

DESARROLLO DE ARREGLOS DE MICROSENSORES ELECTROQUÍMICOS NANOPOROSOS*

G. Giménez¹, G. Ybarra², O. Azzaroni³, A. Brunsen⁴, G.J.A.A. Soler Illia⁴

¹INTI-Electrónica e Informática, ²INTI-Procesos Superficiales, ³INIFTA, ⁴CNEA
ggimenez@inti.gob.ar

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es desarrollar un multisensor electroquímico conformado por un arreglo de microelectrodos recubiertos por un material híbrido nanoporoso funcional. Esta plataforma permite preconcentrar y detectar analitos eliminando interferencias.

DESCRIPCIÓN

Este desarrollo combina técnicas *top-down* (microfabricación por fotolitografía) con técnicas *bottom-up* (autoensamblado molecular y producción de materiales nanohíbridos) para generar un sistema que optimiza el acceso de los analitos deseados, vía interacciones químicas selectivas, para luego detectarlos mediante técnicas electroquímicas [1]. El sistema está formado por un conjunto de electrodos depositados sobre una oblea de silicio, recubiertos por una capa delgada (100-300 nm) de un material híbrido de porosidad y composición variable. La superficie o el interior de los nanoporos (2-20 nm de diámetro) se pueden modificar mediante el agregado de grupos funcionales orgánicos moleculares o

poliméricos, de manera tal de modificar el transporte de analitos y excluir interferencias [2-4]. El arreglo de electrodos permite generar un sistema de sensores multianalito, a medida de las necesidades del sistema a ser analizado. El conjunto de estas técnicas brinda una plataforma muy poderosa para desarrollar sensores integrables a la tecnología del silicio.

RESULTADOS

El concepto del dispositivo se resume gráficamente en la Figura 1. En primer lugar, se depositaron una cantidad de arreglos de electrodos de oro sobre un oblea de silicio (32 en el diseño de la Figura 1a). Cada arreglo consta de varios electrodos (4 en la Figura 1b). La selectividad diferenciada frente a distintos analitos se consigue a través la deposición de películas mesoporosas sobre los electrodos (Figura 1c) y la posterior fotofuncionalización de los poros con polímeros selectivos de modo que solo permitan el pasaje de ciertas sustancias e impidan el pasaje de otras (Figura 1d).

Los microelectrodos fueron diseñados y

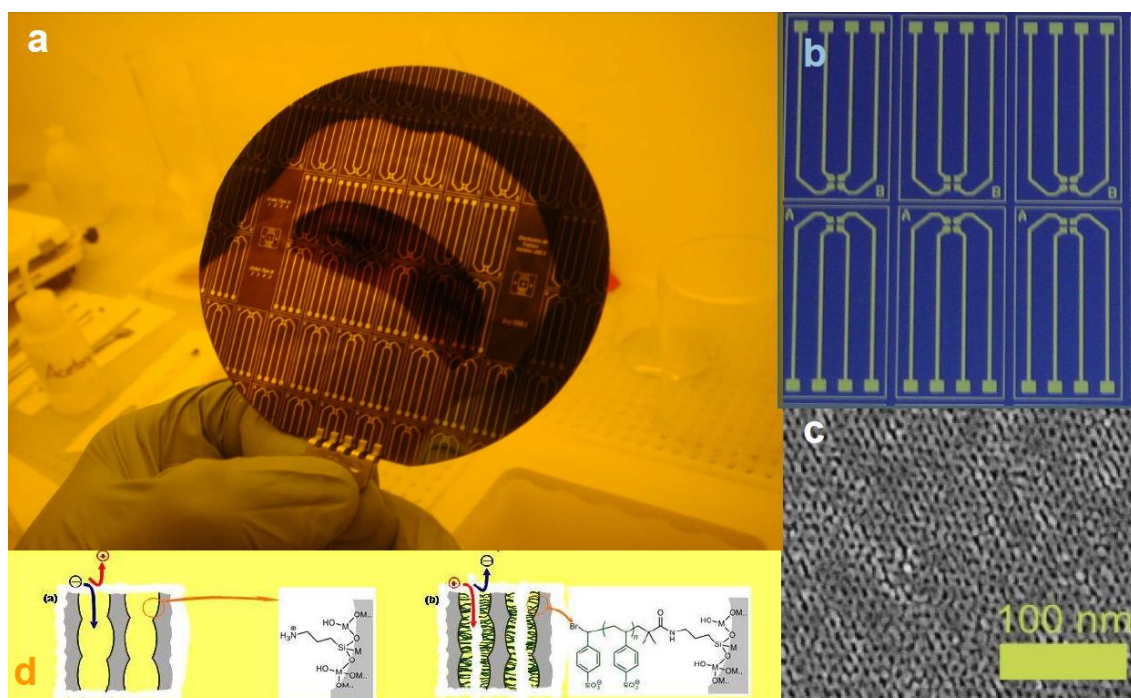


Figura 1. a) Obleas de silicio con arreglos de electrodos de oro depositados en películas delgadas mediante fotolitografía. b) Detalles de los arreglos de electrodos. c) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada nanoporosa. d) Representación esquemática del mecanismo de permselectividad.

* Premio Innovar 2011 en Investigación Aplicada.

transferidos al sustrato por técnicas convencionales de microelectrónica (fotolitografía óptica, *sputtering*, *lift-off*); mientras que el recubrimiento de los electrodos con el film mesoporoso funcionalizado se realizó mediante los métodos *dip* o *spin coating*. La etapa de fotofuncionalización de los nanoporos se encuentra en desarrollo [5].

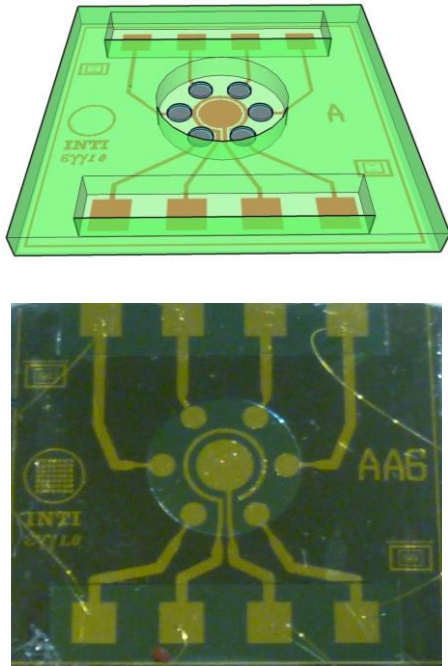


Figura 2. Arriba: recreación 3D del diseño CAD de electrodos donde se ven los seis electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo, encapsulados en una microcelda de resina epoxi. Abajo: fotografía de un arreglo de electrodos.

Se realizaron dos diseños de sensores. En el primero se hizo un arreglo de cuatro electrodos de trabajo utilizando referencia y contraelectrodo externos (Figura 1b), mientras que en el segundo diseño se integraron los tres en un mismo dispositivo con seis electrodos de trabajo por cada arreglo (Figura 2).

Una vez fabricados los electrodos, se probó la respuesta electroquímica de los mismos mediante voltametrías cíclicas a diferentes concentraciones y velocidades de barrido utilizando el par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (Figura 3).

CONCLUSIONES

Se logró la fabricación de microelectrodos de oro integrados en silicio y encapsulados para lograr celdas electroquímicas que funcionan con volúmenes del orden del microlitro. Se obtuvo una excelente respuesta electroquímica a diferentes concentraciones y velocidades de barrido. Los electrodos luego fueron recubiertos con sílice mesoporosa. La etapa final del proyecto, en desarrollo, consiste en la

funcionalización, iniciada fotoquímicamente, de los nanoporos con polímeros.

La posibilidad de modificar cada uno de estos electrodos con materiales de porosidad funcional arbitraria permite mejorar la selectividad y preconcentrar los analitos a medida, aumentando la sensibilidad y selectividad. Este sensor sería particularmente útil para el monitoreo continuo y simultáneo de varios analitos relevantes en la determinación de la calidad del agua (metales pesados, fenoles, nitrito, etc.).

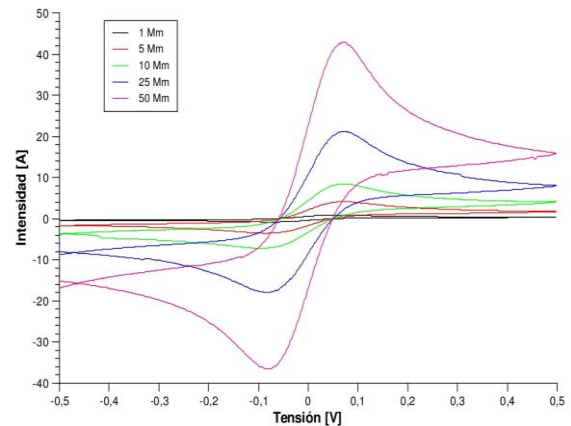


Figura 3. Voltametrías cíclicas realizadas sobre los electrodos de Au sin recubrimiento mesoporoso a diferentes concentraciones (1, 5, 10, 25 y 50 mM).

Referencias

- [1] G. Longinotti, G. Ybarra, P. Lloret, C. Moina, A. Ciochini, D. Rey Serantes, L. Malatto, M. Roberti, S. Tropea, L. Fraigi (2010). Diagnosis of foot-and-mouth disease by electrochemical enzymelinked immunoassay. *Engineering in Medicine and Biology Society. (EMBC) Annual International Conference of the IEEE*. 674–676.
- [2] G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni (2011). Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* 40:1107-1150.
- [3] A. Calvo, M. C. Fuertes, B. Yameen, F.J. Williams, O. Azzaroni, G.J.A.A. Soler-Illia (2010). Nanochemistry in Confined Environments: Polyelectrolyte Brush-Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles inside Ordered Mesoporous Thin Films. *Langmuir* 26:5559–5567.
- [4] A. Calvo, B. Yameen, F.J. Williams, O. Azzaroni, G.J.A.A. Soler-Illia (2009). Facile molecular design of hybrid functional assemblies with controllable transport properties: mesoporous films meet polyelectrolyte brushes. *Chem. Commun.* 2553-2555.
- [5] A. Brunsen, J. Cui, M. Ceolín, A. del Campo, G.J.A.A. Soler-Illia, O. Azzaroni (2012). Light-activated gating and permselectivity in interfacial architectures combining “caged” polymer brushes and mesoporous thin films. *Chem. Commun.* 48: 1422-1424.