



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00160

(22) Data de depozit: 07/04/2021

(41) Data publicării cererii:  
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,  
STR. EROU IANCU NICOLAE 126A,  
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:  
• ȚUCUREANU VASILICA,  
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,  
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,  
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU CHIMIC DE MODIFICARE PRIN HALOGENARE  
A MICROELECTROZILOR METALICI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu chimic de modificare prin halogenare a microelectrozilor metalici utilizați pentru fabricarea de microsenzori electrochimici. Procedul, conform invenției, constă în etapele:

- (I) curățarea suprafeței metalice de argint,
- (II) asperizarea filmelor metalice de argint,
- (III) clorurarea chimică a filmului metalic de

argint,

(IV) stabilizarea chimică și termică a filmului de clorură de argint, rezultând filme de argint-clorură de argint de înaltă puritate cu o grosime de 200...900 nm, o distribuție uniformă a particulelor de AgCl de formă sferică și o dimensiune medie granulară de aproximativ 50 nm.

Revendicări: 1  
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2021 op 160
Data depozit .....	07-04-2021

27

## PROCEDEU CHIMIC DE MODIFICARE PRIN HALOGENARE A MICROELECTROZILOR METALICI

**Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina**

### Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de modificare chimică prin halogenare a microelectrozilor metalici și obținerea unui film subțire de clorură pentru configurarea microelectrozilor de argint-clorură de argint (Ag/AgCl).

Electrozii de argint acoperiți cu un strat de clorură de argint (electrozi de Ag/AgCl) sunt cei mai utilizați electrozi de referință atât la scală macro cât și micro. Pentru dezvoltarea unor dispozitive selective și fiabile sunt necesari electrozi de referință stabili. Electrozi de Ag acoperiți cu un strat subțire de AgCl constituie baza electrozilor medicali, ca urmare a caracteristicilor excelente de transfer de sarcini și nepolarizării materialului de AgCl. În timp ce teoria și aplicațiile electrozilor de referință pentru chimia analitică au fost stabilite de zeci de ani, rămâne încă de actualitate dezvoltarea de senzori chimici miniaturizați. O problemă asociată cu majoritatea microelectrozilor de tipul Ag/AgCl este legată de stabilitatea scăzută. În general, instabilitatea poate fi atribuită dizolvării stratului de AgCl foarte subțire (de ordinul a câțiva nanometrii) și diferenței de potențial care apar la interfața electrod/soluție. În acest context, pentru creșterea stabilității se folosesc diferite tipuri de geluri, tioli sau materiale polimerice pentru a evita dizolvarea filmului de AgCl. Prezenta invenție propune o soluție simplă și accesibilă capabilă să rezolve această problemă, prin creșterea cantității de AgCl pe suprafața microelectrodului.

Este cunoscută din brevetul EP1330642B1 o metodă de modificare a suprafeței unui electrod de argint prin folosirea unei plame de clor. Prin controlul puterii, presiunii, densității fluxului de gaz și a timpului de proces se realizează modificarea suprafeței de argint și, astfel, se implantează ionii de clor în argint.

De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet US2012/0138871A1 posibilitatea folosirii de cerneluri serigrafice, tehnologia „film gros”, care se bazează pe utilizarea unor compozite polimerice pe bază de particule de argint și clorură de argint pentru realizarea unor senzori de glucoză.



Metodele electrochimice cunoscute pentru clorurarea unui electrod de argint folosesc o celulă electrochimică tipică în care anodul este filmul de argint, iar catodul este un electrod de platină. Prin alimentare cu tensiune continuă are loc oxidarea suprafeței argintului care va permite astfel recepția de ioni clorură din soluția de electrolit. Electroliții cunoscuți sunt de tipul clorură de imidazol, acid clorhidric, azotat de argint, clorură de sodiu, clorură de potasiu etc și pot fi preparați în soluții apoase sau solvenți organici polari.

Metoda de clorurare chimică este o tehnică aplicată atât în tehnologia de “film subțire” cât și în cea de „film gros”. În general, clorurarea chimică implică de la absorbția clorului pe suprafața argintului până la transformarea întregului strat de argint în clorură de argint. Soluțiile cunoscute pentru clorurarea chimică folosesc amestecuri de acizi (ex: acid azotic în amestec cu acidul clorhidric), hipoclorit de sodiu, clorură ferică etc.

Protocoalele cunoscute pentru realizarea microelectrozilor Ag/AgCl prezintă dezavantaje legate de: necesitatea unor echipamente sofisticate și scumpe, obținerea unor filme prea subțiri (circa 100 nm) sau prea groase, neuniforme, cu o aderență slabă a stratului de AgCl la suprafața electrodului de Ag, dar și prezența unor fisuri la suprafață. Aceste dezavantaje reduc eficacitatea electrodului și cresc prețurile de producție. De asemenea, se folosesc materiale care pot influența existența electrozilor și a celorlalte trasee existente, de exemplu prin folosirea tiolilor pentru protejarea stratului de clorură de argint, aceștia se pot depune neselectiv pe trasee și electrozii de lucru sau numărător.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, constă în modificarea chimică a microelectrozilor de argint printr-un procedeu relativ simplu, fără echipamente costisitoare și obținerea unui film nanostructurat de argint cu o bună aderență, cu o grosime de peste 200 nm și fără a necesita folosirea unor soluții de depozitare a microelectrozilor pentru o perioadă de timp.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje principale: procedeu rapid de clorurare a argintului, obținerea unor filme de clorură de argint de înalta puritate, prin folosirea unui mediu de corodare blând ca urmare a etapelor de pregătire a filmului subțire de argint, compoziției soluției de corodare, a temperaturii scăzute și a timpului de corodare scăzut ceea ce conduce la minimizarea contactului electrozilor cu compuși secundari de reacție, al timpului de proces cu reale șanse pentru aplicabilitate la nivel



industrial, procedeu economic din punct de vedere al logisticii (echipamente, consumabile și reactivii chimici necesari).

Procedeu conform invenției presupune parcurgerea etapelor de: (i) curățarea suprafeței metalice de argint, (ii) asperizarea suprafeței metalice de argint, (iii) clorurarea chimică a filmului metalic de argint și (iv) stabilizarea filmului de clorură de argint.

Pentru modificare prin halogenare a microelectrozilor metalici, care fac obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele materiale: extran® MA 02 (detergent de laborator), apă oxigenată ( $H_2O_2$ ), acid clorhidric (HCl), clorură ferică ( $FeCl_3$ ), clorură de sodiu (NaCl), apă deionizată (ADI), azot gazos ( $N_2$ ), film subțire de argint.

Conform invenției, toate etapele umede ale procesului au loc la temperatura camerei.

(i) curățarea suprafeței metalice

Etaple de pregătire a filmului metalic sunt esențiale pentru realizarea unor microelectrozi reproductibili. Procedeu conform invenției presupune pregătirea suprafeței metalice prin imersare timp de 45 sec. în soluție de extran (10%) pentru îndepărtarea compușilor organici. Ulterior filmele metalice sunt spălate prin imersări succesive în apă deionizată, timp de 45 sec. Conform invenției pentru asigurarea îndepărtării totale a detergentului se practică folosirea a trei etape de spălare.

(ii) asperizarea filmelor metalice

Procedeu conform invenției presupune imersarea filmelor metalice într-o soluție de  $H_2O_2$  (0,2 M) timp de 45 sec. Ulterior, filmele metalice sunt spălate prin imersare în apă deionizată, timp de 45 sec. Conform invenției se practică folosirea a trei etape de spălare.

Al doilea pas pentru asperizare constă în imersarea filmului metalic într-o soluție de HCl (0,2 M), timp de 45 sec. Conform invenției pentru îndepărtarea totală a acidului se practică folosirea a trei etape de spălare.

Procedeu conform invenției presupune ca etapă esențială și determinantă pentru calitatea filmului de clorură de argint, o etapă de uscare a filmelor metalice în atmosferă de azot.

(iii) clorurarea filmului metalic de argint

Procedeu conform invenției presupune clorurarea parțială a filmului de argint prin imersare în soluție de  $FeCl_3$  (5 mM) în HCl (1mM). Conform invenției timpul de



clorurare este de 30...100 sec. Pentru a asigura îndepărtarea totală a produşilor secundari de reacţie se practică folosirea a cinci etape de spălare cu apă deionizată, fiecare etapă necesită un timp de imersie de 30 sec.

(iv) stabilizarea filmului de clorură de argint

Procedeul conform invenţiei presupune stabilizarea chimică a filmului de clorură de argint prin imersia timp de 30...100 sec. într-o soluţie de NaCl (25 mM). Timpul de stabilizare chimică este direct proporţional cu timpul de clorurare. Conform invenţiei, pentru a asigura îndepărtarea totală a sărurilor reziduale se practică folosirea a cinci etape de spălare, prin imersie câte 30 sec în apă deionizată.

Procedeul conform invenţiei presupune realizarea unei etape de stabilizare termică finală la 110°C, timp de 4 ore.

Filmele astfel obţinute pot fi păstrate în fiole brune închise ermetic, timp de minim 12 luni sau în soluţie de KCl (1 M) pentru o perioadă mai lungă de timp.

Calitatea şi compoziţia filmului de clorură de argint a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (figura 1 şi 2) şi *spectroscopie EDX* (figura 3), unde s-a observat existenţa filmului metalic de argint acoperit cu un film multistrat, cu o distribuţie relativ uniformă a particulelor de AgCl de formă sferică şi o dimensiune medie granulară a particulelor de aproximativ 50 nm. Grosimea filmului de AgCl este influenţată de timpul de clorurare şi s-a determinat ca fiind de aproximativ 220.....900 nm pentru un timp de 30...100 sec.



## PROCEDEU CHIMIC DE MODIFICARE PRIN HALOGENARE A MICROELECTROZILOR METALICI

**Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina**

### Revendicări:

[1] Procedeul chimic de modificare prin halogenare a microelectrozilor metalici caracterizat prin aceea că sunt parcurse următoarele etape: (etapa 1) curățarea suprafeței metalice de argint prin imersie în extran 10%, timp de 45 sec., la temperatura camerei; (etapa 2...4) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 45 sec., la temperatura camerei; (etapa 5) asperizarea filmului de argint într-o soluție de  $H_2O_2$  (0,2 M) timp de 45sec., la temperatura camerei; (etapa 6...8) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 45 sec., la temperatura camerei; (etapa 9) asperizarea filmului de argint într-o soluție de HCl (0.2M) timp de 45 sec., la temperatura camerei; (etapa 10...12) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 45 sec., la temperatura camerei; (etapa 13) uscarea filmelor de argint în atmosferă de azot; (etapa 14) clorurarea filmului metalic de argint prin imersare în soluție de  $FeCl_3$  (5 mM) în HCl (1mM), timp de 30...100 sec., la temperatura camerei; (etapa 15...19) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 30 sec., la temperatura camerei; (etapa 20) stabilizarea chimică a filmului de clorură de argint prin imersia într-o soluție de NaCl (25 mM), timp de 30...100 sec., la temperatura camerei; (etapa 21...25) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 30 sec., la temperatura camerei; (etapa 26) stabilizarea termică finală la 110°C, timp de 4 ore.



PROCEDEU CHIMIC DE MODIFICARE PRIN HALOGENARE A  
MICROELECTROZILOR METALICI

Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina

Desene:

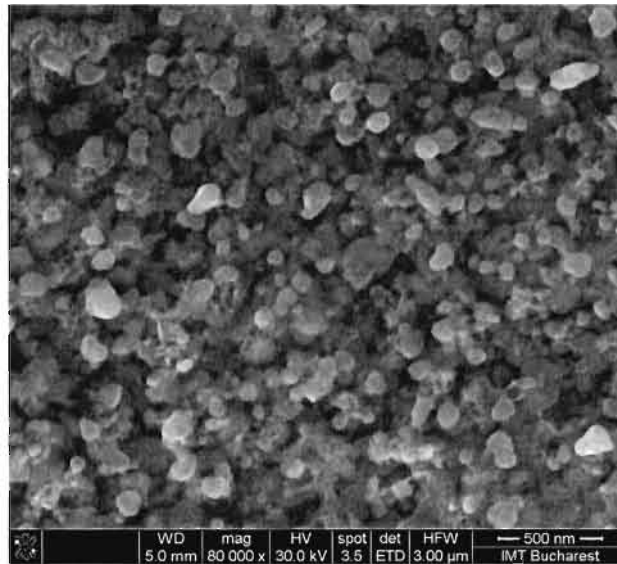


Figura 1: Micrograficul SEM pentru filmul de AgCl

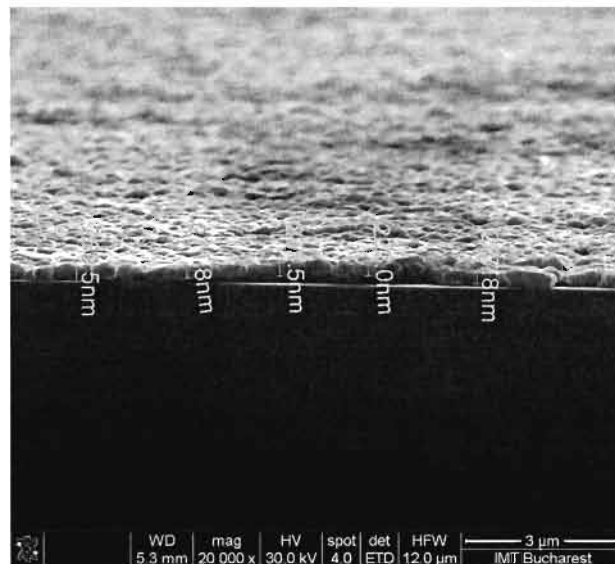


Figura 2: Imagine SEM pentru filmul de AgCl/Ag (cross-section)

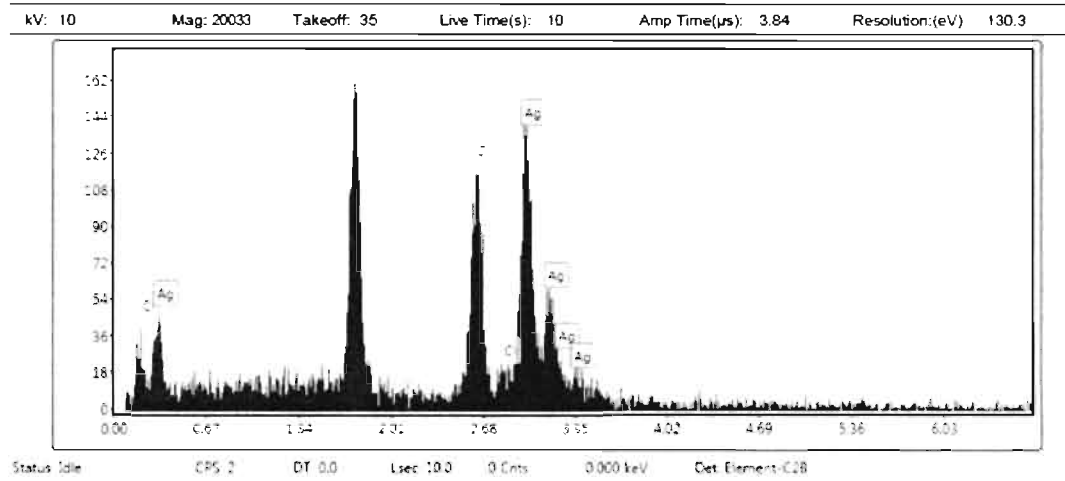


Figura 3: Spectrul EDX pentru pentru filmul de AgCl/Ag