

Fabricación y caracterización de ultra microelectrodos de 25 y 10 micrómetros, para
microscopía electroquímica de barrido

Maria Fernanda Rojas Ortega

Trabajo de Grado para Optar el Título de Químico

Director
Fabian Alirio Ríos Angarita
PhD Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2025

Dedicatoria

*A **Dios**, por permitirme levantarme cada día y no abandonar mi sueño de ser química*

*A **mi madre**, Judith Ortega por enseñarme el valor de la perseverancia, resistencia, honestidad y sobre todas las cosas por su gran sacrificio económico*

*A **mi pareja**, Nicolas Cárdenas por estar en los momentos difíciles brindándome su amor, paciencia y apoyo económico.*

*A **mi hermano mayor (QEPD)** Hadson Rojas Ortega, por siempre estar orgulloso de su hermanita y soñar en grande por mí y visualizarme siempre como una profesional. Te amare eternamente. ¡TU GUATA LO LOGRO!*

Agradecimientos

A Dios, primeramente, por ser mi guía, fortaleza, amor y perseverancia en todo este
proceso

Al grupo de investigación de corrosión GIC por prestarme sus equipos e instalaciones
para hacer posible este trabajo de investigación.

Al profesor Fabián Alirio Ríos Angarita, quien con sus conocimientos y experiencia me
guió y acompañó en este gran camino que tracé para formarme como química. Gracias por su
paciencia, por enseñarme a nunca rendirme ni abandonar mis sueños más profundos. Por ser ese
gran maestro que me orientó durante todo el proceso y por comprender que, por muy largo que
fuera mi camino, siempre tendría su mano guiándome para dar lo mejor de mí.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS	17
1.1 Objetivo General.....	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. CUERPO DEL TRABAJO	18
2.1 Marco Referencial.....	18
Fabricación de ultra microelectrodos.....	18
Principios de la microscopía electroquímica de barrido (secm).	19
Caracterización de los ultra microelectrodos en el secm.	23
Voltametría cíclica, curvas de aproximación y obtención de imágenes.	23
2.1.1 Método.	26
Diagrama de bloque. Metodología fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25.	26
Fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25 micrómetros.....	27
Preparación del alambre Cu/Pt.....	27
Preparación del capilar.....	28
Ensamble, sellado y pulido de los ultra microelectrodos.....	28
Limpieza y soldadura de los ultra microelectrodos.	29
Caracterización de los microelectrodos por microscopía electroquímica de barrido.	30

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROELECTRODOS	5
2.1.2 Resultados.....	33
Fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25 μ m.....	33
Preparación del alambre Cu/Pt.....	33
Preparación del capilar de borosilicato.	33
Ensamble, sellado y pulido de los ultra microelectrodos.....	34
Caracterización del comportamiento electroquímico de los ultra microelectrodos..	37
Pruebas de referencia para la caracterización de los ultra microelectrodos.....	37
Voltametría cíclica.	37
Parámetros de difusión hemisférica, área real y RG de los ultra microelectrodos. ..	42
Curvas de aproximación.	44
Curvas de aproximación en retroalimentación negativa para los ultra microelectrodos.....	44
Curvas de aproximación en retroalimentación positiva para los ultra microelectrodos.....	46
Obtención de imágenes.	48
3. CONCLUSIONES.....	52
4. RECOMENDACIONES.....	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÉNDICES.....	59

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1.	42
Parámetros para la ecuación de difusión hemisférica.	42
Tabla 2.	43
Parámetros de radio y corriente teóricos vs. experimentales para los microelectrodos....	43
Tabla 3.	43
Valores experimentales de la relación de radio RG.....	43

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Principios del secm</i>	22
Figura 2. <i>Representación esquemática de los componentes de un equipo secm</i>	23
Figura 3. <i>Unión alambre Cu/Pt</i>	33
Figura 4. <i>Moldeamiento punta del capilar</i>	34
Figura 5. <i>Ensamble del alambre Cu/Pt en el capilar</i>	34
Figura 6. <i>Montaje de sellado para los ultra microelectrodos</i>	35
Figura 7. <i>Vista microscópica del sello en la punta del ultra microelectrodo</i>	36
Figura 8. <i>Vista microscópica de la punta de los ultra microelectrodos</i>	36
Figura 9. <i>Voltamograma 100μm. $V=0.025V/s$. $E_{start}= +0,6V$ $E_{cond}=+0.6V$</i>	38
Figura 10. <i>Voltamograma 25μm. $V=0.025V/s$. $E_{cond}= +0.6V$, $E_{start}=+0,6V$</i>	39
Figura 11. <i>Voltamograma 10 μm. $V=0.025V/s$, $E_{cond}= +0.6V$, $E_{start}=+0,6V$</i>	40
Figura 12. <i>Comparación de Voltamogramas para un UME de 25 μm bien sellado y mal sellado. $V=0.025V/s$, $E_{cond}=+0,6V$</i>	41
Figura 13. <i>Curva de aproximación experimental negativa normalizada para ultra microelectrodo de 25μm con respecto a la teórica</i>	45
Figura 14. <i>Curva de aproximación experimental negativa normalizada para ultra microelectrodo de 10μm con respecto a la teórica</i>	45
Figura 15. <i>Curva de aproximación experimental positiva normalizada para ultra microelectrodos de 25μm con respecto a la teórica</i>	47

Figura 16. <i>Curva de aproximación experimental positiva normalizada para ultra microelectrodos de 10μm con respecto a la teórica.</i>	47
Figura 17. <i>Imagen de prueba en superficie de Zn de (1mm) para ultra microelectrodos de 25.</i>	49
Figura 18. <i>Imagen electroquímica de referencia en alambre de Pt de 100μm para ultra microelectrodo de 25.</i>	49
Figura 19. <i>Imagen electroquímica de referencia en alambre de Pt 100μm para ultra microelectrodo de 10.</i>	50

Lista de Apéndices

Apéndice A. Bomba de vacío	59
Apéndice B. Pulidora.....	59
Apéndice C. Potenciostato y unidad de control (PC).	60
Apéndice D. Galvanostato autolab.	60
Apéndice E. Montaje de celda electroquímica	61
Apéndice F. software Sensolytics secm.....	61
Apéndice G. Curva de aproximación experimental positiva para ME 25.	62
Apéndice H. Curva de aproximación experimental positiva para ME 10.	62
Apéndice I. Curva de aproximación experimental negativa para ME de 25	63
Apéndice J. Curva de aproximación experimental negativa para ME de 10	63

Glosario

CORRIENTE ESTACIONARIA: Es aquella corriente que no cambia con el tiempo, es decir, alcanza un valor constante después de que los procesos transitorios iniciales han terminado. Se presenta típicamente en electrodos grandes (macro electrodos).

CORRIENTE MICRO ESTACIONARIA: Es la corriente que se mantiene constante en el tiempo (estacionaria), pero que proviene del régimen de difusión hemisférica o radial que se establece alrededor de un micro electrodo. (microelectrodos de 10~100 μm)

CORRIENTE ULTA MICROESTACIONARIA: La corriente ultramicroestacionaria es una corriente constante en el tiempo (estacionaria), que se establece inmediato debido a la difusión esférica extremadamente eficiente hacia un ultra microelectrodo (ultra microelectrodos <10 μm)

DIFUSION HEMISFERICA: Es un tipo de transporte de masa que ocurre cuando las especies químicas (iones o moléculas) se mueven en todas las direcciones alrededor de una superficie pequeña, formando un flujo curvo, como medio globo o semiesfera hacia el electrodo. En un electrodo grande y plano, las especies solo se difunden en líneas rectas perpendiculares a la superficie, esto se llama difusión lineal. Pero en un microelectrodo, su tamaño tan pequeño hace que las especies puedan llegar también por los lados, generando una difusión radial o hemisférica.

MICROELECTRODO: Es un electrodo con un diámetro en el orden de los micrómetros entre 10 y 100 micrómetros

MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO: Es una técnica que utiliza microelectrodos para estudiar reacciones químicas en superficies. (scm)

PROCESOS FARADAICOS: Es toda reacción electroquímica en la que ocurre una transferencia real de electrones entre el electrodo y una especie química en disolución. Es un proceso en el que la corriente que circula se debe a una reacción redox (oxidación o reducción) que cumple la ley de Faraday.

PULLER NARISHIGE PC-10: El puller vertical Narishige PC-10 utiliza la fuerza gravitacional de su propio peso. Para mayor versatilidad proporciona dos modos de funcionamiento, un paso, que realiza la pipeta en un solo estiramiento, o dos pasos, que realiza la pipeta en dos estiramientos con diferentes parámetros. El PC-10 es capaz de realizar pipetas largas y finas para inyección, al igual que microelectrodos para patch clamp. El cambio de parámetros en el modo de dos pasos puede ser configurado y realizado automáticamente. Existen varios pesos para variar la tensión con la que se estira la pipeta.

RELACIÓN RG: Es una medida geométrica que describe como está construido el electrodo, que indica que tan expuesta o enterrada esta la parte activa del electrodo dentro del material aislante. Mide la proporción entre el tamaño del aislante y el conductor. Un valor bajo (2-3) asegura una difusión hemisférica adecuada y un comportamiento electroquímico estable.

SECM: Scanning Electrochemical Microscopy, que en español es Microscopía Electroquímica de Barrido.

ULTRA MICROELECTRODO: Es un electrodo de trabajo cuyas dimensiones son menores a 10 micrómetros en su diámetro.

VOLTAMETRÍA: Técnica electroquímica en la que se mide la corriente generada al variar el potencial del electrodo, permitiendo estudiar las reacciones de oxidación y reducción de las especies en solución.

Resumen

Título: Fabricación y caracterización de ultra microelectrodos de 25 y 10 micrómetros para microscopía electroquímica de barrido

Autor: Maria Fernanda Rojas Ortega

Palabras Clave: Voltamogramas, curvas de aproximación, microelectrodos, oxidación y reducción.

Descripción: La fabricación y caracterización de los ultra microelectrodos (UME) de 25 μm y 10 μm de diámetro en solución de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$) que contienen iones Fe^{2+} fue evaluada empleando la técnica de microscopía electroquímica de barrido (secm, por sus siglas en ingles). Se fabricaron con éxito microelectrodos de platino con diámetros de 10 μm y 25 μm , con una relación RG de 3.481 y 4.438 respectivamente. Para la calibración y caracterización de los microelectrodos se llevaron a cabo pruebas electroquímicas, entre ellas voltametría cíclica, curvas de aproximación e imágenes de referencia, utilizando como sustrato un electrodo de platino de 100 μm de diámetro sumergido en una solución de ferrocianuro de potasio. Cada medición se ejecutó siguiendo las especificaciones de los manuales de los equipos empleados y considerando estudios previos reportados en la literatura científica. Asimismo, se obtuvieron imágenes, las cuales evidenciaron la actividad electroquímica en la superficie del material. Estas imágenes mostraron la variación de la corriente por difusión en función de la posición del plano X-Y, atribuida a la presencia de especies electroactivas localizadas, identificadas como iones ferrosos (Fe^{2+}) resultantes de los procesos de oxidación-reducción del hierro presente en la solución. Los resultados confirman la eficacia del método empleado para la fabricación y caracterización de los microelectrodos, demostrando su potencial para estudios electroquímicos de alta resolución espacial.

Abstract

Title: fabrication and characterization of 10 μm and 25 μm ultra microelectrodes for scanning electrochemical microscopy

Author: Maria Fernanda Rojas Ortega

Key Words: Voltammograms, Approach curves, Microelectrodes, Oxidation, Reduction.

Description: The fabrication and characterization of ultra microelectrodes (UME) with diameters of 25 μm and 10 μm in a potassium ferrocyanide ($\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$) solution containing Fe^{2+} ions were evaluated using the scanning electrochemical microscopy (SECM) technique. Platinum microelectrodes with diameters of 25 μm and 10 μm were successfully fabricated, exhibiting RG ratios of 3.481 and 4.438, respectively. For the calibration and characterization of the microelectrodes, electrochemical tests such as cyclic voltammetry, approach curves, and reference imaging were performed, using a platinum substrate electrode with a diameter of 100 μm immersed in a potassium ferrocyanide solution. Each measurement was conducted following the equipment manuals' specifications and considering previous studies reported in the scientific literature. Furthermore, images were obtained that evidenced the electrochemical activity on the material's surface. These images revealed variations in diffusion current as a function of the X–Y plane position, attributed to the presence of localized electroactive species identified as ferrous ions (Fe^{2+}) resulting from the iron oxidation–reduction processes occurring in the solution. The results confirm the effectiveness of the method employed for the fabrication and characterization of the microelectrodes, demonstrating their potential for high spatial resolution electrochemical studies.

Introducción

La electroquímica constituye una rama fundamental de la ciencia que estudia la interacción entre la electricidad y los cambios químicos que pueden identificarse y cuantificarse. La caracterización del comportamiento electroquímico en interfaces líquido/líquido, líquido/gas y líquido/sólido permite obtener información esencial sobre la cinética y los mecanismos involucrados en diversas reacciones y procesos interfaciales (Elgrishi et al., 2018).

Tradicionalmente, este comportamiento se evalúa a escala macroscópica, lo que proporciona únicamente un valor promedio de la reactividad global sobre la superficie de un electrodo. Sin embargo, dicho enfoque presenta limitaciones al intentar comprender las propiedades superficiales a nivel local, especialmente cuando en la síntesis de materiales se incorporan nano componentes con características heterogéneas. Ante esta limitación, surge la necesidad de implementar técnicas de caracterización localizadas, capaces de capturar simultáneamente información multidimensional a nano escala junto con datos electroquímicos (Elgrishi et al., 2018). En este contexto, la Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM, por sus siglas en inglés) se ha consolidado como una de las metodologías más eficaces y versátiles para el estudio del comportamiento electroquímico local en las escalas micro y nanométrica (Amemiya et al., 2008).

SECM emplea un electrodo de dimensiones ultra pequeñas, denominado ultra microelectrodo (UME), cuya dimensión característica es inferior a $25\ \mu\text{m}$ (WAN, 2014). Este electrodo se posiciona a una distancia controlada de la superficie de la muestra y se desplaza escaneando el área sumergida, permitiendo registrar señales electroquímicas con resolución

espacial tanto en la punta del microelectrodo como en el sustrato, dependiendo de la región de interés (Zoski, 2016).

La técnica SECM por sus siglas en inglés resulta particularmente útil en el electroanálisis moderno, tanto para la caracterización de superficies mediante la obtención de imágenes de materiales electroactivos y no electroactivos (O'Connell & Wain, 2015), como para la cuantificación de analitos o procesos específicos mediante el estudio de las reacciones que ocurren en la superficie de un sustrato (Bard et al., 1980). Los avances recientes en la miniaturización y diversificación de los ME han ampliado considerablemente su aplicación en campos como la ciencia de materiales, la biología y la investigación en corrosión (Slim et al., 2019). A diferencia de otras técnicas de microscopía, la SECM proporciona información directa sobre la conductividad, conectividad y reactividad de matrices de microelectrodos (Fan et al., 2007).

En 1988, Baer, Stone y Sweigart desarrollaron un procedimiento para la fabricación de microelectrodos de platino con geometría de disco, cuyas dimensiones oscilaban entre 25 μm y 0,6 μm . El método consistía en sellar un alambre de platino en vidrio mediante calor, estableciendo el contacto eléctrico con epoxi de plata conectado a un alambre metálico. No obstante, los autores observaron que el proceso se tornaba considerablemente más complejo y con mayores tasas de fallo al trabajar con diámetros inferiores a 25 μm , por lo cual propusieron un método alternativo basado en el uso de alambres de Wollaston, que permitió la fabricación de microelectrodos con diámetros menores a 5 μm (Amatore, 1995).

Posteriormente, Laurence Danis, David Polcari, Annie Kwan, Samantha Michelle Gateman y Janine Mauzeroll presentaron un procedimiento para la fabricación de ME de carbono, oro, platino, plata y mercurio con geometrías controladas, utilizando capilares de vidrio de sosa y cal. Este enfoque permitió evitar etapas poco reproducibles, como el sellado con soplete y el afilado manual de las puntas. La fabricación se realizó utilizando un extractor de micropipetas láser P-2000 (Sutter Instruments), un extractor vertical PC-10-CA (Narishige, Japón) y una bomba de vacío Edwards RV8. La superficie electroactiva se expuso y pulió empleando una pulidora Tegrapol 23 (Struers) (Fan et al., 2007).

De manera complementaria, Ujjal Kumar Sur, A. Dason y V. Lakshminarayanan desarrollaron un experimento didáctico en el cual los estudiantes fabricaron microelectrodos de oro y platino en forma de disco, con diámetros entre 10 y 50 μm , sellando vidrio de cal sodada con micro hilos metálicos. Por su parte, Stanton y colaboradores describieron un método alternativo basado en el sellado de micro hilos en epoxi (Amatore, 1995).

El objetivo principal del presente proyecto de grado consiste en optimizar el proceso de fabricación de ultra microelectrodos de platino con radios de 10 y 25 μm , con el fin de que la técnica pueda ser replicada de manera sencilla, económica y eficiente por otros investigadores y laboratorios. Con ello, se busca incrementar la producción nacional y reducir la dependencia de la importación de estos dispositivos, contribuyendo al fortalecimiento de la capacidad investigativa y al desarrollo económico de los grupos de investigación que requieren su aplicación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Fabricar y Caracterizar ultra microelectrodos de $10\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$ de diámetro para microscopia electroquímica de barrido (secm).

1.2 Objetivos Específicos

Fabricar ultra microelectrodos de $10\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$ de diámetro mediante técnicas que sean asequibles para su replicación.

Caracterizar los microelectrodos para estudiar su comportamiento electroquímico en el secm.

Obtener imágenes de un electrodo estándar para demostrar la correcta fabricación de los ultra microelectrodos y el funcionamiento del equipo.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Marco Referencial

Fabricación de ultra microelectrodos.

Existen diversas metodologías para la fabricación de ultra microelectrodos (UME), cuya elección depende principalmente de la geometría requerida y del diámetro de la punta del electrodo. En el presente trabajo se empleó una geometría de disco de platino con diámetros comprendidos entre 10 y 25 μm , siguiendo el procedimiento propuesto por Baer et al. (1988). Este método consiste en sellar un alambre metálico —usualmente de oro (Au), platino (Pt), plata (Ag) o tungsteno (W)— dentro de un capilar de vidrio de borosilicato que actúa como material aislante. Posteriormente, el extremo del capilar se somete a un proceso de pulido mecánico, con el fin de exponer la sección transversal del alambre metálico (punta de platino) y definir así la superficie electroactiva del electrodo. El pulido se realiza de manera progresiva utilizando superficies abrasivas de distinta granulometría, que van desde papel de lija de 1000 a 2000, hasta suspensiones de alúmina con tamaños de partícula de 1, 3 o 10 μm (Amatore, 1995; Mirkin et al., 2011). Este proceso se continúa hasta obtener un espesor de vidrio lo suficientemente delgado que permita alcanzar una relación de radios (RG) inferior a 10.

La relación RG se define como la proporción entre el radio total del microelectrodo y el radio de su área conductora, de acuerdo con la Ecuación 1:

$$RG = \frac{r_g}{r} \quad (1)$$

donde:

r_g = radio total del electrodo (incluido el vidrio o material aislante que lo rodea).

r = radio del área conductora (disco metálico activo).

Los valores de RG son un parámetro crítico para la calidad del micro electrodo. (Zoski, 2016).

Cuando $1.5 \leq RG \leq 3$, el comportamiento del electrodo se considera ideal o adecuado, ya que la difusión del analito es prácticamente hemisférica, y la corriente estacionaria se ajusta al comportamiento teórico esperado.

Para $RG > 10$, el exceso de material aislante reduce la exposición del electrodo, haciendo que la difusión sea menos hemisférica y más lineal, lo que se traduce en una disminución de la corriente estacionaria.

Por otro lado, los valores cercanos a $RG = 1$ corresponden a electrodos difíciles de fabricar, ya que el borde metálico queda excesivamente expuesto, lo que puede provocar fugas eléctricas o cortocircuitos.

En conjunto, el control de la relación RG constituye un aspecto determinante en la fabricación de UMEs, dado que influye directamente en la respuesta electroquímica, la reproducibilidad y la estabilidad de las mediciones obtenidas. (Bard & Faulkner, 1980; Wain, 2014).

Principios de la microscopía electroquímica de barrido (scm).

La corriente micro estacionaria se define como aquella corriente faradaica que se alcanza en los microelectrodos (ME) cuando el proceso de difusión del analito hacia la superficie activa del electrodo alcanza un régimen estacionario. Este comportamiento se origina debido a las dimensiones reducidas del electrodo —usualmente con radios inferiores a 25 μm —, que

permiten establecer un campo de difusión radial o hemisférico alrededor de la superficie conductora. A diferencia de los electrodos convencionales, en los ME la corriente se mantiene constante en el tiempo, ya que la velocidad de transporte de masa por difusión se equilibra rápidamente con la velocidad de reacción electroquímica. Este fenómeno confiere a los microelectrodos una elevada relación señal/ruido, tiempos de respuesta rápidos y un control preciso de los procesos redox a escala micrométrica, lo cual resulta fundamental para estudios electroquímicos locales y de cinética rápida (Bard & Faulkner, 2001; Wightman & Wipf, 1989; Zoski, 2009).

La microscopía electroquímica de barrido (SECM por sus siglas en inglés) se fundamenta en la medición de microcorrientes generadas por reacciones electroquímicas en la punta de un electrodo de dimensiones micrométricas. Este principio constituye la base del funcionamiento de la técnica (Bard, Fan, Kwak & Lev, 1989; Kwak & Bard, 1989). Cualquier tipo de medición electroquímica —como voltametría cíclica, amperometría o potenciometría— puede realizarse mediante SECM por sus siglas en inglés, lo que permite obtener una resolución espacial elevada y, en consecuencia, una mayor capacidad analítica (Bard & Faulkner, 2000).

SECM por sus siglas en inglés es una técnica de sonda de barrido electroquímica en la cual la corriente registrada es producto de una reacción redox localizada en la punta del electrodo. El sistema experimental se compone principalmente de un potenciostato y controladores piezoeléctricos que permiten el desplazamiento preciso del electrodo en los ejes X, Y, Z dentro de la celda electroquímica. El potenciostato controla el potencial aplicado a la punta, mientras que los motores determinan su posicionamiento respecto al sustrato (Bard & Faulkner, 2000, cap. 16).

En el caso de electrodos con radios comprendidos entre 1 y 25 μm , la punta posee una forma de disco que se sella en vidrio y se pule cuidadosamente hasta obtener un microelectrodo (ME). El vidrio circundante actúa como material aislante, garantizando que únicamente el disco conductor metálico quede expuesto. Cuando el sellado y pulido son adecuados, se obtiene un disco biselado, lo que facilita el acercamiento controlado del ME al sustrato sin generar contacto físico (Bard & Faulkner, 2000, p. 670). La celda electroquímica utilizada en los experimentos SECM contiene un electrodo de referencia de KCl, un contraelectrodo y el ME que actúa como electrodo de trabajo. En este sistema, el ME se sumerge en una disolución de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$), donde se pueden presentar dos escenarios principales:

- Punta del ME lejos del sustrato:

Cuando la punta se encuentra alejada de la superficie, la corriente estacionaria ($i_{T, \infty}$) se define por la siguiente ecuación 2:

$$i_{T, \infty} = 4nFD^{\circ}C^{\circ}a \quad (2)$$

donde C° es la concentración del analito, D° el coeficiente de difusión del ferrocianuro, F la constante de Faraday, a el radio de la punta del electrodo y n el número de electrones involucrados en la reacción y a el área del microelectrodo (Coeuret, 1992; Souto et al., 2008).

- Punta del ME cerca del sustrato:

En esta situación, la corriente es modificada por dos efectos principales:

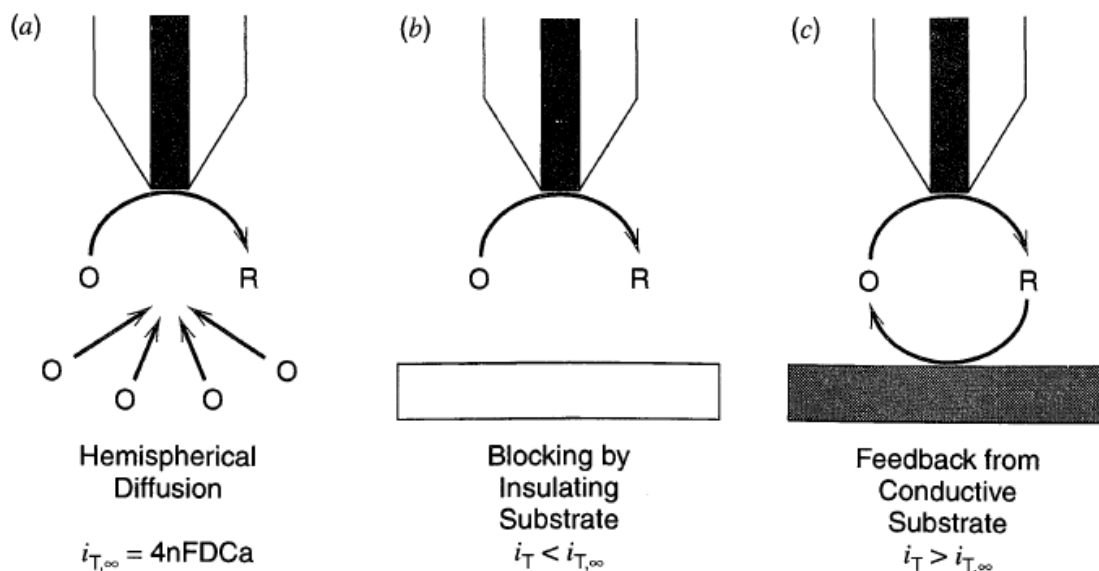
- i) Disminución de corriente (retroalimentación negativa): la superficie del sustrato bloquea la difusión del analito hacia la punta, reduciendo la corriente medida.

- ii) Aumento de corriente (retroalimentación positiva): la superficie del sustrato regenera el analito oxidado, incrementando el flujo de especies electroactivas hacia la punta y, por tanto, la corriente registrada.

Estos fenómenos demuestran que la corriente en la punta del ME es una función directa de su distancia (d) respecto al sustrato, permitiendo obtener información topográfica y reactividad local de la superficie analizada (Souto et al., 2008; Bard & Faulkner, 2000).

Figura 1.

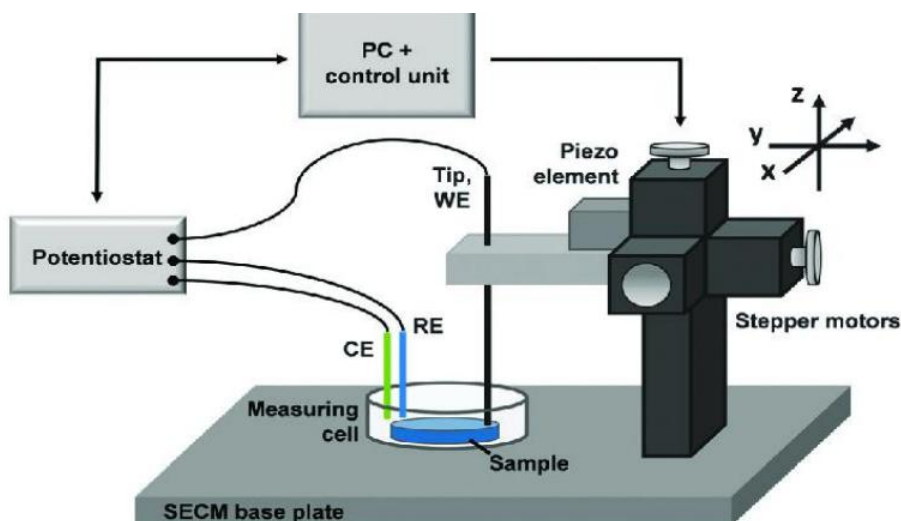
Principios del scem



(a) Difusión en la punta del ME lejos del sustrato. (b) Retroalimentación negativa, bloqueo de la difusión - disminución de la corriente (c) Retroalimentación positiva, sustrato conductor, aumento de la corriente. Reproduced de *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2.^a ed., p. 670-671), for A. J. Bard y L. R. Faulkner, 2000, Wiley. ISBN 978-0-471-04372-0. Copyright 2000 por Wiley.

Figura 2.

Representación esquemática de los componentes de un equipo secm



Principio de funcionamiento de la microscopía electroquímica de barrido (SECM por sus siglas en inglés). Reproduced de Edwards, M. A., Martin, S., Whitworth, A. L., Macpherson, J. V., & Unwin, P. R. (2006). *Physiological Measurement*, 27, R63; Sun, P., Laforge, F. O., & Mirkin, M. V. (2007). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 802; Amemiya, S., Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Mirkin, M. V., & Unwin, P. R. (2008). *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1, 95; Bertonecello, P. (2010). *Energy & Environmental Science*, 3, 162.

Caracterización de los microelectrodos en el secm.

Voltametría cíclica, curvas de aproximación y obtención de imágenes.

La microscopía electroquímica de barrido (SECM) es una técnica avanzada que permite estudiar fenómenos interfaciales a escala micrométrica y nanométrica mediante la medición de corrientes locales generadas por un micro o nano electrodo en proximidad a una superficie (Kranz, 2019). Para la caracterización del microelectrodo (ME) en SECM por sus siglas en inglés

se utilizan principalmente dos procedimientos estándar: la voltametría cíclica y las curvas de aproximación (approach curves).

La voltametría cíclica se emplea para evaluar la respuesta electroquímica del ME, registrando la variación de corriente conforme se modifica el potencial aplicado en la punta. Este análisis permite determinar parámetros como la reversibilidad del sistema redox, la constante de difusión y la estabilidad de la superficie activa del microelectrodo (Ebejer et al., 2015).

Por otro lado, la curva de aproximación se obtiene al desplazar lentamente la punta del ME hacia el sustrato mientras se mide simultáneamente la corriente en función de la distancia Z . Dichas curvas permiten estimar la relación geométrica RG, definida como el cociente entre el radio total del microelectrodo (incluido el vidrio aislante) y el radio del área activa metálica (Nioradze et al., 2017).

Cuando el sustrato es no conductivo, las especies redox generadas en la punta no se regeneran en la superficie y la corriente disminuye progresivamente, describiéndose por la ecuación empírica (4), donde $L = d/a$ (Eckhard et al., 2020):

$$(a) \quad l_T(L) = \left[0.292 + \frac{1.5151}{L} + 0.6553e^{-\frac{2.4035}{L}} \right]^{-1} \quad (3)$$

Para un sustrato conductivo, donde las especies son regeneradas electroquímicamente, la corriente se normaliza de acuerdo con la ecuación 4:

$$(b) \quad l_T(L) = \left[0.68 + \frac{0.78377}{L} + 0.3315e^{-\frac{1.0672}{L}} \right] \quad (4)$$

El comportamiento de las curvas depende también del tipo de retroalimentación (positiva o negativa) y de la geometría de la punta. Puntas esféricas o cónicas presentan perfiles de corriente-distancia distintos a los observados en puntas discoidales (Deng et al., 2022). Estas

variaciones geométricas se consideran fundamentales para obtener medidas precisas y reproducibles en SECM.

Obtención de Imágenes SECM

El modo de imagen SECM se basa en el escaneo controlado de la punta del ME sobre la superficie del sustrato en el plano X–Y (modo meander), mientras se registra la corriente local. Este procedimiento permite generar mapas de la topografía electroquímica y la reactividad superficial (Hill & Unwin, 2023).

En un sustrato heterogéneo, la corriente medida depende de la naturaleza de cada región:

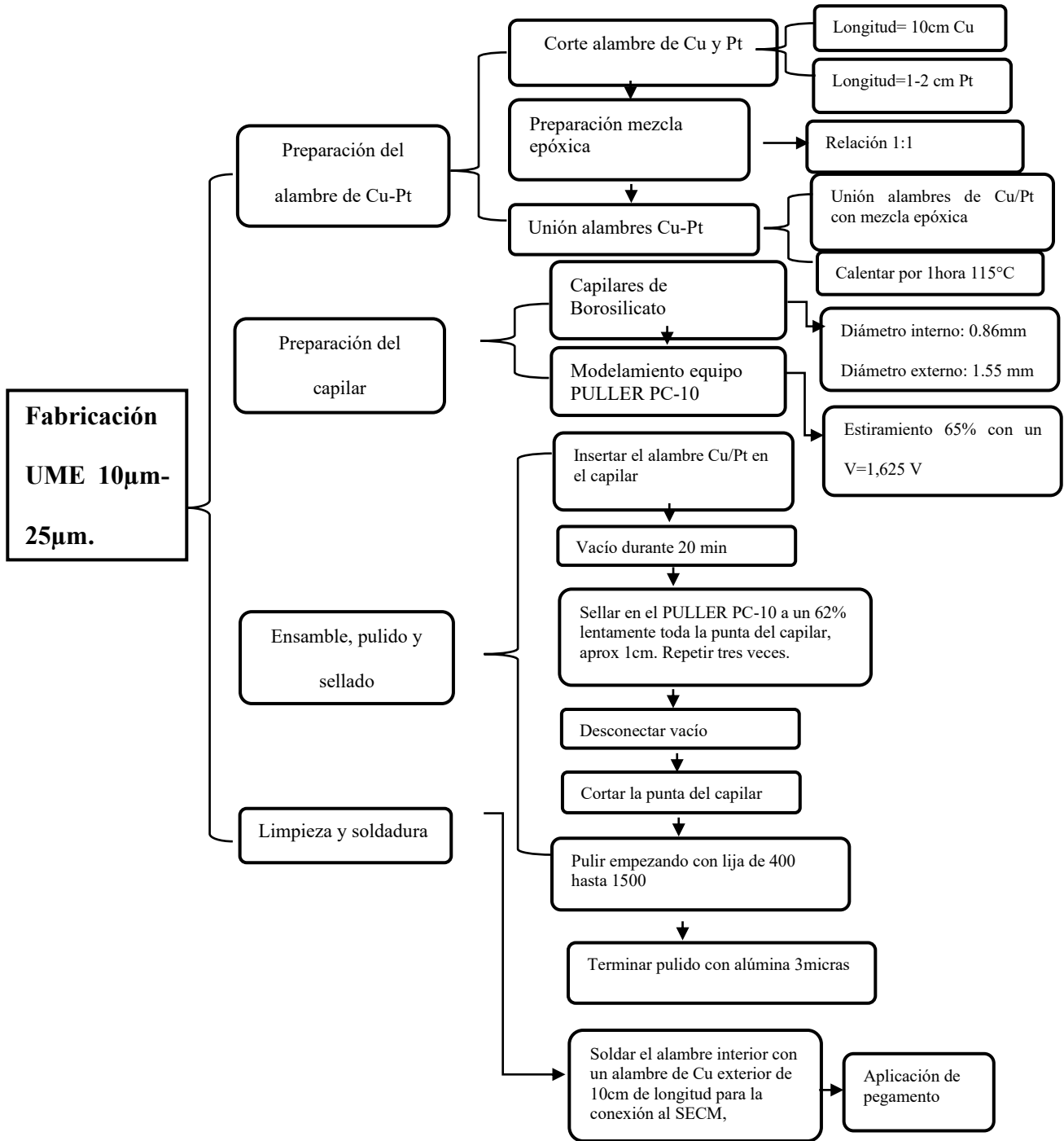
- Conductora: $i_T > i_{t,\infty}$

- No conductora $i_T < i_{t,\infty}$

Estas diferencias posibilitan distinguir materiales activos e inertes, así como identificar defectos, bordes y heterogeneidades químicas a nivel microscópico (Ebejer et al., 2015; Kranz, 2019). Además, la SECM por sus siglas en inglés permite mapear gradientes de reactividad cinética sobre superficies complejas, lo cual resulta útil para estudiar procesos de catálisis electrocatalítica, corrosión localizada y transporte iónico en materiales funcionales (Hill & Unwin, 2023; Deng et al., 2022).

2.1.1 Método.

Diagrama de bloque. Metodología fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25.



Fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25 micrómetros.

Para la fabricación de los microelectrodos (ME) se emplearán los siguientes materiales: alambre de platino con diámetros de 10 μm y 25 μm , alambre de cobre, una mezcla epóxica compuesta por epóxido de plata y resina en proporción 1:1, y capilares de borosilicato con un diámetro externo de 1,5 mm, diámetro interno de 0,86 mm y longitud de 7,5 mm. Para la caracterización de los ME, se llevará a cabo la prueba de referencia mediante Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM por sus siglas en inglés). En la calibración de los electrodos se emplearán los reactivos ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$) y cloruro de potasio (KCl), los cuales actuarán como medio conductor o electrolito. Como medio disolvente para la preparación de todas las soluciones utilizadas en este estudio se empleará agua destilada.

Preparación del alambre Cu/Pt.

Para la fabricación del alambre compuesto Cu–Pt, se empleó un alambre de platino con diámetros de 10 μm y 25 μm , y una longitud aproximada de 1 cm. Este fue unido a un alambre de cobre de 11 cm de longitud mediante una mezcla epóxica compuesta por epóxido de plata y resina en proporción 1:1. Esta composición permite obtener una excelente conductividad eléctrica y una adhesión mecánica estable entre ambos metales. La unión fue recubierta cuidadosamente con la mezcla epóxica y posteriormente sometida a un proceso de curado térmico en horno, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 130 °C durante 1 hora. El resultado es un conductor híbrido Cu–Pt con una unión robusta, estable y eléctricamente confiable, adecuado para aplicaciones electroquímicas de alta precisión, como la fabricación de microelectrodos o sistemas de caracterización electroquímica local.

Preparación del capilar.

Para la preparación de los capilares, se emplearon capilares de borosilicato con un diámetro externo de 1,5 mm, diámetro interno de 0,86 mm y una longitud de 7,5 cm. Estos capilares fueron sometidos a un proceso de modelamiento térmico utilizando un equipo PULLER PC-10, con el fin de obtener puntas con dimensiones micrométricas adecuadas para la fabricación de los microelectrodos. En primer lugar, se llevó a cabo el modo de tracción, en el cual el equipo cuenta con un sistema de pesas intercambiables que pueden ser montadas o retiradas según los requerimientos del estiramiento. Previamente, se determinaron los parámetros de calentamiento necesarios, considerando que el voltaje máximo del equipo es de 2,5 V, correspondiente al 100 % de su capacidad. El modelamiento de los capilares se realizó empleando un peso fijo de 250 g, correspondiente a cuatro pesas (dos livianas y dos pesadas). A través de la variación del nivel de estiramiento y del calentamiento, fue posible obtener diferentes longitudes y diámetros en la punta del capilar. Para la obtención de capilares con una punta de aproximadamente 0,040 mm de diámetro externo y 0,025 mm de diámetro interno, se aplicó un estiramiento del 65 %, equivalente a un voltaje de 1,625 V. Este procedimiento se realizó en una sola etapa.

Ensamble, sellado y pulido de los ultra microelectrodos.

Para el proceso de ensamble, sellado y pulido de los microelectrodos (ME), el alambre Cu/Pt previamente preparado fue introducido en el interior del capilar de borosilicato. Posteriormente, el conjunto fue colocado en el equipo PULLER PC-10, donde se aplicaron vacío y calentamiento controlado con el fin de lograr un sellado adecuado. La aplicación de vacío tuvo como objetivo asegurar una adhesión uniforme y hermética entre el metal y el vidrio, condición esencial para la estabilidad del electrodo. El proceso de sellado se llevó a cabo manteniendo el

vacío durante un intervalo de 10 a 20 minutos. Una vez obtenido un sellado completo, se aplicó un calentamiento localizado al 60–65 % de la potencia del equipo. Este calentamiento se realizó desde la zona de menor diámetro del capilar, efectuando un desplazamiento lento y milimétrico a lo largo de la resistencia del sistema. El calentamiento se mantuvo durante aproximadamente 40 segundos en la región correspondiente a la punta del microelectrodo y 60 segundos en la zona del cono del capilar, con el fin de asegurar un sellado progresivo y uniforme. Tras este proceso, se procedió al corte de la punta del capilar sellado con el objetivo de exponer el alambre de platino del ME. Posteriormente, se realizó un pulido mecánico de la sección transversal expuesta, utilizando un micro posicionador, lijas con tamaño de grano entre 1000 y 2000 y lijas impregnadas con alúmina líquida para obtener una superficie lisa y regular. Finalmente, tras completar el proceso de pulido, se obtuvieron microelectrodos con una geometría en forma de disco en su sección transversal.

Limpieza y soldadura de los ultra microelectrodos.

Con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de impurezas adquiridas durante el proceso de fabricación y garantizar una superficie limpia en la punta de los ME, específicamente en la zona donde se encuentra expuesto el alambre de platino, se realizó un pulido con alúminas de 3 micras. Este procedimiento permitió remover residuos adheridos y mejorar la calidad superficial del electrodo, optimizando así su desempeño electroquímico. Para establecer el contacto eléctrico con el ME, se empleó un cautín y estaño con el propósito de soldar el alambre de cobre interno del capilar a un segmento adicional de alambre de cobre de aproximadamente 10 cm de longitud, el cual permitió realizar la conexión directa con el microscopio electroquímico de barrido (SECM). Finalmente, con el objetivo de asegurar la fijación mecánica

y proteger la unión eléctrica, se aplicaron gotas de adhesivo entre la superficie de vidrio del capilar y la zona de soldadura.

Caracterización de los microelectrodos por microscopia electroquímica de barrido.

Considerando el sistema instrumental del equipo de Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM, por sus siglas en inglés), se llevó a cabo el montaje experimental. Sobre esta base se dispuso la celda electroquímica, en la cual se ubicaron el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo, garantizando en todo momento el contacto directo de estos con el medio conductor. El medio (electrolito soporte) contiene ferricianuro de potasio que es la molécula sonda y KCl que actúa como electrolito. Se preparó disolviendo 0,0422 g de ferrocianuro de potasio y 0,7455 g de cloruro de potasio (KCl) en 100 mL de agua destilada, obteniendo una solución con una concentración final de 1 mM, en donde vemos que el ferrocianuro es una molécula sonda y el electrolito es solo el KCl. Esta disolución se empleó como sistema redox estándar para la calibración y verificación de los microelectrodos utilizados. La verificación del correcto funcionamiento y la calibración de los microelectrodos (ME) se realizaron mediante dos procedimientos principales: voltametría cíclica y curvas de aproximación.

En el primer caso, correspondiente a la voltametría cíclica, el potencióstato fue operado dentro de un rango de potencial comprendido entre -0,2 V (reducción) y +0,6 V (oxidación), con una velocidad de barrido de 0,025 V/s. Este procedimiento permitió evaluar el comportamiento electroquímico del sistema redox y confirmar la respuesta característica del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, asegurando la correcta funcionalidad del microelectrodo.

En el segundo procedimiento, correspondiente a las curvas de aproximación, se llevó a cabo el proceso de medición utilizando las herramientas “Tip Positioning” y “LineScan” del

software Sensolytics SECM. La función Tip Positioning permitió el posicionamiento preciso del microelectrodo (ME) en los tres ejes (x, y, z), garantizando una aproximación controlada hacia la superficie del electrodo de platino polarizado. Por su parte, la herramienta LineScan se empleó para generar la curva de aproximación, la cual describe la variación de la corriente en función de la posición del microelectrodo.

Durante este procedimiento, el UME se desplazó en la coordenada Z a una velocidad de 1 $\mu\text{m/s}$, con un porcentaje de cambio del 60 %, lo que permitió la detección automática del movimiento. De este modo, fue posible monitorear la variación de la corriente hasta alcanzar un valor cercano a cero, correspondiente al punto de máxima proximidad entre el microelectrodo y la superficie del electrodo de platino.

Para la obtención de imágenes electroquímicas que representaran la actividad electroquímica de la superficie de interés, se empleó la herramienta Arrayscan del software Sensolytics SECM. Esta función permite la polarización manual e independiente de los electrodos, lo que facilita el control preciso de los potenciales aplicados durante el proceso de escaneo. En este procedimiento, se aplicaron potenciales de +0,6 V y -0,20 V con rangos de corriente de 10 nA en los electrodos de trabajo 1 y 2, respectivamente. El escaneo se efectuó en el modo "Meander", manteniendo una altura constante y realizando un único barrido por cada zona analizada, con el fin de obtener una representación detallada y estable de la respuesta electroquímica de la superficie.

Inicialmente, la punta del ultra microelectrodo (UME), polarizada con un potencial de +0,6 V, inició el barrido sobre una superficie metálica de zinc con un diámetro de 1 mm, la cual fue polarizada con un potencial de -0,2 V y empleada como electrodo de trabajo 2. El escaneo se realizó a una velocidad máxima de 30 $\mu\text{m/s}$, cubriendo un área de 600 μm en la dirección X y

600 μm en la dirección Y, manteniendo una altura constante durante todo el proceso. Posteriormente, se repitió el mismo procedimiento sobre un electrodo de platino con un diámetro de 100 μm , bajo las mismas condiciones experimentales. Este segundo análisis permitió comparar la distribución de la corriente y la respuesta electroquímica entre ambas superficies, identificando diferencias en la actividad y uniformidad del comportamiento electroquímico.

2.1.2 Resultados.

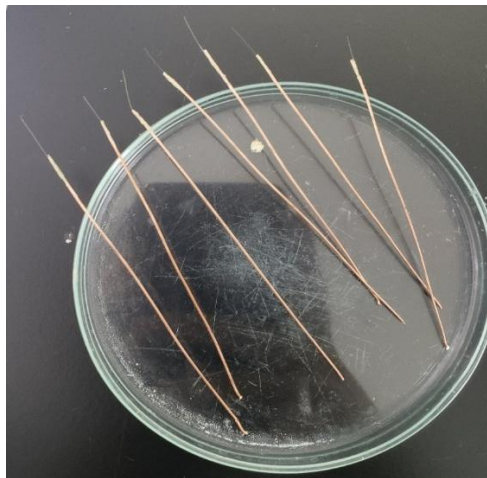
Fabricación de ultra microelectrodos de 10 y 25 μ m.

Preparación del alambre Cu/Pt.

Para la preparación del alambre Cu/Pt, inicialmente se preparó una mezcla epóxica en una proporción 1:1 de epóxido de plata y resina. Una vez obtenida la mezcla, se procedió a unir los alambres de cobre (Cu) y platino (Pt), asegurando un buen contacto entre ambos conductores. Posteriormente, el conjunto fue sometido a un proceso de secado en horno a una temperatura de 100 °C durante 1 hora y 30 minutos, con el fin de garantizar una adhesión mecánica y eléctrica adecuada. Como resultado, se obtuvo un alambre compuesto Cu/Pt con una longitud aproximada de 10 cm, tal como se observa en la figura 3.

Figura 3.

Unión alambre Cu/Pt



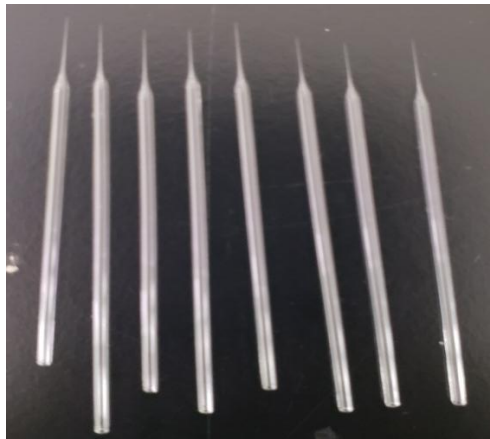
Preparación del capilar de borosilicato.

Para la preparación del capilar de borosilicato, se llevó a cabo el moldeamiento de su punta utilizando el equipo PULLER PC-10. Durante este proceso se aplicó un estiramiento del 65 %, correspondiente a un voltaje de 1,625 V, con el fin de obtener una punta con dimensiones micrométricas adecuadas para la fabricación de los microelectrodos. Como resultado, se

obtuvieron capilares con puntas de aproximadamente 0,040 mm de diámetro, tal como se muestra en la figura 4.

Figura 4.

Moldeamiento punta del capilar.

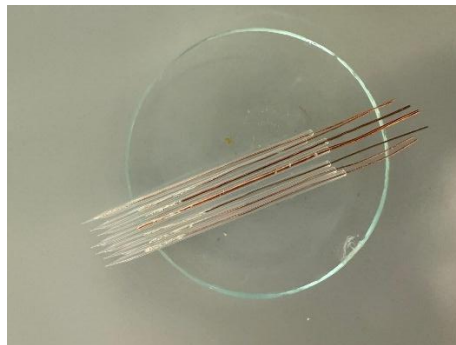


Ensamble, sellado y pulido de los ultra microelectrodos.

Primer paso, Ensamble del alambre de Cu/Pt dentro de los capilares previamente preparados como se observa en la figura 5.

Figura 5.

Ensamble del alambre Cu/Pt en el capilar.



Segundo paso, Sello de los microelectrodos: Para el sellado de los microelectrodos, se utilizó una bomba de vacío en conjunto con el equipo PULLER PC-10. El proceso comenzó con la aplicación de vacío al interior del capilar durante 20 minutos, con el objetivo de eliminar

completamente el aire presente y garantizar una adecuada adhesión entre el vidrio y el alambre de platino. Una vez finalizada esta etapa, se procedió con el calentamiento y sellado empleando el puller. El proceso se inició desde la punta del capilar, aplicando un calentamiento al 64 % de la potencia durante 40 segundos. Esta operación se repitió tres veces consecutivas con el fin de lograr un sellado uniforme y evitar la formación de espacios o burbujas en la interfase metal-vidrio. Posteriormente, se llevó a cabo un desplazamiento controlado del punto de sellado a lo largo del capilar hasta alcanzar una longitud aproximada de 30–40 mm, cuidando en todo momento de no afectar la zona de unión entre los alambres de cobre y platino. El montaje experimental empleado durante el proceso se presenta en la figura 6, mientras que el resultado final del sellado de los microelectrodos puede observarse en la figura 7.

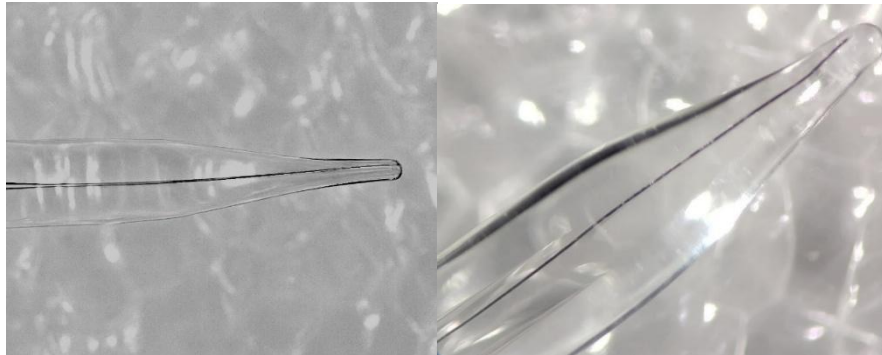
Figura 6.

Montaje de sellado para los ultra microelectrodos.



Figura 7.

Vista microscópica del sello en la punta del ultra microelectrodo.



Tercer paso, Para el pulido de los microelectrodos, se realiza inicialmente el corte de la punta con el fin de exponer el alambre de platino (Pt). Una vez expuesto, se lleva a cabo el pulido mecánico tanto del alambre como del vidrio envolvente utilizando lijas con granulometrías progresivas, desde 400 hasta 1500. Este proceso permite obtener una superficie plana y uniforme con acabado tipo espejo. Posteriormente, se realiza un pulido fino empleando alúmina de 3 μm , con el objetivo de eliminar cualquier impureza residual y dejar el alambre de Pt completamente expuesto y en condiciones óptimas para la realización de las mediciones electroquímicas. El resultado final de este proceso puede observarse en la figura 8, correspondientes a los ME de 100 μm , 25 μm y 10 μm , respectivamente.

Figura 8.

Vista microscópica de la punta de los ultra microelectrodos.



(a)

(b)

(c)

En la Imagen (a) se observa la punta del electrodo de 100 μm de diámetro, fabricado con el objetivo de ser utilizado como electrodo estándar en la adquisición de imágenes electroquímicas. En la Imagen (b) se muestra la punta del microelectrodo de 25, mientras que en la Imagen (c) se aprecia la punta microelectrodo de 10, ambas obtenidas mediante el proceso de fabricación descrito anteriormente.

Caracterización del comportamiento electroquímico de los ultra microelectrodos.

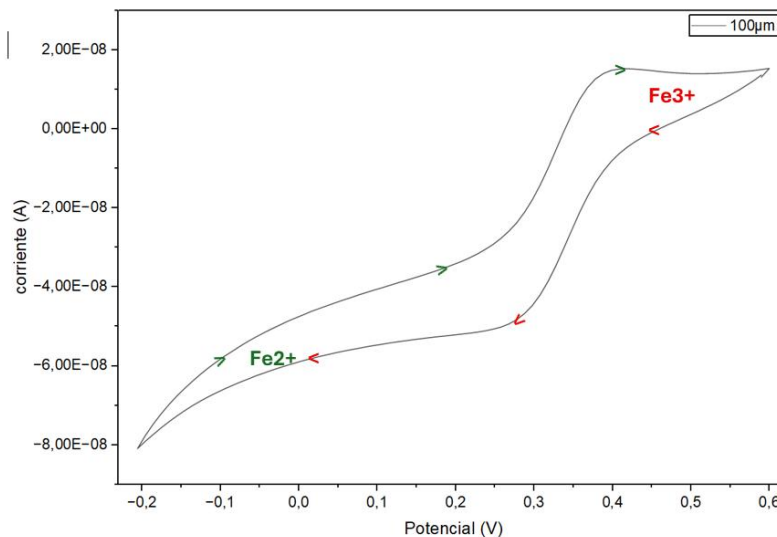
Pruebas de referencia para la caracterización de los ultra microelectrodos

Voltametría cíclica.

En las figuras 9,10 y 11 se observa como la variación de la corriente está controlada por la difusión de las especies electroactivas utilizadas en la caracterización de los ultra microelectrodos, en este caso el par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que actúa como mediador oxidante y reductor, respectivamente. Así mismo se evidencia que la corriente obtenida es directamente proporcional al radio de los microelectrodos, ya que, según lo descrito en la ecuación 1 de difusión hemisférica, a mayor radio del electrodo mayor será la corriente generada para alcanzar el estado estacionario. A su vez en la figura 12 se observa la comparación de dos voltamogramas para un microelectrodo de 25 μm en los cuales se evidencia la importancia del buen sello de los microelectrodos ya que este influye directamente en el régimen de difusión. Un electrodo bien sellado posee una difusión hemisférica mientras que un electrodo mal sellado posee una difusión hemisférica mixta o lineal. Los voltamogramas fueron obtenidos mediante el software Sensolytics secm, utilizando un rango de potenciales comprendidos entre +0.6V y -0.2V, un potencial para la punta de +0.6V, potencial de inicio +0.6V, potencial de finalización +0.59, número de ciclos 1 y una velocidad de escaneo de 0.025V/s.

Figura 9.

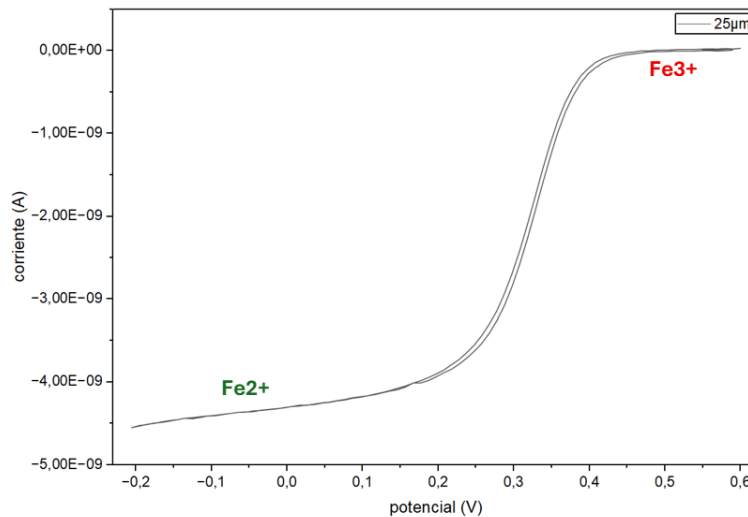
Voltamograma 100 μ m. $V=0.025V/s$. $E_{start}= +0,6V$ $E_{cond}=+0.6V$



En la figura 9, se observa el voltamograma cíclico correspondiente para un electrodo de disco de 100 μ m, obtenido en una solución de ferrocianuro de potasio 1mM en medio de soporte. La curva presenta la forma característica de “s ancha” propia del comportamiento del microelectrodo bajo difusión hemisférica. En la región inicial (+0.6V a +0.4V) la corriente se mantiene cercana a cero debido a que el potencial aplicado (E_{cond}) aun no es suficiente para promover la transferencia de carga; en el rango intermedio (+0.4V a +0.3V) se observa un aumento de la corriente asociada al proceso de reducción del hierro de férrico (Fe^{3+}) a ferroso (Fe^{2+}). En el rango final (+0.3V a -0.2V) la corriente alcanza un valor estacionario evidenciando la difusión radial del electrodo.

Figura 10.

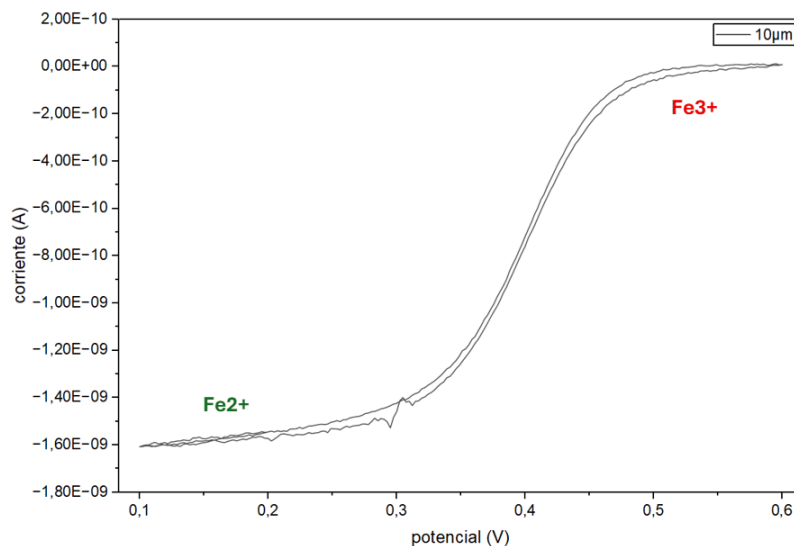
Voltamograma 25 μ m. $V=0.025V/s$. $E_{cond}= +0.6V$, $E_{start}=+0,6V$



En la figura 10, se observa el voltamograma cíclico correspondiente para un ultra microelectrodo de disco de 25 μ m, obtenido en una solución de ferrocianuro de potasio 1mM en medio de soporte. Este voltamograma presenta la forma característica “s” propia del comportamiento del microelectrodo bajo régimen de difusión hemisférica. En la región inicial (+0.6V a +0.4V) la corriente se mantiene cerca de 0 ya que el potencial aplicado (E_{cond}) aun no es suficiente para promover la transferencia de carga; en el rango intermedio (+0.4V a +0.2V) se observa un aumento de la corriente asociada a la reducción del hierro de férrico (Fe^{3+}) a ferroso (Fe^{2+}). En el rango final (+0.2V a -0.2V) la corriente alcanza un valor estacionario evidenciando la difusión radial del electrodo. Para microelectrodos con $RG < 10$ la histéresis es baja ya que el proceso redox ocurre de manera eficiente y rápido, mientras que para $RG > 10$ se genera una histéresis mayor ya que al no ser completamente difusión hemisférica si no lineal el transporte de carga es más lento, generando la forma ancha del voltamograma.

Figura 11.

Voltamograma 10 μm . $V=0.025\text{V/s}$, $E_{\text{cond}}=+0.6\text{V}$, $E_{\text{start}}=+0,6\text{V}$

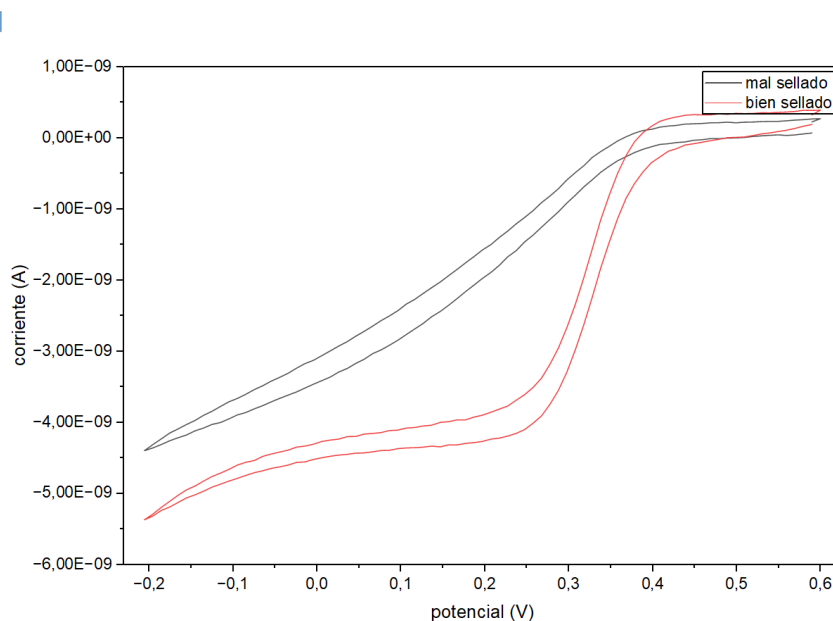


En la figura 11, se observa el voltamograma cíclico correspondiente para un ultra microelectrodo de disco de $10\mu\text{m}$, obtenido en una solución de ferrocianuro de potasio 1mM en medio de soporte. Este voltamograma presenta la forma característica “s” propia del comportamiento del microelectrodo bajo régimen de difusión hemisférica. En la región inicial ($+0.6\text{V}$ a $+0.45\text{V}$) la corriente se mantiene cerca de 0 ya que el potencial aplicado (E_{cond}) aun no es suficiente para promover la transferencia de carga; en el rango intermedio ($+0.45\text{V}$ a $+0.25\text{V}$) se observa un aumento de la corriente asociada a la reducción del hierro de férrico (Fe^{3+}) a ferroso (Fe^{2+}). En el rango final ($+0.25\text{V}$ a 0.1V) la corriente alcanza un valor estacionario evidenciando la difusión radial del electrodo. Para ultra microelectrodos con $\text{RG}<10$ la histéresis es baja ya que el proceso redox ocurre de manera eficiente y rápido, mientras que para $\text{RG}>10$ se genera una histéresis mayor ya que al no ser completamente difusión hemisférica si no lineal el transporte de carga es más lento, generando la forma ancha del voltamograma.

Figura 12.

Comparación de Voltamogramas para un UME de 25 μm bien sellado y mal sellado.

$V=0.025V/s$, $E_{\text{cond}}=+0,6V$.



La diferencia entre los voltamogramas de ultra microelectrodos bien sellados o mal sellados, se explica directamente por cómo se modifica el régimen de difusión que gobierna la corriente estacionaria.

Para un ultra microelectrodo bien sellado, se tiene una difusión hemisférica pura la cual hace que la corriente estacionaria este definida (constante en el tiempo) produciendo así el voltamograma en forma de “S” como se evidencia en la figura 12.

En un ultra microelectrodo mal sellado, parte del metal queda expuesto lateralmente o la epóxica no aísla correctamente el alambre, lo que genera una difusión mixta o lineal.

Difusión no hemisférica: Se introduce un componente de difusión lineal, la mezcla de difusión lineal + difusión radial impide que la corriente se estabilice, por lo cual la curva no alcanza la corriente constante en el tiempo y no produce la forma de ese como se evidencia en la

figura 12. A su vez el otro efecto simultaneo que ocurre es el área electroactiva indefinida ya que el radio efectivo expuesto (a_{exp}) aumenta por exposición lateral, y el flujo difusivo deja de ser controlado y heterogéneo. En lugar de seguir la relación de la ecuación 2, la corriente resulta mucho mayor y dependiente del tiempo, como en un electrodo plano.

Parámetros de difusión hemisférica, área real y RG de los ultra microelectrodos.

Tabla 1.

Parámetros para la ecuación de difusión hemisférica.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Coefficiente de difusión	D	7.2×10^{-6}	cm^2/s
Numero de electrones	n	1	-----
Constante de Faraday	F	96485	C/mol
Concentración	C	1×10^{-6}	mol/cm^3
Ecuación	$i_{T,\infty} = 4nFD^\circ C^\circ a$	-----	-----

Para calcular el iss teórico utilizamos la ecuación 2 de difusión hemisférica, donde (a) será el radio ideal del microelectrodo. La corriente estacionaria experimental se calculó a partir de los voltamogramas experimentales obtenidos, la cual corresponde a la “corriente plana” del extremo en la curva en forma de “s” (región donde ya no cambia el potencial).

$$i_{ss,total} = |i_{max} - i_{min}| \quad (5)$$

Donde: i_{max} corresponde a la corriente límite superior y i_{min} a la corriente límite inferior. Una vez calculada la corriente estacionaria total experimental, procedemos a calcular el radio (a) experimental mediante el despeje de la ecuación 2, dando como resultado la ecuación 6.

$$a = \frac{i_{ss\ total}}{4nFDC} \quad (6)$$

Mediante el radio experimental y teórico podemos calcular el área experimental y el área real respectivamente del microelectrodo basándonos en la ecuación

$$A = \pi a^2 \quad (7)$$

Los resultados de estos cálculos se observan en la tabla 2.

Tabla 2.

Parámetros de radio, corrientes experimentales para los ultra microelectrodos.

Diámetro (μm)	Radio geométrico (μm)	Radio exp (μm)	i_{ss, Total} exp (nA)	Diferencia porcentual exp vs. teo
25	12,5	15,546	4,32	24,37%
10	5,0	5,794	1,61	15,88%

Nota: Las corrientes superiores e inferiores necesarias para los cálculos de la corriente estacionaria total fueron tomados de los voltamogramas obtenidos mediante la técnica de voltametría cíclica representados en las figuras 9,10 y 11 respectivamente.

Para el cálculo de la relación de radio (RG) de los microelectrodos la obtenemos a partir de la ecuación 1. Resultados mostrados en la tabla 3.

Tabla 3.

Valores experimentales de la relación de RG.

Diámetro (μm)	rg (μm)	r	RG
25	69	15,546	4,438
10	20,15	5,79	3,481

Nota: Se lograron obtener relaciones RG <10 lo cual nos permite deducir que hay un comportamiento adecuado del electrodo, ya que su composición es prácticamente hemisférica y la corriente estacionaria se ajusta al comportamiento teórico esperado. La relación rg (radio del

metal +radio vidrio se midió mediante el software imagej, que permite medir longitudes en imágenes).

Curvas de aproximación.

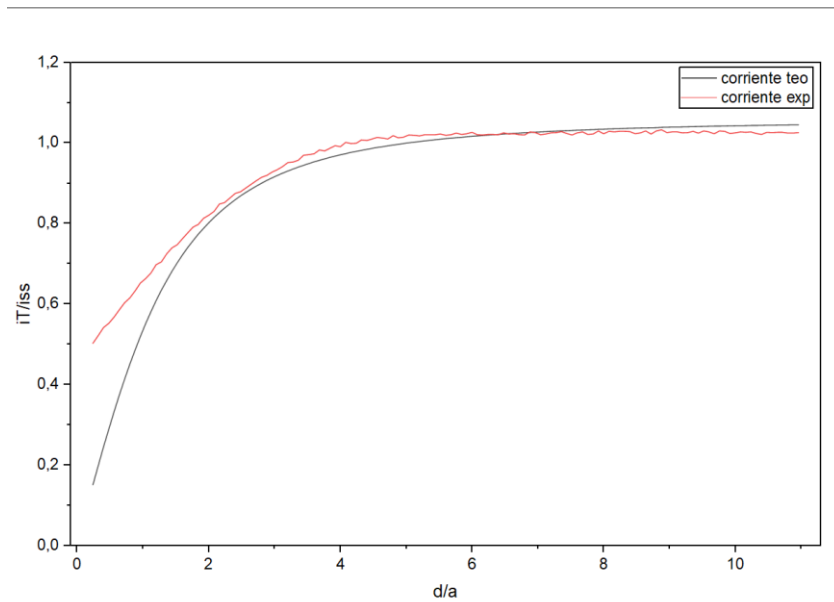
Para determinar la distancia entre la punta del UME y la superficie aislante, el ultra microelectrodo fue sumergido en una solución 1 mM de $K_4 [Fe (CN)_6]$, tras lo cual se inició su desplazamiento en dirección $-Z$ a una velocidad de $1 \mu\text{m/s}$. Durante este procedimiento, se registraron variaciones en la corriente asociadas al acercamiento progresivo del electrodo a la superficie.

Curvas de aproximación en retroalimentación negativa para los ultra microelectrodos.

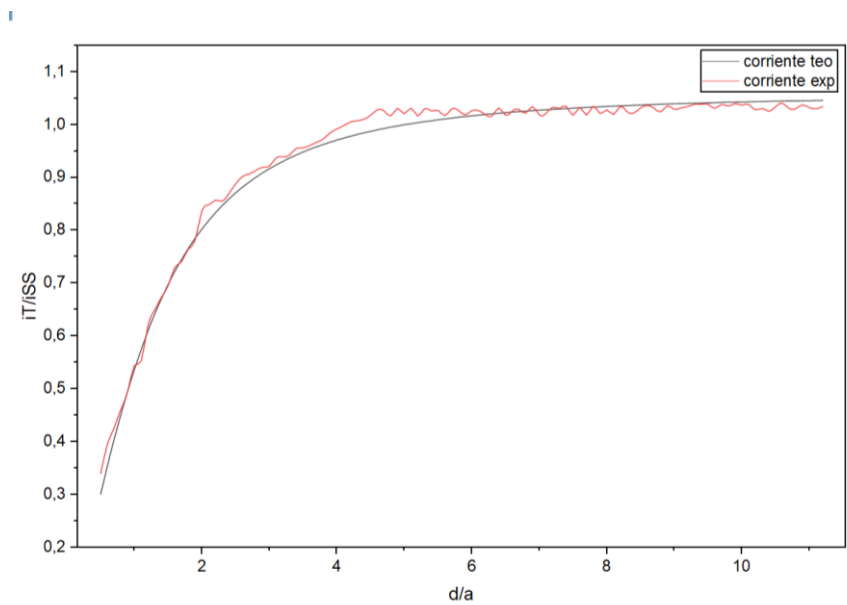
Durante el proceso de adquisición de las curvas de aproximación negativas para los UMEs de $25 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ —caracterizadas por la disminución de la corriente— en un medio aislante no conductor, se realizó la normalización de las curvas experimentales con respecto a las teóricas, de acuerdo con la ecuación 3. En este procedimiento, la corriente estacionaria (i_{ss}) se representó de forma adimensional mediante la relación i/i_{ss} , mientras que la distancia (L) se expresó como d/a , donde d es la distancia entre la punta y la superficie no conductora. Como resultado de este análisis, se obtuvo la figura 13, donde se muestra la comparación entre la corriente experimental y la teórica para el microelectrodo de $25 \mu\text{m}$, y de forma análoga, en la figura 14, se presenta dicha comparación para el microelectrodo de $10 \mu\text{m}$.

Figura 13.

Curva de aproximación experimental negativa normalizada para ultra microelectrodo de 25 μm con respecto a la teórica.

**Figura 14.**

Curva de aproximación experimental negativa normalizada para ultra microelectrodo de 10 μm con respecto a la teórica



Para las curvas de aproximación experimentales y teóricas en un medio aislante o no conductor se puede observar la disminución de la corriente conforme la punta del ultra microelectrodo polarizada (+0.6V) se va acercando a la superficie la parte no conductora, fenómeno asociado a la consecuente limitación del transporte difusional del microelectrodo. A su vez se identifica la región donde la corriente se mantiene constante, correspondiente a la corriente estacionaria, característica del régimen de difusión radial en microelectrodos.

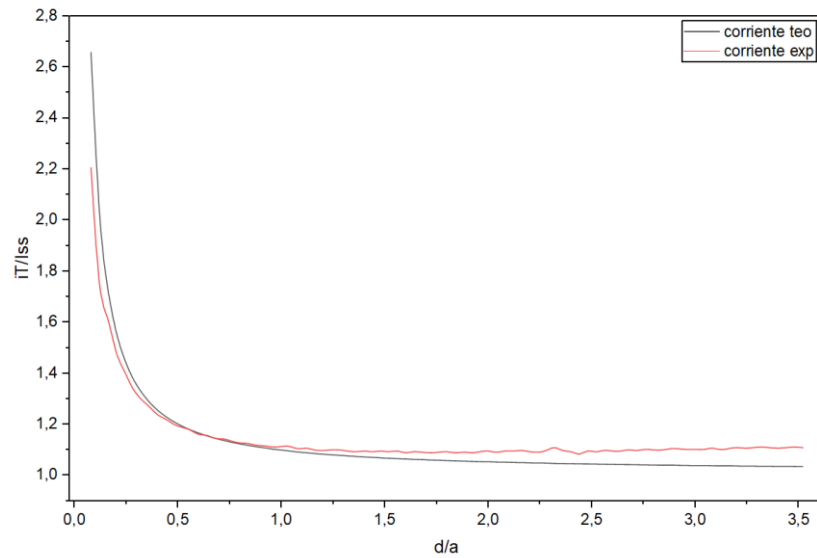
Curvas de aproximación en retroalimentación positiva para los ultra microelectrodos.

Durante el proceso de adquisición de las curvas de aproximación positivas para los ultra microelectrodos de 25 μm y 10 μm —caracterizadas por el aumento de la corriente— en un medio conductor, se realizó la normalización de las curvas experimentales con respecto a las teóricas, de acuerdo con la ecuación 4. En este procedimiento, la corriente estacionaria (i_{ss}) se representó de forma adimensional mediante la relación i/i_{ss} , mientras que la distancia (L) se expresó como d/a , donde d es la distancia entre la punta y la superficie conductora polarizadas +0.6V y -0.2V respectivamente. Como resultado de este análisis, se obtuvo la figura 15, donde se muestra la comparación entre la corriente experimental y la teórica para el microelectrodo de 25 μm , y de forma análoga, en la figura 16, se presenta dicha comparación para el microelectrodo de 10 μm .

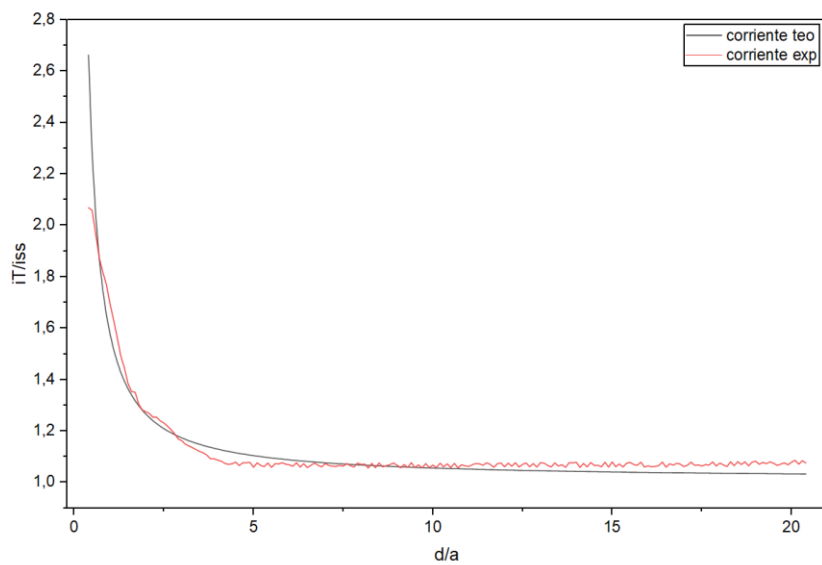
Para el ultra microelectrodo de 25 μm , la corriente máxima alcanzada fue de 9.71 nA, mientras que la corriente estacionaria registrada fue de 4.88 nA, tal como se observa en el apéndice G (pag 60). De manera análoga, el microelectrodo de 10 μm presentó una corriente máxima de 3.6 nA y una corriente estacionaria de 1.56 nA observada en el apéndice H(pag 60).

Figura 15.

Curva de aproximación experimental positiva normalizada para ultra microelectrodos de 25 μm con respecto a la teórica.

**Figura 16.**

Curva de aproximación experimental positiva normalizada para ultra microelectrodos de 10 μm con respecto a la teórica.



Para las curvas de aproximación experimental vs teóricas normalizadas con base en la ecuación 4, obtenidas en un medio conductor, se puede observar el aumento progresivo de la corriente conforme la punta del microelectrodo polarizada (+0.6V) se acerca a la superficie polarizada (-0.2V), fenómeno asociado al consecuente aumento del flujo difusional de los iones Fe^{3+} hacia la superficie activa.

Como se puede observar en las figuras 13-14-15-16 las curvas de aproximación normalizadas para un microelectrodo de 10 son más exactas que para uno de 25 porque la mayor relación de superficie a volumen en electrodos más pequeños produce una respuesta más sensible a los cambios en la concentración del analito. Esto significa que la señal generada por el microelectrodo de 10 es proporcional más rápidamente y con mayor precisión a las variaciones en el analito, lo que se traduce en una curva de aproximación más precisa en comparación con un electrodo de 25, que tiene una menor relación superficie/volumen.

Obtención de imágenes.

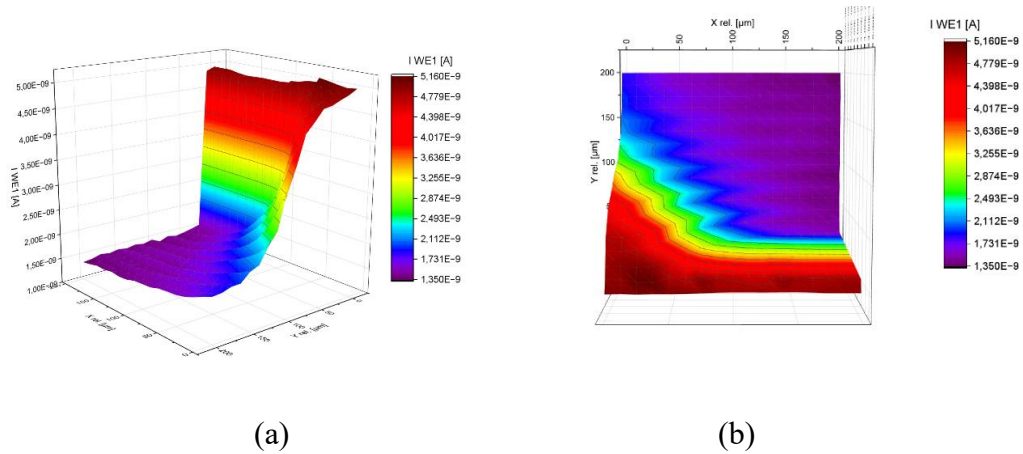
Para la caracterización de los ultra microelectrodos con un diámetro de 25, inicialmente se adquirieron imágenes de referencia utilizando un electrodo metálico (Zn) de 1mm de diámetro. Este procedimiento permitió observar el comportamiento electroquímico del sistema y determinar de manera experimental la distancia exacta en el eje Z necesaria para obtener imágenes claras y precisas en la zona donde ocurre la reacción redox.

Las imágenes obtenidas en el proceso se adquirieron mediante el software Sensolytics secm, utilizando el modo ARRYSCAN con trayectoria “meander” desplazamiento en el plano X-Y. La punta del microelectrodo (ME), fue polarizada con un potencial de +0,6 V, inició el barrido sobre una superficie metálica de zinc con un diámetro de 1 mm, la cual fue polarizada con un potencial de -0,2 V y empleada como electrodo de trabajo 2. El escaneo se realizó a una

velocidad máxima de 30 $\mu\text{m/s}$, cubriendo un área de 600 μm en la dirección X y 600 μm en la dirección Y, manteniendo una altura constante durante todo el proceso.

Figura 17.

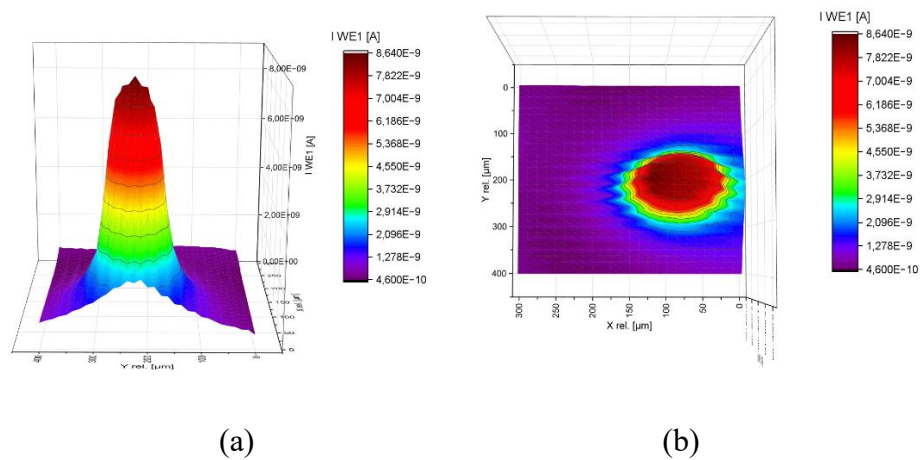
Imagen de prueba en superficie de Zn de (1mm) para ultra microelectrodos de 25.



Como resultado se obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 17, en las cuales se evidencia un aumento de la corriente cuando la punta del microelectrodo pasa sobre la superficie conductora (Zn) y una disminución al desplazarse hacia la región no conductora.

Figura 18.

Imagen electroquímica de referencia en alambre de Pt de 100 μm para ultra microelectrodo de 25.

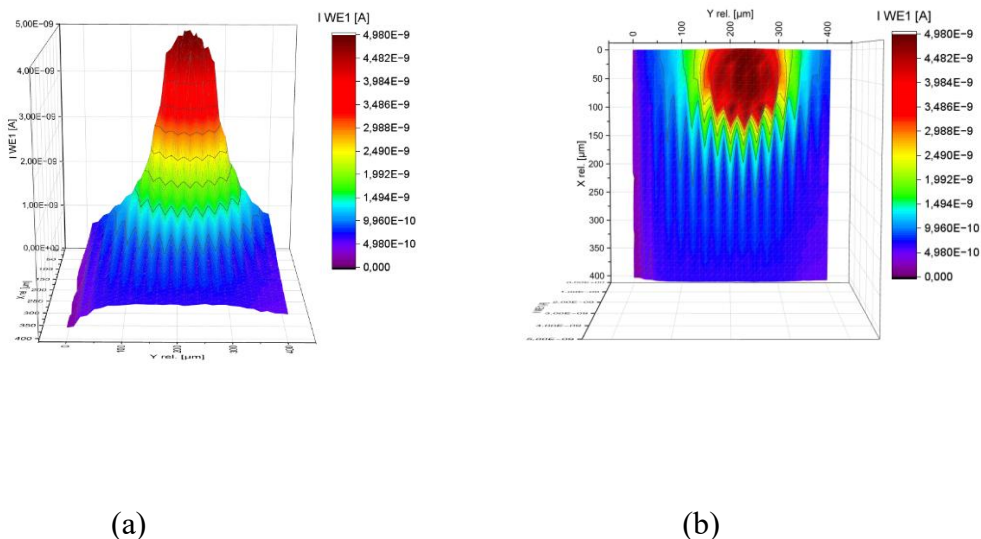


En la caracterización del UME con un diámetro de 25 μm , se realizó la adquisición de imágenes sobre un electrodo de platino de 100 μm de diámetro previamente fabricado, con el fin de representar el comportamiento de la reacción electroquímica. En dichas imágenes —mostradas en la Figura 18— se observa un pico de corriente característico, el cual se produce cuando el microelectrodo atraviesa la superficie del alambre de platino polarizado. En este caso, la punta del UME fue polarizada a +0.6 V, mientras que el alambre de 100 μm se mantuvo a -0.2 V.

El diámetro observado en las imágenes coincide con el grosor del pico de corriente registrado, equivalente a 100 μm , y se alcanzó una corriente máxima de 8.64 nA. Estos resultados confirman que el sistema responde adecuadamente a los cambios detectados por la punta del UME al interactuar con la superficie del electrodo de referencia. Por lo tanto, se puede afirmar que el equipo se encuentra correctamente calibrado y que el microelectrodo presenta un funcionamiento óptimo para la realización de cualquier prueba experimental requerida.

Figura 19.

Imagen electroquímica de referencia en alambre de Pt 100 μm para ultra microelectrodo de 10.



En la caracterización del UME con un diámetro de 10 μm , se llevó a cabo la adquisición de imágenes con el fin de representar el comportamiento de la reacción electroquímica. En dichas imágenes —mostradas en la Figura 6— se observa claramente un pico de corriente que corresponde al paso del UME sobre la superficie del alambre de platino polarizado de 100 μm de diámetro. Este valor se refleja en el grosor del pico registrado, el cual coincide con el diámetro del electrodo de referencia. La corriente máxima alcanzada en esta zona fue de 5.7 nA, lo que confirma que el sistema responde de manera adecuada a los cambios detectados por la punta del ME al interactuar con la superficie conductora. Con base en estos resultados, se puede afirmar que el equipo se encuentra correctamente calibrado y que el UME presenta un funcionamiento óptimo para la realización de cualquier prueba electroquímica requerida.

3. Conclusiones

Se llevó a cabo con éxito el diseño y la fabricación de ultra microelectrodos (UMEs) con diámetros de 25 μm y 10 μm , logrando radios de giro inferiores a 10 ($\text{RG} < 10$).

El tiempo total estimado para la fabricación de un único UME es de aproximadamente 3 horas. Sin embargo, debido a que algunos pasos del proceso pueden realizarse de manera simultánea para varios electrodos, es posible fabricar entre 5 y 6 UME por día utilizando una sola bomba de vacío. Si se dispone de más de una bomba de vacío, la producción diaria puede aumentar a entre 10 y 12 UME.

Las pruebas de referencia realizadas en los electrodos fabricados confirmaron tanto su correcta calibración como el adecuado funcionamiento del equipo y del software empleados en el proyecto.

Mediante voltametría cíclica (CV) se identificaron los rangos de corriente asociados a la reacción electroquímica, evidenciando diferencias significativas según el tamaño del electrodo. Se obtuvieron corrientes máximas de 40 nA, 9.71 nA y 3.6 nA para electrodos de 100 μm , 25 μm y 10 μm , respectivamente.

A través del análisis de curvas de aproximación, se determinó experimentalmente la distancia exacta en el eje Z en la que ocurre la reacción en la punta del UME polarizado. Esta distancia también se calculó teóricamente mediante la Ecuación 4, obteniéndose resultados consistentes.

Las imágenes obtenidas mostraron un incremento de corriente con forma de pico o domo al pasar el electrodo sobre la superficie conductora, lo que confirma el correcto funcionamiento tanto del UME como del equipo empleado.

Finalmente, las diferentes técnicas de calibración empleadas permitieron corroborar que, a menor RG del UME, se requiere una menor corriente para inducir la reacción de óxido-reducción, lo cual implica que la reacción alcanza el estado estacionario en menor tiempo.

4. Recomendaciones

La fabricación de ultra microelectrodos (UME) requiere el cumplimiento riguroso de una serie de recomendaciones fundamentales que facilitan la obtención de resultados reproducibles y confiables. Este apartado tiene como objetivo servir de guía para la replicación exitosa del proceso por parte de futuros estudiantes o laboratorios interesados en implementar esta metodología.

1. Secado adecuado de la resina epóxica: Se recomienda un secado en horno entre 1 y 1,5 horas para garantizar la correcta adherencia entre el alambre de platino y el alambre de cobre, evitando desprendimientos durante el proceso.
2. Sellado del capilar bajo vacío: Mantener el sistema a vacío durante aproximadamente 20 minutos, asegurando así un sellado libre de burbujas de aire u otras interferencias que puedan afectar la conductividad del microelectrodo.
3. Remoción controlada del vacío: Retirar el vacío primero desde la sección de la bomba y posteriormente desde el electrodo. Hacerlo en el orden contrario puede provocar el desprendimiento del alambre debido al vacío residual dentro del capilar.
4. Control de temperatura en el equipo PULLER PC-10: Ajustar la temperatura adecuadamente, ya que valores demasiado altos pueden fracturar el alambre de platino, mientras que temperaturas bajas pueden generar burbujas de aire en el sellado, afectando el pulido y el desempeño del electrodo.

5. Sellado extenso del sistema: Es fundamental sellar una sección amplia del sistema del electrodo para obtener una punta adecuada al momento del pulido. Un sellado insuficiente puede dificultar la formación de una punta definida y comprometer la calidad de las mediciones.

Recomendaciones para la caracterización electroquímica en SECM

1. Pulido previo a cada medición: Antes de cada experimento, pulir los electrodos con alúmina de 1 μm en condiciones húmedas, añadiendo agua durante el proceso para mejorar la calidad del pulido.
2. Verificación de la celda electroquímica: Comprobar que no existan fugas en las conexiones del contraelectrodo y el electrodo de referencia, las cuales podrían alterar la concentración de la solución.
3. Selección del rango de voltametría cíclica: Realizar inicialmente un barrido amplio de potenciales para identificar el rango en el que ocurre la reacción electroquímica, el cual puede variar según la naturaleza de la solución estudiada.
4. Control de contaminantes: Asegurar que tanto los implementos como las soluciones electrolíticas estén libres de impurezas, evitando así interferencias en los resultados.

La fabricación y caracterización de microelectrodos de 25 μm y 10 μm , aunque demandante en términos de tiempo y precisión, constituye un proceso relativamente sencillo de llevar a cabo cuando se siguen adecuadamente los procedimientos y recomendaciones descritos. La correcta implementación de estas etapas permite obtener microelectrodos funcionales y confiables para mediciones en microscopía electroquímica de barrido (SECM), ofreciendo una alternativa eficiente y económica frente a la adquisición comercial de estos dispositivos.

Referencias Bibliográficas

- Amatore, C. (1995). *Physical electrochemistry: Principles, methods, and applications* (I. Rubinstein, Ed.). Marcel Dekker.
- Amemiya, S., Bard, A. J., Fan, F.-R. F., Mirkin, M. V., & Unwin, P. R. (2008). Scanning electrochemical microscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1), 95–131. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112754>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley.
- Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (Eds.). (2012). *Scanning electrochemical microscopy* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11872>
- Bergner, S., Vatsyayan, P., & Matysik, F.-M. (2013). Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells – A review. *Analytica Chimica Acta*, 775, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.013>
- Compton, R. G., & Banks, C. E. (2011). *Understanding voltammetry* (2nd ed.). Imperial College Press. <https://doi.org/10.1142/p733>
- Deng, Z., Lai, S. C. S., & Unwin, P. R. (2022). Quantitative nanoscale imaging of electrochemical activity using advanced scanning electrochemical microscopy. *Nature Reviews Chemistry*, 6(1), 61–77. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00327-4>
- Ebejer, N., Schnippering, M., Colburn, A. W., Edwards, M. A., & Unwin, P. R. (2015). Localized electrochemistry and multifunctional imaging: Scanning electrochemical cell microscopy. *Analyst*, 140(8), 250–265. <https://doi.org/10.1039/C4AN01473H>

- Eckhard, K., Schuhmann, W., & Kranz, C. (2020). Recent advances in scanning electrochemical microscopy for nanoscale characterization. *ChemElectroChem*, 7(17), 3561–3576. <https://doi.org/10.1002/celec.202001047>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Fan, F.-R. F., Liu, B., & Mauzeroll, J. (2007). Scanning electrochemical microscopy. In C. G. Zoski (Ed.), *Handbook of electrochemistry* (pp. 471–540). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50025-2>
- Hill, J. W., & Unwin, P. R. (2023). Recent progress in scanning electrochemical microscopy for functional materials analysis. *Chemical Science*, 14(3), 705–722. <https://doi.org/10.1039/D2SC05598A>
- Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1996). *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry* (2nd ed.). CRC Press.
- Kranz, C. (2019). Recent advancements in the application of scanning electrochemical microscopy for biological systems. *Biosensors and Bioelectronics*, 142, 111533. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111533>
- Mirkin, M. V., & Bard, A. J. (1992). Scanning electrochemical microscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43(1), 325–354. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.43.100192.001545>

- Mirkin, M. V., Nogala, W., Velmurugan, J., & Wang, Y. (2011). Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: Five years after. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(45), 21196–21212. <https://doi.org/10.1039/c1cp22694k>
- Nioradze, N., Kim, J., & Bard, A. J. (2017). Electrochemical characterization of ultramicroelectrodes and their application in SECM. *Journal of the American Chemical Society*, 139(23), 8259–8268. <https://doi.org/10.1021>
- O'Connell, M. A., & Wain, A. J. (2015). Combined electrochemical-topographical imaging: A critical review. *Analytical Methods*, 7(16), 6983–6999. <https://doi.org/10.1039/C5AY01042E>
- Slim, C., Griveau, S., & Bedioui, F. (2019). Microscopy | Scanning electrochemical microscopy. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of analytical science* (3rd ed., pp. 79–88). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13947-2>
- Sun, T., & Mirkin, M. V. (2016). Scanning electrochemical microscopy: From principles to applications. *Chemical Reviews*, 116(5), 2882–2933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00436>
- Unwin, P. R., Güell, A. G., & Zhang, G. (2016). Nanoscale electrochemistry of electrochemical interfaces. *Accounts of Chemical Research*, 49(10), 2041–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00358>
- Wain, A. J. (2014). Scanning electrochemical microscopy for combinatorial screening applications: A mini-review. *Electrochemistry Communications*, 46, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.004>

Wightman, R. M., & Wipf, D. O. (1989). Voltammetry at ultramicroelectrodes. In A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical chemistry* (Vol. 15, pp. 267–353). Marcel Dekker.

Zoski, C. G. (Ed.). (2009). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52737-1.X5000-9>

Zoski, C. G. (2016). Review—Advances in scanning electrochemical microscopy (SECM). *Journal of the Electrochemical Society*, 163(4), H3088–H3100.
<https://doi.org/10.1149/2.0091604jes>

Apéndices

Apéndice A. Bomba de vacío



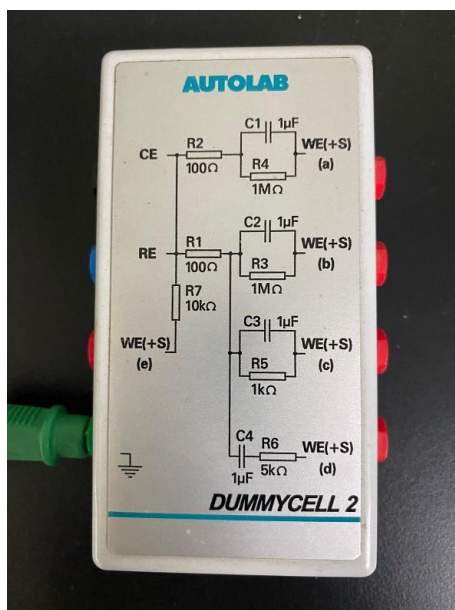
Apéndice B. Pulidora



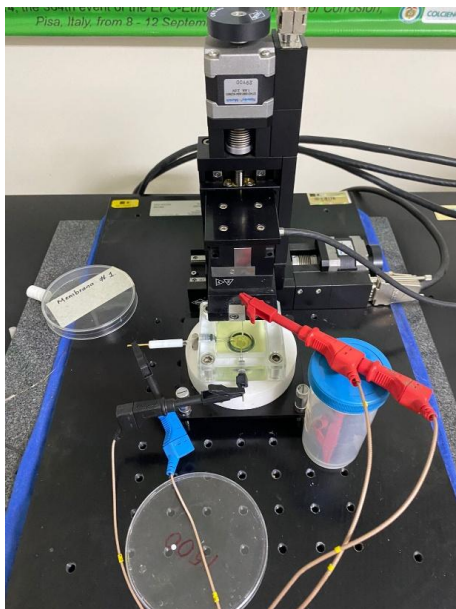
Apéndice C. Potenciostato y unidad de control (PC).



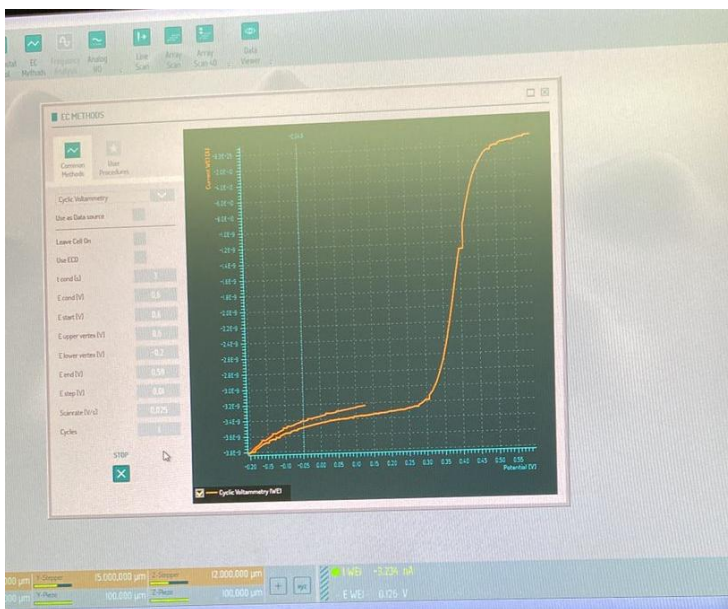
Apéndice D. Galvanostato autolab.

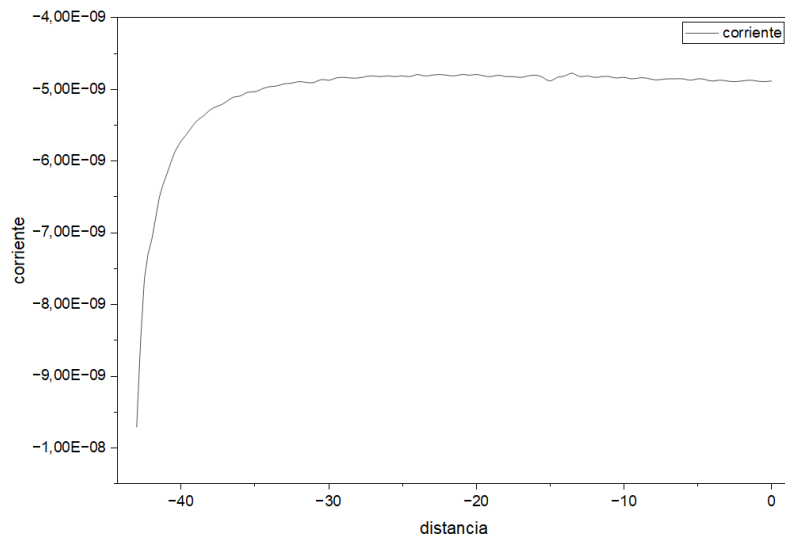
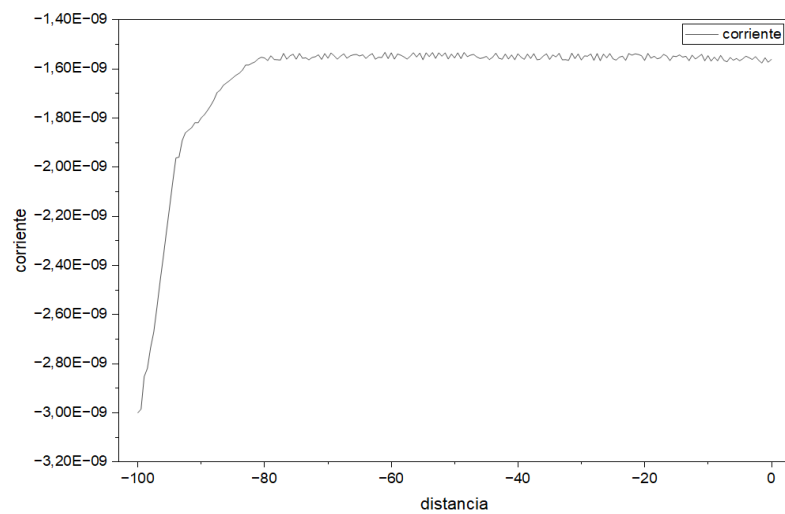


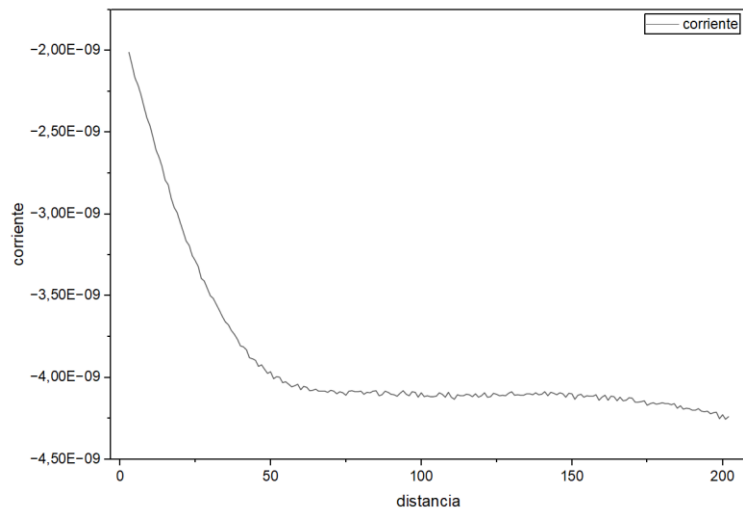
Apéndice E. Montaje de celda electroquímica



Apéndice F. software Sensolytics secm



Apéndice G. Curva de aproximación experimental positiva para ME 25.**Apéndice H. Curva de aproximación experimental positiva para ME 10.**

Apéndice I. Curva de aproximación experimental negativa para ME de 25**Apéndice J. Curva de aproximación experimental negativa para ME de 10**