

Intercambio iónico y propiedades electroquímicas de películas mesoporosas de SiO₂ sobre electrodos de Au[†]

G. Giménez¹, G. Soler Illia², G. Ybarra³

¹INTI – Centro de Investigaciones en Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario

²INS – Instituto de Nanosistemas -Universidad de San Martín

³INTI – Centro de Investigaciones en Procesos Superficiales

ggimenez@inti.gov.ar

Introducción

El campo de estudio de materiales mesoporosos está en expansión.

La posibilidad de regular el tamaño de los poros, de modificar químicamente su superficie, su enorme área específica y la facilidad para producir películas delgadas sobre prácticamente cualquier soporte, hacen de estos materiales un candidato ideal para aplicaciones en sensores, fotocatalisis, membranas permeo-selectivas, dispositivos ópticos, etc.¹⁻⁴ Se informa en este trabajo los resultados obtenidos en la fabricación y caracterización de un conjunto de microelectrodos de oro⁵⁻⁶ recubiertos con una película mesoporosa de SiO₂. Estos dispositivos actúan como membranas permeo-selectivas y preconcentradores, seleccionando un analito, o un conjunto de analitos, dependiendo de la modificación superficial que se hace sobre cada electrodo en particular. Cuando el analito atraviesa la membrana y alcanza la superficie del electrodo puede ser cuantificado por diversas técnicas como voltametría cíclica, voltametría de corriente alterna, espectroscopia de impedancia, salto de potencial, etc. Basados en estos parámetros (tamaño de poro y modificaciones superficiales, principalmente) y teniendo en cuenta las condiciones de contorno (como fuerza iónica o pH) estos sensores pueden ser usados como sensores electroquímicos selectivos y preconcentradores para múltiples analitos.

Objetivo

Usar estos materiales como una plataforma para el desarrollo de un conjunto de sensores electroquímicos, dispuestos en un arreglo de microelectrodos. Depositar sobre ellos una película delgada mesoporosa funcional de óxido de silicio y estudiar su comportamiento con sondas electroquímicas para su uso en sensores.

Resultados

Las películas delgadas mesoporosas (PDM) fueron caracterizadas mediante una isoterma de adsorción/desorción de agua, realizada por

elipsoporosimetría ambiental, con el objetivo de medir el espesor de las películas, el índice de refracción, la porosidad y la distribución y tamaño de poro. La figura 1 muestra las mediciones elipsométricas realizadas (A) y una imagen de microscopía electrónica de barrida de un PDM depositada sobre una oblea de silicio con microelectrodos de Au.

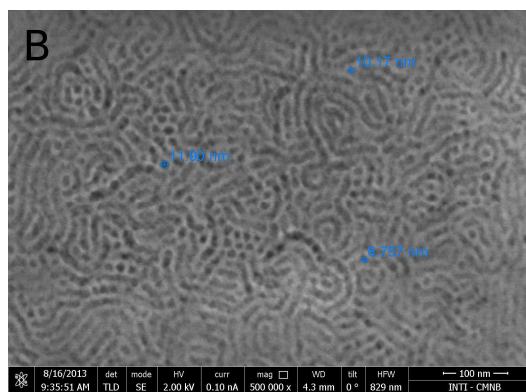
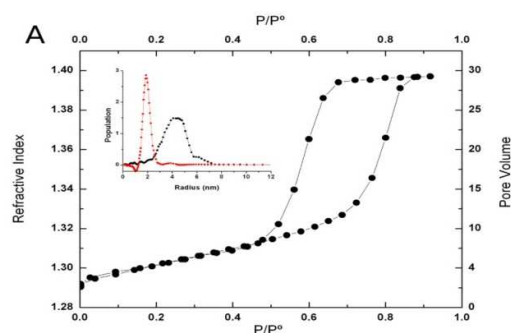


Figura 1: Caracterización de las películas delgadas mesoporosas de óxido de silicio. A) isoterma de adsorción/desorción de agua medida por elipsoporosimetría ambiental (recuadro: distribución de tamaño de poro y cuello) y B) microscopía electrónica de una PDM depositada sobre electrodos de Ti/Au.

Ya fue reportado en la literatura que la superficie de los mesoporosos de sílice presenta carga negativa a pH básico, neutro e incluso moderadamente ácido. La presencia de cargas negativas fijas le confiere la capacidad de intercambiar iones con la solución, y afecta las propiedades de transporte de sondas dentro de su red nanoporosa. Con el fin de interpretar

como es afectado dicho transporte iónico por las cargas negativas de los grupos silanoles, se llevaron a cabo una serie de voltametrías cíclicas con sondas de diferente naturaleza sobre electrodos de Ti|Au recubiertos con PDM. Las sondas utilizadas fueron hexaaminorutenio ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, AR), de carga positiva, ferro/ferricianuro de potasio ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, FeCN) de carga negativa y ferroceno metanol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OFe}$, Fc) de carga neutra. Todos las medidas fueron hecha a $\text{pH}=5,5$ a una fuerza iónica de 100mM. Se llevaron a cabo las mismas voltametrías sobre electrodos de Au desnudo con el objetivo de comparar las señal electroquímicas.

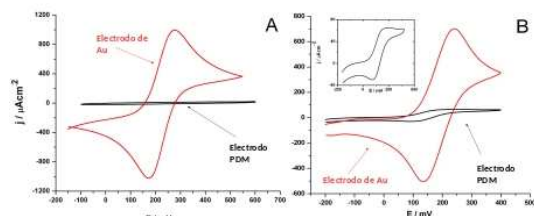


Figura 2: Voltametrías cíclicas para FeCN 5mM (A) y para Fc 5mM (B). Se observa la exclusión electrostática de la sonda negativa y la permeación a través de la película de la sonda neutra. Los voltagramas fueron tomados a 50 mV/s en solución de KCl 100mM contra un electrodo de calomel saturado.

En la figura 2 se observa la respuesta para FeCN (A), donde la sonda queda completamente excluida de la PDM debido a la interacción electrostática, y para Fc (B) donde se observa que la sonda puede atravesar la película y ser detectada en el electrodo de Au, si bien con menor intensidad que en un electrodo de Au desnudo.

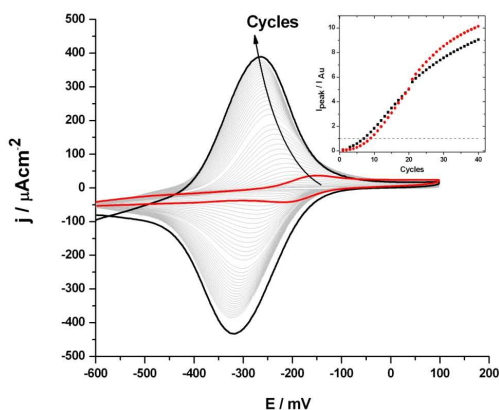


Figura 3: Voltametrías cíclica tomada a 50mV/seg en solución de KCl 100mM contra electrodo de calomel saturado para el AR 0,3mM. La curva negra corresponde a un electrodo de Au recubierto con PDM y la roja a uno sin recubrir. Se evidencia la capacidad preconcentradora las PDM. Recuadro: intensidad relativa respecto de un electrodo de Au en función del número de ciclos.

Al ser la sonda neutra, no interactúa con las paredes de la PDM y la disminución de la señal se debe a la dificultad de difundir a lo largo de la red nanoporosa. La figura 3 muestra los

resultados obtenidos con la sonda positiva, AR. Allí se nota claramente la señal exacerbada y desplazada en potencial para esta sonda. Este comportamiento se debe a la adsorción en las paredes de la PDM, (consecuencia de la formación del par iónico silanol-AR) con una gran poder de preconcentrar para esta sonda y amplificando más de 10 veces la señal electroquímica

Conclusiones

Los resultados muestran como la película de sílice mesoporosa, depositada sobre los electrodos de oro, tiene una fuerte influencia en la respuesta electroquímica, dependiendo de las propiedades de la sonda y de las condiciones de contorno. El comportamiento electroquímico se puede explicar debido a las capacidad de las películas delgadas mesoporosas para facilitar el intercambio iónico entre el interior y el medio externo. Basados en los resultados presentados se construyó un modelo que permite entender y explicar las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas, de forma de predecir comportamientos frente a nuevas sondas, estimar coeficientes de difusión, capacidad de preconcentrar analitos y extrapolar a otros sistemas nanoporoso. De este modo quedan sentadas las bases físico-químicas para utilizar esta combinación de materiales como plataforma para el diseño racional de microsensors para aplicaciones analíticas.

Bibliografía

- Giménez, G., Ybarra, G. & Soler-Illia, G. J. A. A. "Ion exchange properties and electrochemical behavior of mesoporous silica films deposited onto thin film gold electrodes." in Smart Systems Integration 2016 International Conference and Exhibition on Integration Issues of Miniaturized Systems, SSI.2016 p. 392–395 (2016), Munich, Germany. at <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84976334467&partnerID=40&md5=5724274e9b01979f415117ca103dc289>
- Doshi, D. a. et al. Optically defined multifunctional patterning of photosensitive thin-film silica mesophases. *Science* 290, 107–111 (2000).
- Soler-Illia, G. J. A. A. & Azzaroni, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* 40, 1107–50 (2011).
- Walcarius, A. Mesoporous materials and electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4098–140 (2013).
- Wagner, T., Haffer, S., Weinberger, C., Klaus, D. & Tiemann, M. Mesoporous materials as gas sensors. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4036–53 (2013).
- Longinotti, G. et al. Diagnosis of foot-and-mouth disease by electrochemical enzyme-linked immunoassay. in 2010 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology 674–676 (IEEE, 2010).
- G. Giménez, E. Mangano, P. Pernas, G. Lifante, and L. Fraigi. Microfabricación de un interferómetro mach-zender sobre cristales de LiNbO_3 . In *uEA 2010 Congreso de Microelectrónica Aplicada*, Buenos Aires, Argentina, 2010.