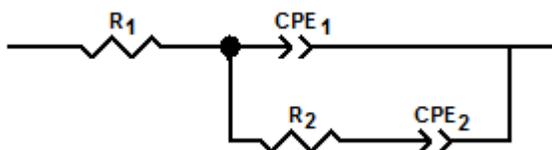


Figura 37. Circuito equivalente empleado en los ajustes de los datos mostrados en los diagramas de Nyquist y Bode.

Este circuito equivalente se utilizó para ajustar los datos experimentales, y los valores obtenidos del ajuste de regresión no lineal, llevado a cabo con el software ZView de Scribner Associates, se presentan en la tabla 6. R_1 representa la resistencia de la disolución, CPE_1 la capacitancia de la doble capa eléctrica, R_2 la resistencia a la transferencia de carga y CPE_2 una impedancia de Warburg.

Se midieron valores de la resistencia de la disolución constantes a los diferentes valores de pH trabajados, obteniéndose un valor promedio de 91Ω . Se encontró un valor promedio para el CPE_1 de $0.82 \mu F$ con un valor de P de 0.88, que indica que el comportamiento de tal elemento tiende al de un capacitor. Se calculó un valor de P para el CPE_2 de 0.4, mostrando que dicho elemento se comporta como una impedancia de Warburg. El valor de R_2 aumenta con el valor del pH, reforzando la hipótesis presentada anteriormente; pues a valores $pH > pK_a$, la monocapa se encuentra desprotonada con un carga superficial negativa que genera repulsión electrostática con el mediador debido a que es un anión.

Con los distintos valores de la resistencia a la transferencia de carga se construyó la figura 38, una titulación impedimétrica, donde se presenta el valor de la resistencia a la transferencia de carga del par $Fe(CN_6)^{3-/4-}$ obtenido a diferentes valores de pH del medio. La línea punteada corresponde a valores de resistencia teóricos obtenidos usando la ecuación 44, de los cuales se estimó un valor de pK_a superficial para el ácido 3MPA adsorbido sobre oro de 5.8 ± 0.1 . Dicha figura ilustra cómo la monocapa cambia sus propiedades con el valor del pH del medio.

Tabla 6. Valores de los distintos elementos del circuito equivalente figura 37.

pH	R_1 (Ω)	CPE_{1-T} (F)	CPE_{1-P} ($S^{0.88} \Omega^{-1}$)	R_2 (Ω)	CPE_{2-T} ($S^{0.4} \Omega^{-1}$)	CPE_{2-P} (F)	χ^2
2.1	82.76	9.73E-07	0.86	526.5	1.98E-04	0.48	0.000680
2.9	93.05	1.03E-06	0.85	1698	1.98E-04	0.46	0.000582
3.5	83.04	8.48E-07	0.88	1517	2.13E-04	0.46	0.000533
4.3	97.20	7.69E-07	0.87	1985	2.06E-04	0.44	0.000507
5.3	81.88	8.02E-07	0.88	5671	1.91E-04	0.45	0.001024
5.8	97.40	6.24E-07	0.89	11358	1.52E-04	0.33	0.000310
6.5	86.26	7.69E-07	0.89	15962	1.10E-04	0.45	0.002002
7.6	10.90	8.18E-07	0.91	18011	8.05E-05	0.27	0.000917
7.9	98.43	7.35E-07	0.92	20690	1.13E-04	0.25	0.000364
promedio	91.21	8.2E-07	0.88		1.63E-04	0.40	

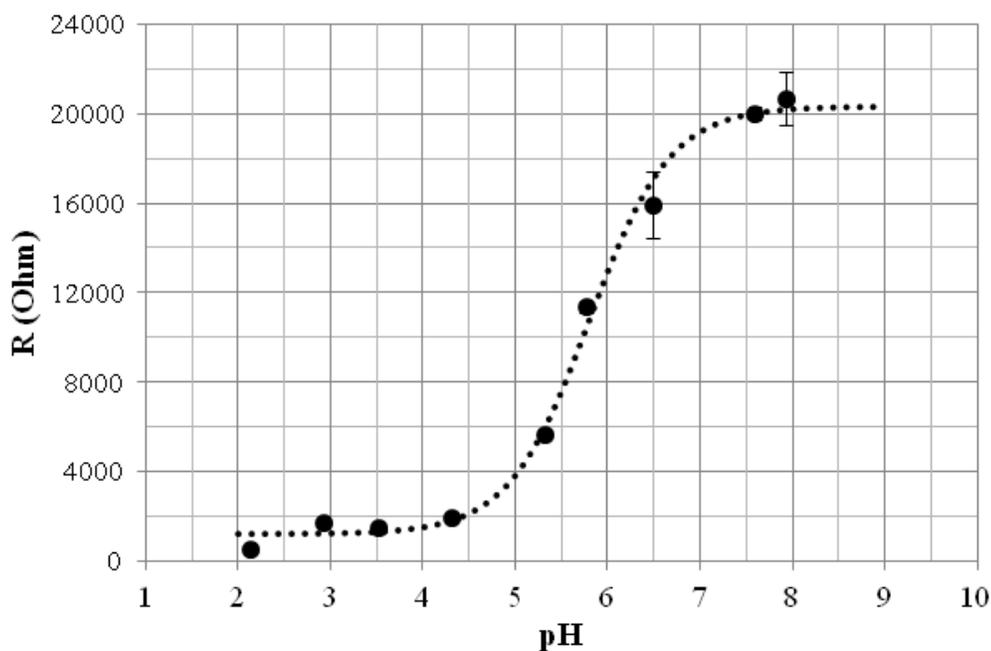


Figura 38. Titulación impedimétrica de SAMs de 3MPA depositadas sobre electrodos de Au. Se midió el valor de la resistencia a la transferencia de carga a diferentes valores de pH usando como mediador una mezcla de $Fe(CN_6)^{3-/4-}$ 3mM en KCl 0.1M. Para fijar el valor de pH se usó un buffer de fosfatos 50 mM. La línea punteada representa valores teóricos calculados con la ecuación 44. Mediante un ajuste de regresión no lineal de los datos experimentales se estimó un valor de pK_a superficial de 5.8 para la monocapa de 3MPA.

Los valores de pK_a superficial para la monocapa representan una medida del orden de la misma. A medida que la monocapa se encuentra más densamente empaquetada, el valor del pK_a superficial aumenta respecto del valor de pK_a correspondiente al 3MPA en disolución acuosa (que es igual a 4.23). Asimismo, el tiempo de autoensamblado es proporcional al orden alcanzado por la monocapa, generándose valores de pK_a superficial más altos para tiempos más largos de inmersión de los sustratos de oro en la disolución de 3MPA.[42] Los valores calculados en el presente trabajo concuerdan bien con los publicados por Zhao para condiciones de trabajo semejantes, donde se estimó un valor de pK_a superficial de 5.2 ± 0.1 para monocapas de 3MPA preparadas sobre sustratos de oro policristalinos.[35]

VI. Conclusiones

Se empleó la SECM en modo de retroalimentación para determinar el valor de la constante heterogénea de rapidez de transferencia de electrones k^0 del par $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$ en medio de KCl 0.1 M sobre electrodos de platino y oro. Se calculó un valor promedio de $0.014 \pm 0.002 \text{ cm s}^{-1}$ y $0.015 \pm 0.001 \text{ cm s}^{-1}$ para Pt y Au respectivamente.

Mediante el uso de diagramas k^0 vs. pH y de titulaciones amperométricas e impedimétricas se estimó un valor de pK_a superficial igual a 5.4 ± 0.2 de SAMs de 3MPA adsorbidas sobre oro.

Usando tres técnicas electroquímicas (SECM, CV y EIS) se evidenció que los electrodos modificados con SAMs del 3MPA tienen un comportamiento ácido-base típico. A valores de pH menores que el del pK_a superficial, la fracción de moléculas disociadas tiende a 0, y en esas condiciones la monocapa no interactúa electrostáticamente con el mediador redox ($\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}$). Como consecuencia el valor de la constante de rapidez de la reacción heterogénea de intercambio de electrones del mediador es comparable al valor obtenido con electrodos de oro sin modificar. Cuando la fracción de moléculas con grupos carboxilato tiende a 1 ($\text{pH} \gg \text{pK}_a$), la monocapa adquiere una carga superficial negativa que interactúa con el mediador redox haciendo que la rapidez de la reacción de intercambio electrónico disminuya considerablemente.

La CV es una técnica muy conocida que de manera rápida y fácil permite el cálculo de k^0 sin requerir de equipo muy especializado; sin embargo pequeños cambios en los valores de potencial de pico, debidos a errores en la compensación óhmica o a corrientes capacitivas, causan errores en el cálculo de k^0 . La EIS es una técnica rápida, que en un mismo ensayo permite obtener varios parámetros del sistema bajo estudio. No obstante, emplea programas de perturbación más complejos comparados con la CV. Los errores en esta técnica se deben, principalmente, a la selección adecuada del modelo teórico (circuito equivalente) y a la no idealidad de los componentes del circuito con el que se realizan los ajustes numéricos de los datos experimentales. La SECM es una técnica con excelente resolución temporal y espacial con la que se puede medir valor de k^0 de procesos de intercambio de electrones muy rápidos, minimizando efectos capacitivos y de compensación óhmica. Entre las limitantes del uso de esta técnica se tiene que requiere de instrumentación especializada y demanda un control minucioso de las variables inherentes a la técnica.

VII. Referencias Bibliográficas

- [1] D. D. Macdonald, *Transient techniques in electrochemistry*, Plenum Press, **1977**.
- [2] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, **2001**.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, *IBM J. Res. Dev.* **2000**, *44*, 279.
- [4] G. Nagy, L. Nagy, *Fresenius J Anal Chem.* 2000 Mar-Apr;366(6-7):735-44. **2000**.
- [5] R. J. Colton, D. R. Baselt, Y. F. DufrÃªne, J.-B. D. Green, G. U. Lee, *Current Opinion in Chemical Biology* **1997**, *1*, 370.
- [6] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, *Analytical Chemistry* **1986**, *58*, 844.
- [7] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 132.
- [8] Y. Saito, *Review of Polarography* **1968**, *15*, 177.
- [9] M. Kakihana, H. Ikeuchi, G. P. Sato, K. Tokuda, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *117*, 201.
- [10] K. Aoki, J. Osteryoung, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *122*, 19.
- [11] D. Shoup, A. Szabo, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *140*, 237.
- [12] J. Kwak, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 1221.
- [13] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, D. T. Pierce, P. R. Unwin, D. O. Wipf, F. Zhou, *Science* **1991**, *254*, 68.
- [14] A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 1861.
- [15] J. L. Amphlett, G. Denuault, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 9946.
- [16] R. Cornut, C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *621*, 178.
- [17] F. Zhou, P. R. Unwin, A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 4917.

- [18] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Taylor & Francis, **2001**.
- [19] D. Mandler, A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137*, 1079.
- [20] D. H. Craston, C. W. Lin, A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135*, 785.
- [21] H. Fan, F. Jiao, H. Chen, F. Zhang, Q. Wang, P. He, Y. Fang, *Biosensors and Bioelectronics*, *47*, 373.
- [22] C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 16033.
- [23] C. G. Zoski, J. C. Aguilar, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 2959.
- [24] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 831.
- [25] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno, *Electroanalysis* **2004**, *16*, 505.
- [26] R. S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 706.
- [27] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 1731.
- [28] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, **2008**.
- [29] J. E. B. Randles, *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *1*, 11.
- [30] A. J. Bard, I. Rubenstein, *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, MARCEL DEKKER Incorporated, **1996**.
- [31] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, ACADEMIC PressINC, **1991**.
- [32] C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mujsce, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4301.
- [33] M. Frasconi, F. Mazzei, T. Ferri, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *398*, 1545.
- [34] W. Yang, D. Jaramillo, J. J. Gooding, D. B. Hibbert, R. Zhang, G. D. Willett, K. J. Fisher, *Chemical Communications* **2001**, 1982.
- [35] J. Zhao, L. Luo, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Electroanalysis* **1999**, *11*, 1108.
- [36] M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 7672.
- [37] E. L. Goldstein, M. R. Van de Mark, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 1079.

- [38] E. Kibena, M. Marandi, U. Mäeorg, L. B. Venaruso, G. Maia, L. Matisen, A. Kasikov, V. Sammelseg, K. Tammeveski, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1043.
- [39] S. C. Burris, Y. Zhou, W. A. Maupin, A. J. Ebelhar, M. W. Daugherty, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6811.
- [40] R. S. Nicholson, *Analytical Chemistry* **1965**, *37*, 1351.
- [41] A. L. Eckermann, D. J. Feld, J. A. Shaw, T. J. Meade, *Coordination Chemistry Reviews*, *254*, 1769.
- [42] K. Kim, J. Kwak, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *512*, 83.