

Fabricación y caracterización de microceldas electroquímicas

Weinstock, A.¹; Malatto, L.¹; Milano, O.¹; Fraigi, L.B.¹; Moína, C.A.²; Ybarra, G.O.²; Pavoni, S.³

¹ INTI - Electrónica e Informática

² INTI - Procesos Superficiales

³ Centro de Investigaciones en Microelectrónica, Instituto Superior Politécnico José A. Echeverría, Cuba

Introducción

Las cerámicas de baja temperatura de sinterizado (LTCC) han sido utilizadas durante los últimos 25 años en distintas aplicaciones en las industrias aeroelectrónicas y automotrices, así como en los módulos de los multichips (MCM) para las comunicaciones [1]. Esta tecnología ofrece una herramienta de gran alcance para fabricar las estructuras tridimensionales usando múltiples capas. Combinado correctamente con tecnología de la película gruesa (TF) proporciona la posibilidad de integración de canales para fluidos, calentadores, sensores, dispositivos electrónicos y el encapsulado en un módulo de LTCC. Se han desarrollado dispositivos de monitoreo en línea para el análisis químico, aprovechando las cualidades del LTCC, y se han integrado con los dispositivos ópticos [2].

La tecnología de la película gruesa es utilizada desde los años 50. Uno de los factores dominantes que distingue un dispositivo de TF, es el método de deposición de la película, el diseño que se imprime, y las capas de las tintas especiales (o pastas) depositadas sobre un sustrato aislante [3]. En este trabajo presentamos dos sistemas microfluídicos que incluyen los microcanales, los reservorios y los electrodos, hechos con tecnologías LTCC y TF, para la determinación electroquímica de la concentración de hexacianoferrato y de peróxido de hidrógeno en sistemas con régimen estático y dinámico.

Experimental

Electrodos de la película gruesa

El diseño del sensor se basó en un estudio anterior sobre electrodos de platino (Pt) sobre sustratos de silicio (Si) y de vidrio [4]. Se empleó una pasta comercial organometálica (Heraeus RP 10003) diluida en un solvente apropiado (Heraeus RV-372) y sustratos α -Al₂O₃ de 96%.

Los electrodos fueron impresos por la tecnología convencional de TF. La disposición de dos-electrodo fue transferida por medio de fotolitografía a una máscara de acero inoxidable de 400 alambres por pulgada utilizando una

película fotosensible (Ulano CDF-2). La deposición de la pasta fue realizada con la impresora EKRA Microtronic-II y secada en 125°C durante 15 min. Los electrodos obtenidos se muestran en la Figura 1.

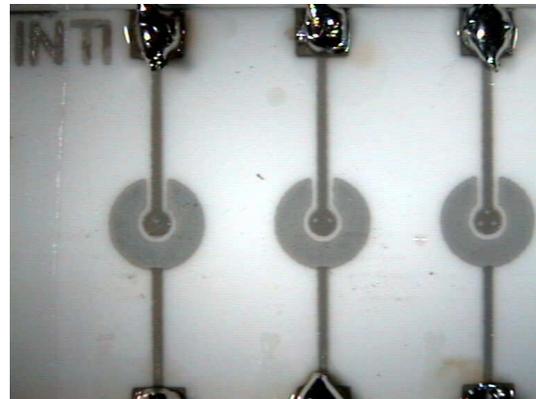


Figura 1. Fotografía de electrodos electrodo (1 x 200 μ m, 1 x 200 μ m y 3 x 200 μ m).

Estructuras en LTCC

Dos tipos de sistemas microfluídicos fueron desarrollados usando LTCC y tecnología de TF: estático y dinámico. El primer tipo, sistema estático, fue concebido para dispensar un volumen fijo de 15 μ l, mientras que el sistema dinámico tiene depósitos (diámetro de 4.5 mm y altura de 300 μ m) conectados con los canales del flujo (500 μ m x 300 μ m). Las cavidades de la celda fueron hechas con cerámica de baja temperatura de sinterizado (DuPont 951-AT). Se emplearon seis capas de cerámicas Dupont 951 para hacer las celdas, con un espesor final de 1.37 mm, calentado a 80°C. Una pasta de vidrio (4026-A ESL) fue utilizada como un pegamento entre la estructura de LTCC y el sustrato de alúmina. Una pasta conductora de Ag/Pd (Heraeus C1218) fue utilizada para cubrir los contactos. Las estructuras fueron sinterizadas en un horno a 600°C (Lindberg). Los tubos para la entrada y salida de fluido fueron adheridos manualmente con un epoxi comercial de dos componentes.

Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato EG&G PAR 273A utilizando las celdas de dos electrodos. Las soluciones de análisis fueron: x mM $K_3Fe(CN)_6$ + x mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 M KCl y H_2O_2 x mM + 0.138 M NaCl en un buffer 67 mM KH_2PO_4/K_2HPO_4 de pH 7.2 ($x = 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 40$), todos los reactivos de grado analíticos. Se aplicó una diferencia potencial de +0.400 V en las soluciones de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ y +0.800 V en H_2O_2 . Las voltamperometrías fueron realizadas entre -0.650 V y +0.650 V a una velocidad 20 mV s⁻¹. Las soluciones han sido introducidas en las celdas mediante una jeringa automática, comandada mediante un software.

Teoría

¿Es posible realizar mediciones electroanalíticas en celdas de dos electrodos?

Las mediciones electroquímicas convencionales se llevan a cabo en celdas con tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. El potencial del electrodo de trabajo es controlado, con un instrumento llamado potenciostato, mediante la aplicación de la diferencia de potencial necesaria entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia provee un valor de potencial constante (un dispositivo de alta impedancia evita la circulación de corrientes significativas a través de él). De esta manera, es posible provocar que reacciones electroquímicas ocurran de un modo muy controlado en el electrodo de trabajo con una celda de tres electrodos.

La electrónica requerida para operar las celdas de tres electrodos es cara y sofisticada. Por otro lado, la electrónica requerida para las celdas de dos electrodos es simple y poco costosa, y por lo tanto muy atractiva desde el punto de vista del desarrollo de sensores. Sin embargo, en las celdas con dos electrodos, se sacrifica el electrodo de referencia, por lo que el operador pierde control del verdadero valor del potencial eléctrico en el electrodo de trabajo. Aún así, bajo ciertas condiciones, todavía es posible llevar a cabo mediciones electroanalíticas confiables en celdas de dos electrodos, posibilidad que será analizada en los próximos párrafos.

En primer lugar, es importante notar que los electrodos inmersos en una solución que contienen un par rédox Ox/Red tienen un potencial bien definido, siendo similares a un electrodo de referencia en este sentido. Una vez que se alcanza el equilibrio electroquímico entre las especies Red y Ox en la solución y los electrodos, no fluye corriente en la celda y el potencial de equilibrio del electrodo E_{eq} está dado por la ecuación de Nernst:

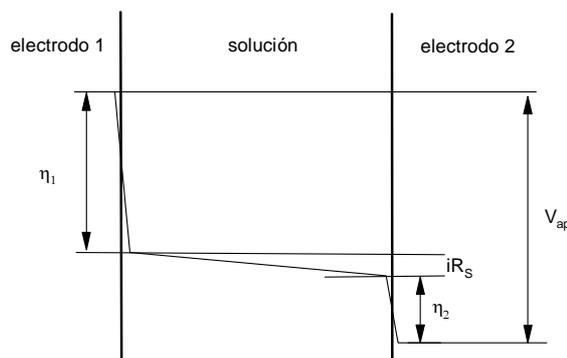


Figura 2. Representación esquemática de las caídas de potencial eléctrico en una celda electroquímica de dos electrodos.

$$E_{eq} = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Red}}{C_{Ox}} \right) \quad (1)$$

donde $E^{o'}$ es el potencial formal del par rédox, C_{Ox} y C_{Red} son las concentraciones de las especies Ox y Red respectivamente, R es la constante de los gases, T es la temperatura y F es la constante de Faraday equivalente a 96485 C mol⁻¹. Dado que ambos electrodos están inmersos en la misma solución, el potencial en ambos electrodos es el mismo. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, el potencial en los electrodos ya no corresponde al de equilibrio y se fuerzan dos reacciones en los electrodos: la reducción de las especies Ox en un electrodo y la oxidación de Red en el otro. Desde un punto de visto práctico, una celda de dos electrodos deseable debe proveer una respuesta electroquímica que se aproxime tanto como sea posible a la obtenida en celdas de tres de electrodos. En las celdas de dos electrodos, un electrodo debe actuar como electrodo de trabajo y el otro debe actuar simultáneamente como electrodo de referencia y contraelectrodo. Debido a esta doble tarea, el potencial en el electrodo 2 idealmente debe permanecer invariable para operar como un electrodo de referencia y al mismo tiempo permitir el pasaje de las corrientes involucradas en las reacciones electroquímicas. Esta doble tarea puede ser idealmente llevada a cabo por el electrodo 2 si su área es mucho más grande que la del electrodo 1. Bajo esta condición, a través del electrodo 2 sólo circula una densidad de corriente baja y, en consecuencia, sólo una pequeña caída de potencial se desarrolla en la interfaz electrodo-solución.

Esto puede comprenderse mejor al considerar las caídas de potencial en una celda de dos electrodos. Cuando se aplica una diferencia de potencial $V_{ap} = E_2 - E_1$ entre los dos electrodos, tres diferentes caídas de potencial aparecen en la celda, las cuales se muestran esquemáticamente en la Figura 2: la caída óhmica debida a la resistencia de la solución R_s y dos caídas de potencial en las interfaces

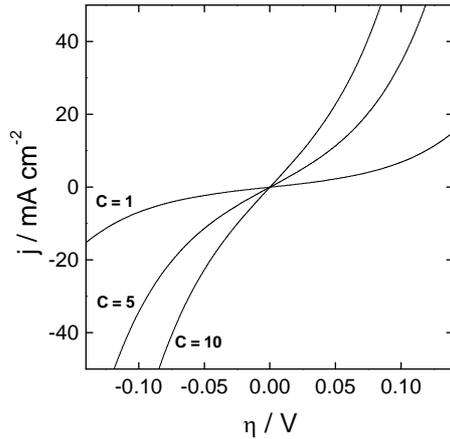


Figura 3. Curva corriente-sobrepotencial según la ecuación de Butler-Volmer empleando un valor para la corriente de intercambio de $1.0 \times C \text{ mA cm}^{-2}$ y $\alpha = 1/2$ para un electrodo de Pt inmerso en una solución $C \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + C \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ M NaCl}$ [6]. A partir de la pendiente de la curva $i-E$ a sobrepotencial nulo, puede estimarse un valor de R_{ct} de aprox. $3300 \Omega / C$.

electrodo-solución, las cuales están muy relacionadas con el sobrepotencial, $\eta_i = E_i - E_{eq}$. Si la corriente se mantiene en valores suficientemente bajos, de modo que las concentraciones superficiales no difieran apreciablemente de los valores del seno de la solución, entonces la relación entre la corriente y el potencial está dada por la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = j_0 A \left[\exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

donde i es la corriente, η el sobrepotencial y α un coeficiente que usualmente toma un valor cercano a $1/2$. La densidad de corriente de intercambio j_0 es una función de la concentración de Red y Ox, y de la constante de velocidad para la transferencia electrónica k_0 :

$$j_0 = F k_0 C_{\text{Red}}^\alpha C_{\text{Ox}}^{1-\alpha} \quad (3)$$

Para valores de sobrepotencial pequeños, la función exponencial se puede aproximar a una función lineal según $e^x \approx 1 + x$; en consecuencia, la corriente y el sobrepotencial quedan relacionados por una ecuación que es similar a la ley de Ohm:

$$i = \frac{\eta}{R_{ct}} \quad (4)$$

donde R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFj_0A} = \frac{RT}{nF^2k_0CA} \quad (5)$$

La resistencia de transferencia de carga y el sobrepotencial se aproximan a cero a medida que el área del electrodo aumenta. Luego, en el límite de de área muy grande, el potencial de electrodo corresponderá al observado bajo condiciones de equilibrio, relacionado termodinámicamente con la composición de la solución mediante la ecuación de Nernst, tal como se discutió anteriormente. De este modo, el potencial de electrodo será prácticamente invariante como se requiere para un electrodo de referencia, aún con el pasaje de pequeñas densidades de corriente. Bajo la condición de pequeño sobrepotencial para el electrodo 2, se puede escribir:

$$V_{ap} = E_1 - E_{eq} + i(R_S + R_{ct}) \quad (6)$$

Por lo tanto, el potencial aplicado difiere del potencial de electrodo 1 ("referido" al potencial de equilibrio, es decir que el potencial de equilibrio actúa como el potencial de un electrodo de referencia) por una caída de potencial que sigue una relación tipo ley de Ohm caracterizada por el valor de resistencia $R_S + R_{ct}$. Cuanto menor sea el valor de $R_S + R_{ct}$, más se aproximarán las mediciones en celdas de dos electrodos a las obtenidas con celdas de tres electrodos. En suma, desde un punto de vista práctico, el uso de técnicas electroanalíticas es factible en celdas de dos electrodos, aunque afectados por desviaciones (de tipo resistivas) del comportamiento electroquímico ideal similares a las encontradas en soluciones de baja conductividad.

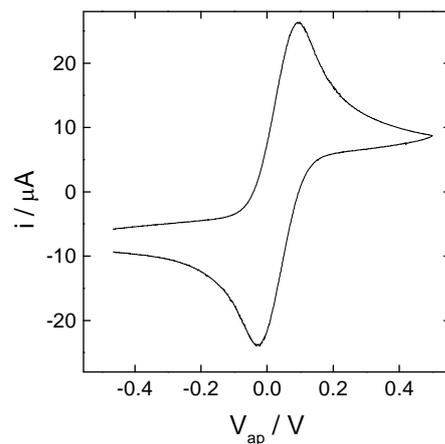


Figura 4. Voltamperograma obtenido en una solución de $8 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 8 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ M KCl}$ para electrodos de $1000 \mu\text{m}$ de diámetro.

Resultados y discusión

Respuesta electroquímica en soluciones estáticas

Un voltamperograma cíclico obtenido en una solución de 8 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 8 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 M KCl para un electrodo con un diámetro del 1000 μm es expuesto en la Figura 4. Las características principales son: dos picos asimétricos, centrados 0 V, con una diferencia potencial máxima de cerca de 80 mV; además, la corriente anódica parece acercarse a un valor límite cerca de 8 μA en el límite potencial positivo.

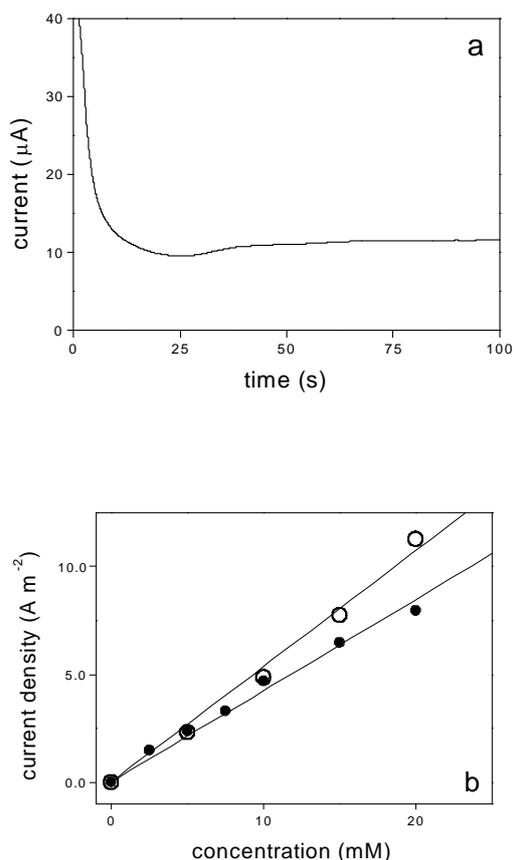


Figura 5. Mediciones potenciométricas: a) transitorio de corriente obtenido en 20 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 20 mM $K_4Fe(CN)_6$ en 0.1 M KCl; b) corriente límite vs. concentración de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (círculo abierto, pendiente = $0.537 A m^{-2}mM^{-1} \pm 0.016 A m^{-2} mM^{-1}$) y H_2O_2 (círculos cerrados, pendiente = $0.423 A m^{-2}mM^{-1} \pm 0.012 \mu A m^{-2}mM^{-1}$) para un electrodo de $1 \times 200 \mu m$ diámetro.

La Figura 5a muestra un típico transitorio de corriente obtenido después de aplicar un potencial constante de +0.4 V. Puede observarse como la corriente logra un valor constante durante un largo período. Esta corriente es proporcional a la concentración de las soluciones, construyéndose las curvas de calibración según se muestra en la Figura 5b.

Medidas electroquímicas en dispositivo microfluídicos

La figura 6a muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos en soluciones de $x mM K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2.5 < x < 20$) + 0.1M KCl, en una celda electroquímica donde la solución poseía un régimen dinámico con un flujo volumétrico de $0.24 ml s^{-1}$. Puede observarse que la respuesta electroquímica es absolutamente diferente a la obtenida en soluciones con régimen estático, como fueron descritas en la Figura 4, donde puede observarse un pico. En soluciones estáticas, la corriente alcanza un valor máximo y disminuciones de la corriente como consecuencia de la consumición del reactivo. Por otra parte, en el dispositivo microfluídico, donde hay una fuente constante de reactivo, el voltamperograma cíclico tiene una forma sigmoidea en vez de un pico.

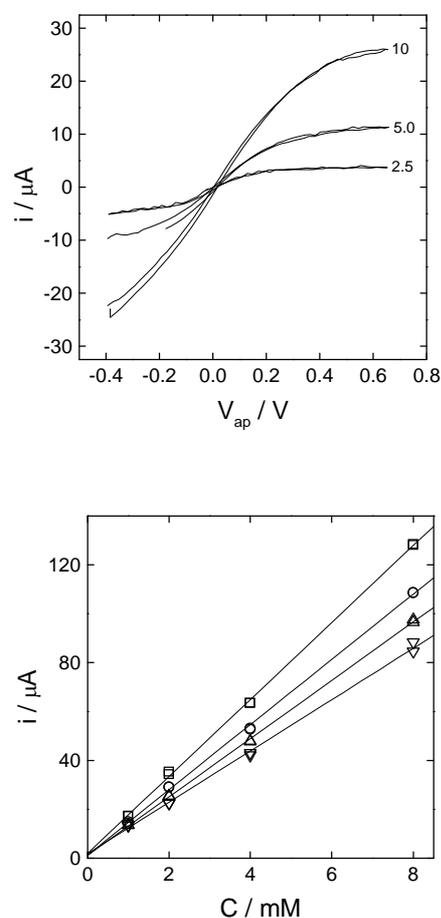


Figura 6. a) Voltamperometría cíclica para $1 \times 1000 \mu m$ (flujo: $0.24 ml s^{-1}$) con soluciones $x mM K_3Fe(CN)_6 + x mM K_4Fe(CN)_6 + 0.1 M KCl$ a $20 mV s^{-1}$, $x = 2.5, 5, 10$; b) Densidad de corriente límite anódica vs. concentración, con una regresión para diferentes caudales.

Bajo las condiciones hidrodinámicas bien definidas por un flujo paralelo a un electrodo

plano en un canal, es posible alcanzar la siguiente ecuación para la corriente límite [7]:

$$i = 1.47nFC(DA/b)^{2/3}v^{1/3} \quad (7)$$

donde b es la altura del canal y v es el caudal volumétrico medio ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). Por lo tanto la sensibilidad, que puede evaluarse como $\partial i/\partial C$, debe tener una dependencia de potencia con el flujo. La Figura 7 muestra dos curvas empleadas para ajustar los datos experimentales con leyes de potencia: la línea punteada muestra un ajuste llevado a cabo con un exponente de $1/3$ y la línea completa muestra el mejor ajuste obtenido con un exponente de 0.285 . Ambas curvas son equivalentes dentro del error experimental y por lo tanto los resultados están de acuerdo con lo esperado para un electrodo plano con un flujo paralelo de solución.

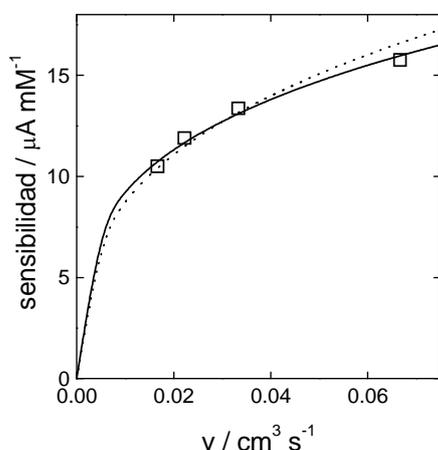


Figura 7. Sensibilidad vs. caudal: los cuadrados corresponden a los datos experimentales, en tanto que las curvas corresponden a ajustes a leyes de potencia (la línea punteada con el exponente teórico de $1/3$, y la línea completa a un exponente de 0.285).

Conclusiones

Las microceldas electroquímicas fueron construidas combinando tecnologías de LTCC y de TF. La respuesta electroquímica de estos dispositivos fue estudiada por métodos potencioestáticos y potenciodinámicos, en soluciones que contenían $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y H_2O_2 . Se encontraron relaciones lineales entre la corriente límite y la concentración del analito, en el rango de $2\text{-}25 \text{ mM}$. De estos diagramas, se pueden obtener los valores de la sensibilidad en sistemas estáticos y dinámicos. Por lo tanto, las celdas microfluídicas obtenidas por la combinación de la tecnología de LTCC y del TF, son confiables y pueden ser utilizadas para la determinación electroquímica de una especie redox.

Agradecimientos

Los autores agradecen CYTED-SP IX Red- IX.I-TESEO por ayuda financiera.

Referencias

- [1] M.R. Gongora-Rubio et al., *Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)*. Sensors and Actuators A, 2001. 89(3): p. 222-241.
- [2] L.J. Golonka et al., *LTCC based microfluidic system with optical detection*. Sensors and Actuators B, 2005. 111-112: p. 396-402.
- [3] M. Prudenziati, editor, "Handbook of Sensors and Actuators", Elsevier Publishers, The Netherlands, Vol.1, 1994, ISBN 0 444 89723 2.
- [4] D. Filippini, L. Fraigi, R. Aragón, U. Weimar, "Thick film gate field-effect devices sensitive to NO_2 ", Sensors and Actuators B, (2003), pp.315-318.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
- [6] G. Scherer, F. Willig, J. Electroanal. Chem. **85** (1977) 77.
- [7] J.M. Elbicki, D.M. Morgan, S.G. Weber, *Anal. Chem.* **56** (1984) 978.

Para mayor información contactarse con:
Laura Malatto – laura@inti.gov.ar