

Figura 6.4-3. (A) Imatges preses per microscopi electrònic d'un compòsit d'Araldite-PY302-2/HY-943 amb un 30 % de grafit de 2 μm de mida de partícula. El potencial d'acceleració va ser 20 keV.

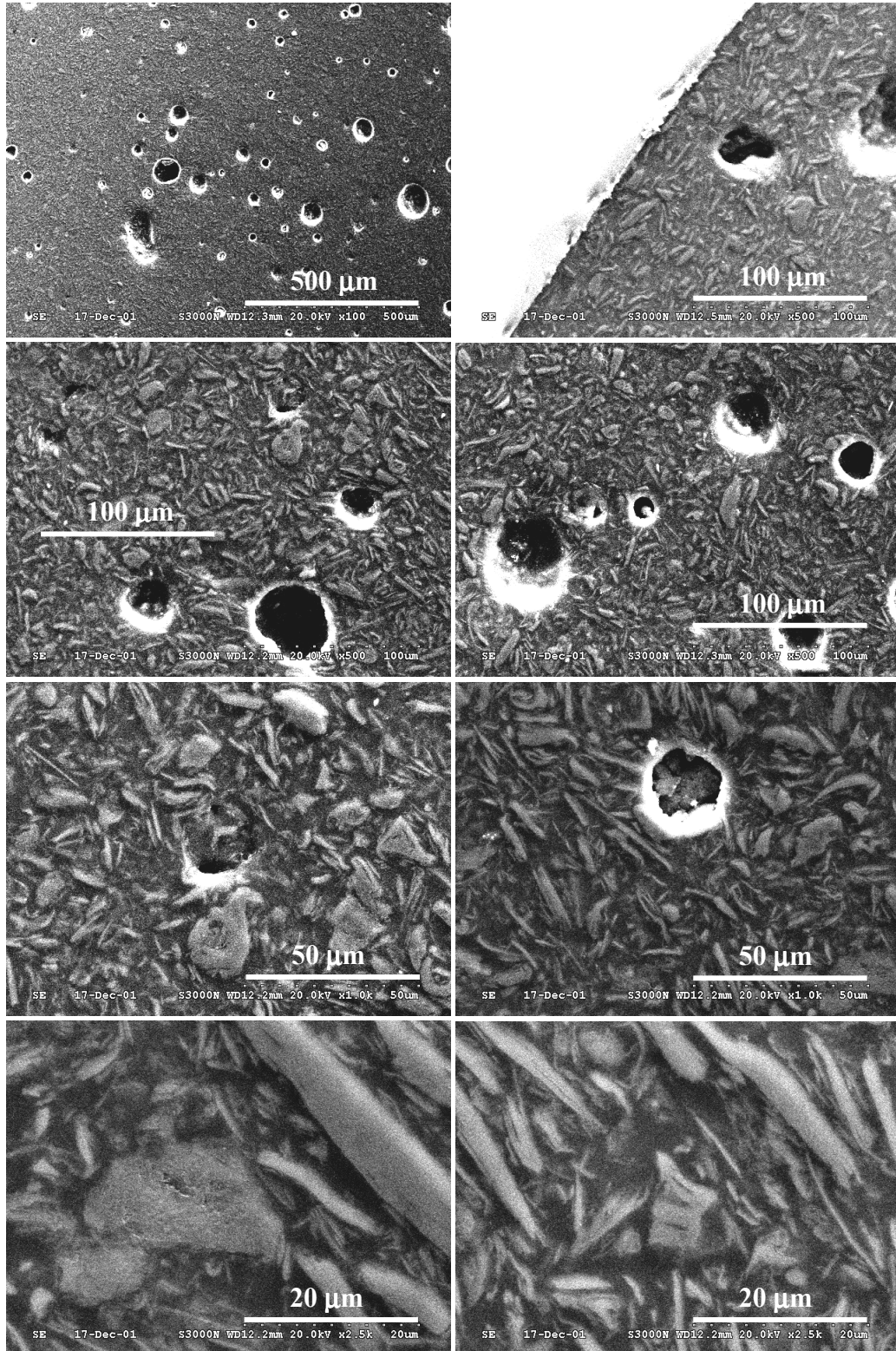


Figura 6.4-2. (B) Imatges preses per microscopi electrònic d'un compòsit d'Araldite-PY302-2/HY-943 amb un 40 % de grafit de 2 μm de mida de partícula. El potencial d'acceleració va ser 20 keV.

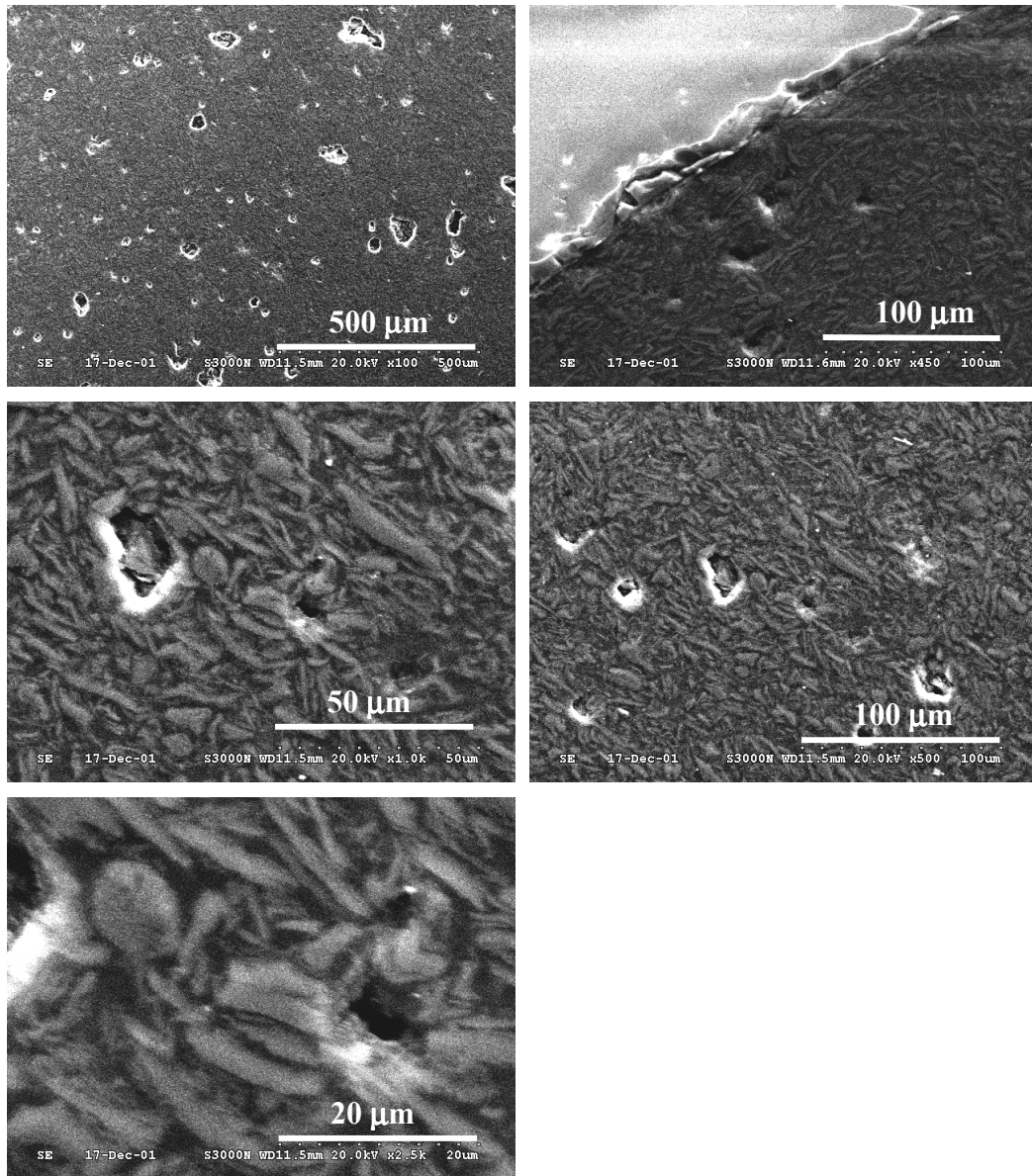


Figura 6.4-2. (C) Imatges preses per microscopi electrònic d'un compost d'Araldite-PY302-2/HY-943 amb un 50 % de grafit de 2 μm de mida de partícula. El potencial d'acceleració va ser 20 keV.

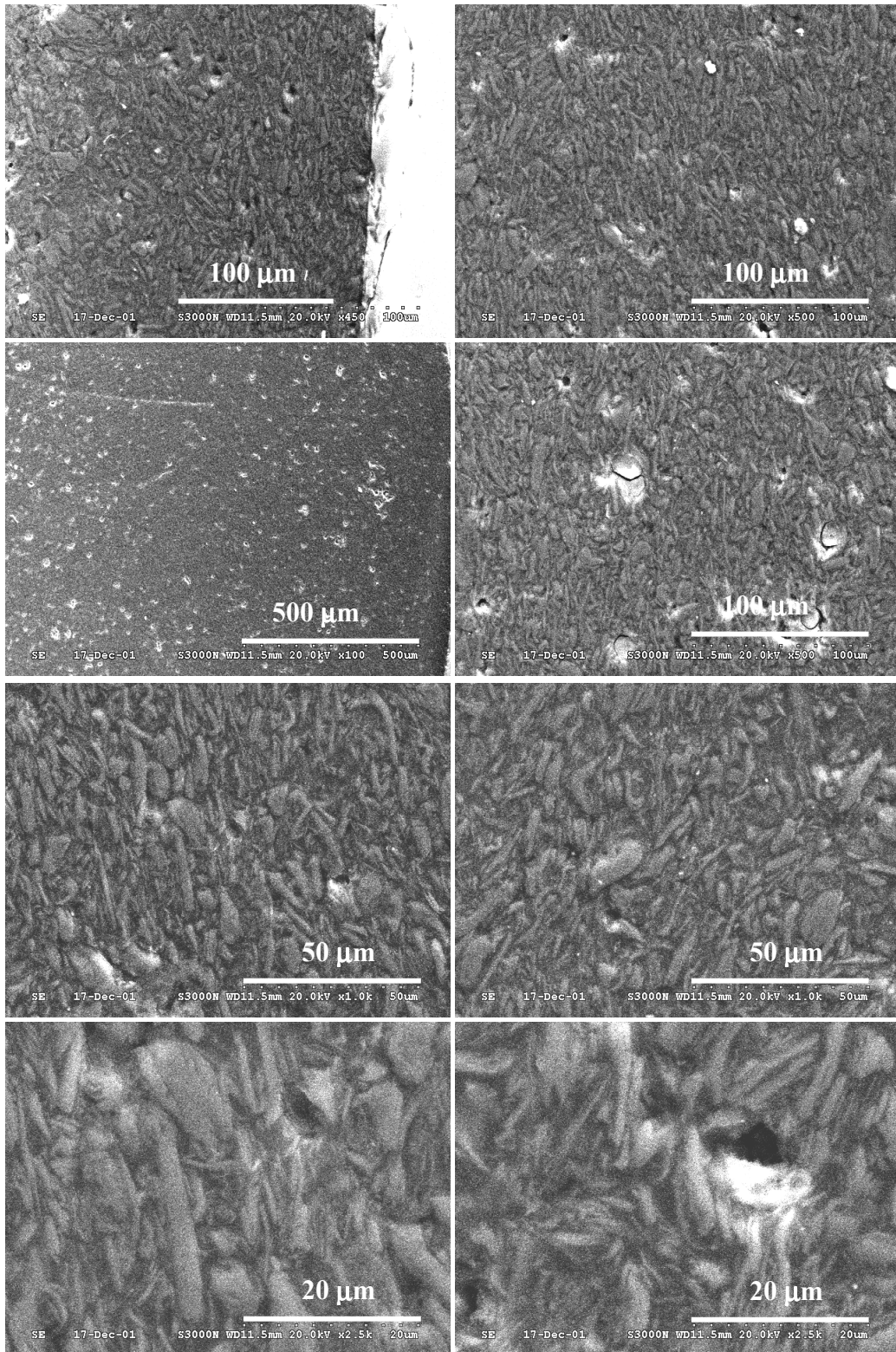


Figura 6.4-2. (D) Imatges preses per microscopi electrònic d'un compòsit d'Araldite-PY302-2/HY-943 amb un 60 % de grafit de 2 µm de mida de partícula. El potencial d'acceleració va ser 20 keV.

6.5. Construcció dels microelèctrodes

El procés de construcció dels microelèctrodes consisteix bàsicament en l'encastament d'un fil de platí de 25 μm de diàmetre en un cos de vidre. L'esquema del procés es mostra en la figura 6.5-1 i 6.5-2.

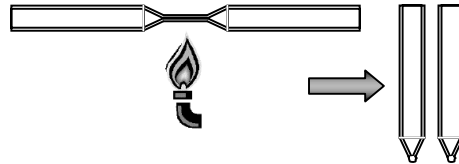


Figura 6.5-1. Procés de construcció dels cossos de vidre per la construcció de microelèctrodes de Pt de 25 μm de diàmetre.

Un tub de vidre tou de 3 mm de diàmetre intern i uns 15 cm de longitud s'escalfa pel mig mitjançant una flama fins que el vidre esdevé tou. Aleshores s'estira fins que se separen les dues meitats. Cadascun dels dos tubs resultants s'escalfen per l'extrem més prim fins que aquest es tanca formant una punta arrodonida, tal i com es mostra a la figura 6.5-1.

Per una altra banda, un fil conductor de coure es doblega en forma de ziga-zaga i se solda a un fil de coure d'aproximadament 1 mm de diàmetre. El fil de Pt de 25 μm de diàmetre, se solda al final del fil en forma de ziga-zaga, tal i com es mostra a la figura 6.5-2.a). La forma de ziga-zaga evitarà el trencament del fil de Pt de 25 μm degut a les vibracions generades durant el procés de polit del microelèctrode. Aquest sistema de fils conductors s'introdueix al cos de vidre, assegurant que l'extrem lliure del microfil de Pt arriba a la punta tancada del cos de vidre. Aplicant el buit per l'extrem obert del cos de vidre i l'escalfor d'una flama a l'extrem tancat (figura 6.5-2.b)), es tanca el vidre sobre el fil de Pt, aconseguint, així, aïllar-lo del medi (figura 6.5-2.c)). Finalment se segella l'elèctrode mitjançant un tap de PVC, unit al cos mitjançant una resina epoxi (figura 6.5-2.d.))

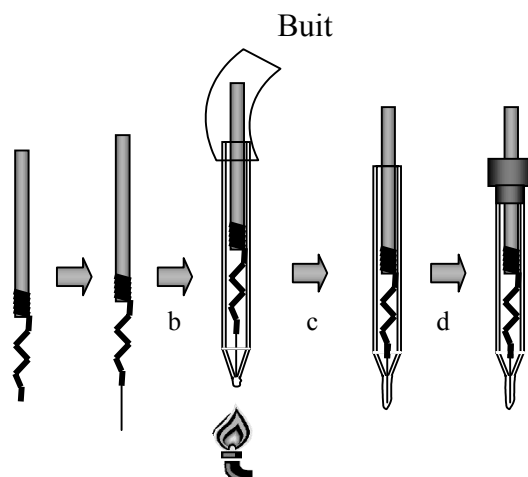


Figura 6.5-2. Procés de construcció d'un microelèctrode de Pt de 25 µm de diàmetre, a) connexió del fil de Pt de 25 µm a un fil conductor en forma de ziga-zaga unit a un fil de coure d'1 mm de diàmetre, b) i c) procés de segellat de l'extrem del fil de Pt, d) procés de segellat del microelèctrode.

Un cop la resina epoxi ha curat, es poleix la superfície del microelèctrode fins que el fil de platí estigui exposat a la solució. Per tant, a mida que es va polint l'elèctrode, es van realitzant voltamperogrames cíclics en una solució de HClO₄ 0.1 M, fins obtenir una resposta com la que es mostra a la figura 3.2-3, que indica connexió elèctrica entre el fil de Pt i la solució.

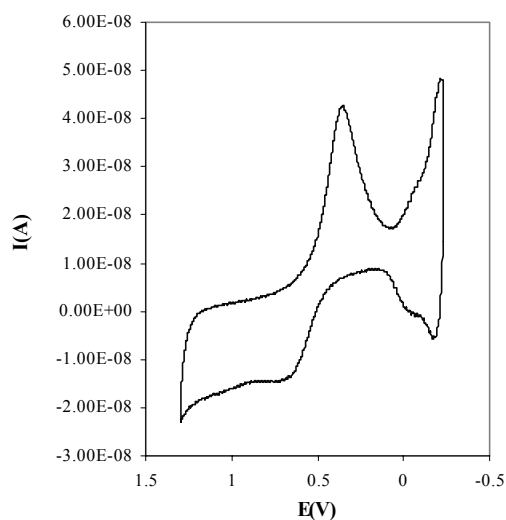


Figura 3.2-3. Voltamperograma cíclic realitzat amb un microelèctrode de Pt de 25 µm de diàmetre en una solució de HClO₄ 0.1 M, a una velocitat d'escombrat de 1 V/s, emprant com a elèctrode de referència un elèctrode de Ag/AgCl i com a auxiliar un elèctrode de Pt. Aquest voltamperograma es va realitzar a temperatura ambient.

Per assegurar que el fil de Pt queda ben aïllat en el vidre, aquest es deixa en aigua destil·lada durant tota la nit i es tornen a realitzar voltamperogrames cíclics en HClO₄ 0.1 M. Si queden bombolles d'aire al vidre, o zones on el vidre no ha arribat al fil de Pt, l'aigua hi penetrarà i quan es

realitzin aquests voltamperogrames s'observaran diferències com un augment de la capacitat, que es tradueix en una línia base molt més ampla i inclinada. En alguns casos, l'aigua que penetra a l'elèctrode és suficient com per poder ser detectable a simple vista. Només es continuarà el procés de fabricació amb aquells microelèctrodes que estiguin ben segellats.

La següent passa en la construcció del microelèctrode és la creació d'un espai buit dins del tub de vidre on es dipositarà el compost. Per aconseguir formar aquest buit, el microelèctrode es tracta amb una solució d'aigua règia bullint durant 1, 2, 3 i 4 hores^{64,65}. D'aquesta manera, mitjançant la dissolució de part del fil de platí, s'aconsegueix crear aquest espai. A la literatura es poden trobar altres exemples on es construeixen microelèctrodes amb cavitats aplicats en l'estudi de substàncies en pols⁶⁶⁻⁶⁸. El sistema utilitzat per realitzar aquest experiment es mostra a la figura 6.5-4.

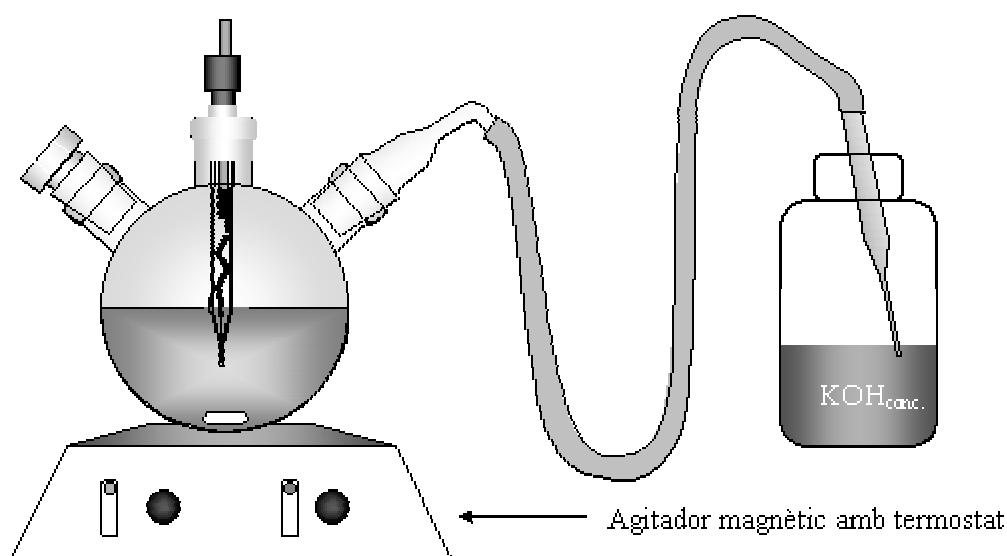


Figura 6.5-4. Esquema del sistema utilitzat per dissoldre part del Pt de la punta de l'elèctrode per generar un espai buit on es podrà dipositar el compost.

Segons el temps de tractament del microelèctrode amb aigua règia, aquest espai serà més o menys profund, tal com es mostra a la figura 6.5-5. Quan el microelèctrode se sotmet a aigua règia durant 1 hora, encara es pot apreciar el fil de platí, és a dir, el forat generat és molt petit, insuficient per posar el compost i encara tenir espai per poder polir diverses vegades. Quan el microelèctrode se sotmet a aigua règia durant 2 o més hores, el forat generat és suficientment profund com perquè no es pugui veure el seu final. De fet, sotmetent l'elèctrode a aigua règia durant 4h és possible observar a simple vista fins on s'ha dissolt el platí, sent normalment una longitud d'aproximadament 1 mm. Per tant, el temps escollit per construir els microelèctrodes basats en composts va ser 4 hores, ja que la cavitat generada és prou gran com per permetre la renovació de la superfície polint diversos cops abans d'arribar al platí.

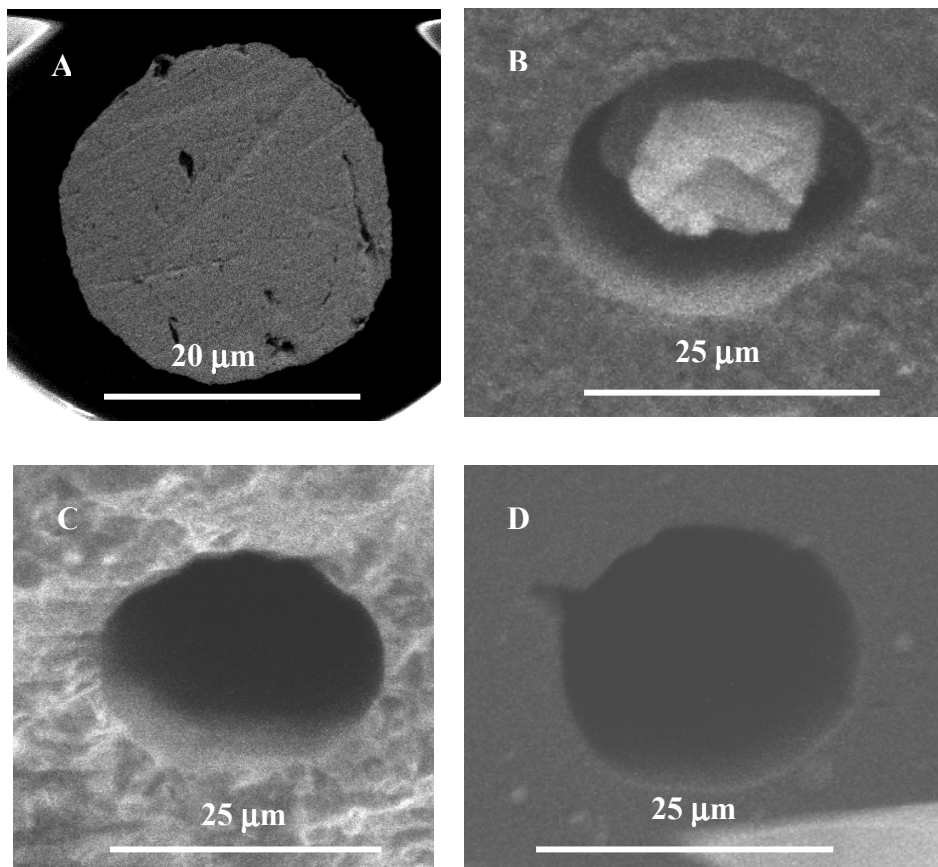


Figura 6.5-5. Fotografies dels microelèctrodes A) abans de ser tractat amb aigua règia, i un cop tractats amb aigua règia durant B) 1 hora, C) 2 hores i D) 4 hores.

L'elèctrode es va netejar sonicant amb aigua destil·lada durant diverses hores i en acetona durant 1 hora. Finalment es va deixar assecat a l'aire d'un dia per l'altre.

Per últim, a l'espai generat entre el final del cos de vidre i el Pt, es diposità el compòsit simplement pressionant l'elèctrode repetides vegades sobre el compòsit abans de curar. El compòsit es deixà endurir i l'elèctrode es va polir amb paper de vidre (n° 800) i amb alumina (de 3 i 0.5 μm de mida de partícula) fins aconseguir una superfície llisa. Per tal de comprovar la qualitat de la superfície, es van realitzar voltamperogrames cíclics en acetonitril (amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM) i metanol (amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM) amb els microelèctrodes d'Araldite-M i d'Araldite-PY302-2 respectivament fins que els voltamperogrames no variessin en continuar polint. La correlació entre l'estat de la superfície i les característiques dels voltamperogrames cíclics es mostren a la figura 6.5-6. El voltamperograma obtingut amb la superfície A mostra pics i capacitats que s'esperarien per un procés de transferència electrònica heterogènia a la superfície d'un elèctrode de diàmetre superior a 25 μm . Tal com es pot veure a la imatge per SEM corresponent, això es deu a una elevada rugositat del material que fa que la superfície exposada sigui molt elevada. A mida que la rugositat disminueix mitjançant el procés de polit, el voltamperograma adquireix una forma sigmoïdal amb una histèresi

baixa, que són les característiques de l'obtenció d'estat estacionari, que és el que s'esperaria obtenir amb un microelèctrode de 25 μm de diàmetre per una concentració de ferroçè de 0.9 mM.

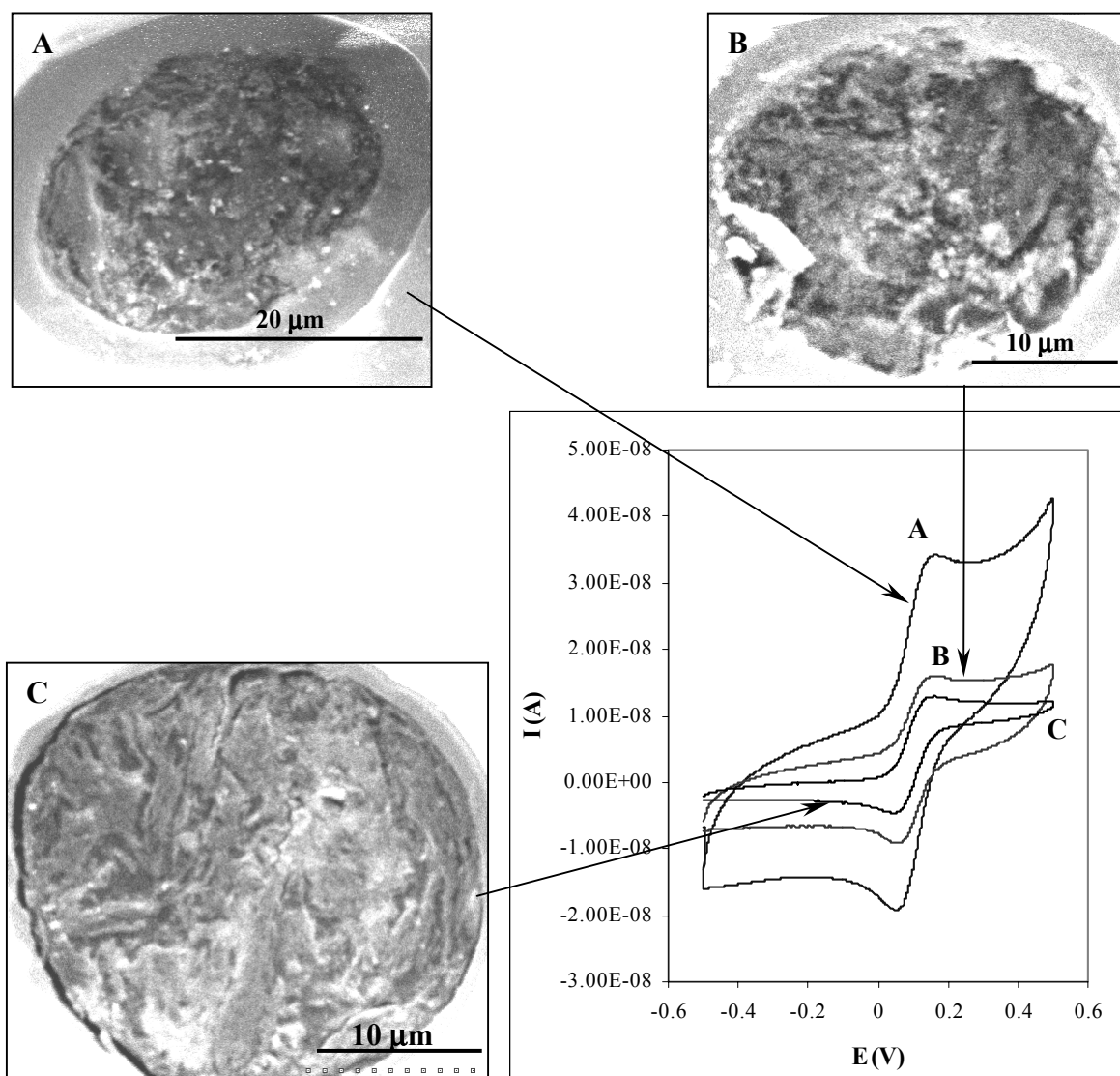


Figura 6.5-6. A, B i C són les imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de la superfície d'un microelèctrode basat en el compòsit conductor rígid Araldite-M/HY5162-60% grafit després de polir al llarg de diferents temps. Els voltamperogrames cíclics es van obtenir amb cada una de les superfícies mostrades a les imatges SEM en acetonitril, amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM a una velocitat d'escombrat de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.6. Bibliografia

1. S. Saini, A. P. F. Turner, *Trends Anal. Chem.*, 14 (1995), 304-310
2. J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 56 (1984), 524-529

3. Forster, R. J.; *Ultrafast Electrochemical Techniques* dins de “Encyclopedia of Analytical Chemistry”, Meyers, R. (Ed.), Wiley, New York, **2000**, pp. 10142-10171
4. Davies, P. W.; Brink, F.; *Rev. Sci. Instrum.*; 13 (**1942**) 524
5. Forster, R. J.; *Chem. Soc. Rev.*; (**1994**) 289-297
6. Oldham, K. B.; *J. Electroanal. Chem.*; 122 (**1981**) 1-17
7. Dayton, M. A.; Brown, J. C.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 52 (**1980**) 946-950
8. Widrig, C. A.; Porter, M. D.; Ryan, M. D.; Strein, T. G.; Ewing, A. G.; *Anal. Chem.*; 62 (**1990**) 1R
9. Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 54 (**1982**) 2532-2535
10. Alonso, L.; Parrado, C.; Pedrero, M.; Agüí, L.; Pingarrón, J. M.; *Electroanalysis*; 11 (**1999**) 161-166
11. Kim, H.-S.; Nishizawa, M.; Uchida, I.; *Electrochim. Acta*; 45 (**1999**) 483-488
12. Kim, H.-S.; Nishizawa, M.; Mohamedi, M.; Umeda, M.; Uchida, I.; *Internat. J. Hydrogen Energy*; 27 (**2002**) 295-300
13. Sakai, H.; Baba, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.*; 379 (**1994**) 199-205
14. Wong, D. K. Y.; Ewing, A. G.; *Anal. Chem.*; 62 (**1990**) 2697
15. Bond, A. M.; Fleischmann, M.; Robinson, J.; *J. Electroanal. Chem.*; 315 (**1991**) 143-160
16. Ciszowska, M.; Stojek, Z.; *J. Electroanal. Chem.*; 213 (**1986**) 189-201
17. Colon, L. A.; Dadoo, R.; Zare, R. N.; *Anal. Chem.*; 65 (**1993**) 476
18. Bixler, J. W.; Bond, A. M.; *Anal. Chem.*; 58 (**1986**) 2859-2863
19. Norton, J. D.; Benson, W. E.; White, H. S.; Pendley, B. D.; Abruña, H. D.; *Anal. Chem.*; 63 (**1991**) 1909
20. Cooper, J. B.; Bond, A. M.; *J. Electroanal. Chem.*; 315 (**1991**) 143-160
21. Geng, L.; Ewing, A. G.; Jernigan, J. C.; Murray, R. W.; *Anal. Chem.*; 58 (**1986**) 852-860
22. McDevitt, J. T.; Ching, S.; Sullivan, M.; Murray, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 111 (**1989**) 4528
23. Kulesza, P. J.; Faulkner, L. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 115 (**1993**) 11878
24. Longmire, M. L.; Watanabe, M.; Zhang, H.; Wooster, T. T.; Murray, R. W.; *Anal. Chem.*; 62 (**1990**) 747
25. Harman, A. R.; Baranski, A. S.; *Anal. Chim. Acta*, 239 (**1990**) 35
26. Kelly, R.; Wightman, R. M.; *Anal. Chim. Acta*, 187 (**1986**) 79
27. Barratt, L. J.; Rector, F. C. Jr.; Kokko, J. P.; Tisher, C. C.; Seldin, D. W.; *Kidney Int.*; 8 (**1975**) 368 – 375
28. Hunag, L.; Shen, H.; Atkinson, M. A.; Kennedy, R. T.; *Proceed. National Acad. Sci. USA*; 92 (**1995**) 9608-9612
29. Lieberman, M.; Sawanobori, T.; Kootsey, J. M.; Johnson, E. A.; *J. General Phys.*; 65 (**1975**) 527 - 550
30. El-Sherif, N.; Lazzarra, R.; *Circulation*; 60 (**1979**) 605 – 615

31. Nagaoka, S.; Mikami, M.; Shimizu, Y.; *Biomaterials*; 11 (1990) 414-418
32. Hackett, J. T.; Buchheim, A.; *J. Comparat. Neurol.*; 224 (1984) 425-436
33. Wimborne, B. M.; Henry, G. H.; *J. Physiol.*; 449 (1992) 457-478
34. Blum, B.; *Metab. Pediatric System. Ophthalmol.*; 19-20 (1997) 13-19
35. Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 53 (1981) 1125A - 1134A
36. Inamura, K.; Smith, M. L.; Hansen, a. J.; Siesjö, B. K.; *J. Cereb. Blood Flow Metab.*; 9 (1989) 821-829
37. Lozano, A. M.; Lang, A. E.; Gálvez-Jiménez, N.; Miyasaki, J.; Duff, J.; Hutchinson, W. D.; Dostrovsky, J. O.; *Lancet*; 346 (1995) 1383-1387
38. Zonenshayn, M.; Rezaei, A. R.; Mogilner, A. Y., Beric, A.; Sterio, D.; Kelly, P. J.; *Neurosurgery*; 47 (2000) 282-292
39. Nieder, A.; *J. Neurosci. Methods*; 101 (2000) 157-164
40. Lehouelleur, J.; Schmidt, H.; *Proceed. Royal Soc. London. Series B. Biol. Scie.*; 209 (1980) 403-413
41. McKeon, B.; Gandevia, S.; Burke, D.; *J. Neurophysiol.*; 51 (1984) 185-194
42. Alderdice, M. T.; *Clinic. Experim. Pharmacol. Physiol.*; 9 (1982) 35-43
43. Sjöberg, F.; Thorborg, P.; Wranne, B.; Lund, N.; *Microcircul. Endothel. Lymph.*; 6 (1990) 127-148
44. Blair, K. L.; Barsuhn, C. L.; Day, J. S.; Ho, N. F.; Geary, T. G.; Thompson, D. P.; *Molec. Biochem. Parasitol.*; 93 (1998) 179-190
45. Andrieux, C. P.; Hapiot, P., Savéant, J. M.; *Chem. Rev.*; 90 (1990) 723
46. Amatore, C. A.; Jutand, A.; Pflüger, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 218 (1987) 361
47. Penner, R. M.; Heben, M. J.; Longin, T. L., Lewis, N. S.; *Science*, 250 (1990) 1118-1121
48. Russell, A.; Repka, K.; Dibble, T.; Ghoroghchian, J.; Smith, J. J., Fleischmann, M.; Pitt, C. H.; Pons, S.; *Anal. Chem.*; 58 (1986) 2961-2964
49. Oldham, K. B.; Zoski, C. G.; Bond, A. M.; Sweigart, D. A.; *J. Electroanal. Chem.*; 248 (1988) 467-473
50. Galus, Z.; Golas, J.; Osteryoung, J.; *J. Phys. Chem.*; 92 (1988) 1103-1107
51. Faulkner, L. R.; Walsh, M. R., Xu, C.; “Contemporary Electroanalytical Chemistry”, Plenum Press, New York, 1990
52. Kissinger, P. T.; Refshauge, C.; Dreiling, R.; Adams, R. N.; *Anal. Letters*; 6 (1973) 465-477
53. Mao, L.; Xu, F.; Xu, Q.; Jin, L.; *Anal. Biochem.*; 292 (2001) 94-101
54. Senillou, A.; Jaffrezic, N.; Martelet, C.; Cosnier, S.; *Anal. Chim. Acta*; 401 (1999) 117-124
55. Forster, R. J.; Diamond, D.; *Anal. Commun.*; 33 (1996) 1H - 4H
56. Sun, J.-J.; Zhou, D.-M.; Fang, H.-Q.; Chen, H.-Y.; *Talanta*; 45 (1998) 851-856
57. Galal, A.; *Electroanalysis*; 10 (1998) 121-126

58. Motonaka, J.; Kageyama, S.; Mishima, Y.; Minagawa, K.; Masuda, S.; Ikeda, S.; *Anal. Chim. Acta*; 369 (1998) 87-92
59. Urban, G.; Jobst, G.; Aschauer, E.; Tilado, O.; Svasek, P.; Varaham, M.; *Sens. Actuators B.*; 18 (1994) 592-596
60. Lipka, S. M.; Cahen, G. L.; Stoner, G. E.; Scribner, Jr.; Gileadi, E.; *J. Electrochem. Soc.*; 135 (1988) 368-372
61. Falat, L.; Cheng, H.-Y.; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 2108-2111
62. Liberti, A.; Morgia, C.; Mascini, M.; *Anal. Chim. Acta*; 173 (1985) 157-164
63. Tsionsky, M.; Gun, G.; Glezer, V.; Lev, O.; *Anal. Chem.*; 66 (1994) 1747-1753
64. Faulkner, L. R.; Walsh, M. R.; Xu, C.; *New instrumental approaches to fast electrochemistry at ultramicroelectrodes*; a dins de Ivaska, A. *et al.* (Ed.) "Contemporary Electroanalytical Chemistry"; Plenum Press, New York, 1990; pp. 5-14
65. Motonaka, J.; Kageyama, S.; Mishima, Y.; Minagawa, K.; Masuda, S.; Ikeda, S.; *Anal. Chim. Acta*; 369 (1998) 87-92
66. Cha, C. S.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Liu, P. F.; *J. Electroanal. Chem.*; 368 (1994) 47
67. Vivier, V.; Cachet-Vivier, C.; Wu, B. L.; Cha, C. S.; Nedelec, J.-Y.; Yu, L. T.; *Electrochem. Solid State Lett.*; 2 (1999) 385
68. Vivier, V.; Cachet-Vivier, C.; Cha, C. S.; Nedelec, J.-Y.; Yu, L. T.; *Electrochem. Commun.*; 2 (2000) 180 - 185