



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00065

(22) Data de depozit: 09/02/2022

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

(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 DE ARGINT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a microelectrozilor de tip Ag/AgCl cu stabilitate crescută. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: degresare a suprafeței metalice de argint cu alcool izopropilic, asperizare cu soluție de apă oxigenată, spălare cu apă deionizată, urmată de imersare în acid clorhidric, la temperatura camerei, spălarea cu apă deionizată, uscare la temperatura de 110°C, clorurare parțială a filmului de argint prin imersare în soluție de FeCl₃ în HCl, urmată de spălare cu apă deionizată, stabilizare chimică a filmului de clorură de argint prin imersia timp de 120 s,

într-o soluție de NaCl și stabilizare termică la 110°C, timp de 2h, rezultând microelectrozi de argint acoperiți cu film de clorură de argint de înaltă puritate, cu o distribuție uniformă a particulelor de AgCl de formă sferică, o dimensiune medie granulară a particulelor de aproximativ 40 nm și o grosime medie a filmului de AgCl de 350 nm.

Revendicări: 1
Figuri: 2





24

PROCEDEU CHIMIC DE MODIFICARE PRIN HALOGENARE A MICROELECTROZILOR DE ARGINT

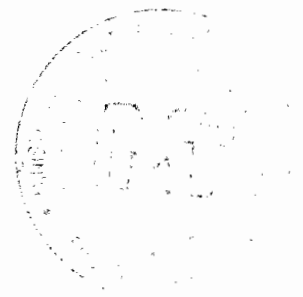
Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina

Descriere:

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

Pentru dezvoltarea unor microsenzori electrochimici, cu performanțe ridicate sunt necesari electrozi de referință stabili. Prin clorurarea unui film de argint se poate obține un strat de clorură de argint ce poate fi folosit pentru dezvoltarea electrozilor de referință atât la scală macro cât și micro, fiind cunoscuți ca electrozi de Ag/AgCl.

Electrozii de argint (Ag) acoperiți cu un film subțire de clorură de argint (AgCl) constituie baza electrozilor analitici ca urmare a caracteristicilor excelente de transfer de sarcini și nepolarizării materialului de AgCl. Teoria și aplicabilitatea electrozilor de referință pentru chimia analitică au fost stabilite de zeci de ani, însă dezvoltarea de senzori chimici miniaturizați încă necesită rezolvarea multor necunoscute. 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 și de stabilizare a stratului de AgCl.



Se cunosc din brevetele EP1330642B1 și US2004/0069654A1 metode de modificare a suprafeței unui electrod de argint prin folosirea unei plame de clor. Sub un control riguros asupra puterii, presiunii, densității fluxului de gaz și a timpului de proces se realizează modificarea suprafeței de argint cu formarea unui film subțiri, prin implantarea ionilor de clor în argint.

De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet US2012/0138871A1 posibilitatea folosirii de cerneluri serigrafice. Tehnologia presupune aplicarea de „filme groase” prin utilizarea unor compozite polimerice pe bază de particule de argint și clorură de argint. Folosind aceasta tehnologie s-au dezvoltat senzorii pentru detecția 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 ionilor de clor 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.

Se cunoaște că procesele de clorurarea chimică pot fi folosite ca tratamente de suprafață atât în tehnologia de “film subțire”, cât și în cea de „film gros”. În general, această tehnică implică de la absorbția clorului pe suprafață 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, pentru protejarea stratului de clorură de argint se folosesc tioli, însă depunerea este neselectivă pe trasee și pe electrozii de lucru sau numărător.



Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve prezenta 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 grosime de peste circa 350 nm și cu o bună aderență, fără a necesita folosirea unor soluții de depozitare a microelectrozilor pentru o perioadă de timp.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje principale: clorurare rapidă a argintului, obținerea unor filme de clorură de argint, de înaltă puritate, 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 compușii 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 reactivi 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 clorurare a suprafeței microelectrozilor metalici, care fac obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele materiale: alcool isopropilic, 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) degresarea suprafeței metalice

Etapele de pregătire a filmului metalic sunt esențiale pentru realizarea unor microelectrozi reproductibili. Procedeu conform invenției presupune pregătirea suprafeței metalice prin imersare timp de 30 sec. în soluție de alcool isopropilic, încălzită la 40°C, pentru îndepărtarea compușilor organici.

(ii) asperizarea filmelor metalice

Procedeu conform invenției presupune imersarea filmelor metalice într-o soluție de H_2O_2 (0,1 M) timp de 60 sec. Ulterior, filmele metalice sunt spălate prin imersare în apă



deionizată, timp de 60 sec. Conform invenției se practică folosirea a două etape de spălare prin imersie în apă deionizată, la temperatura camerei.

Al doilea pas pentru asperizare constă în imersarea filmului metalic într-o soluție de HCl (0,1 M), timp de 60 sec. Conform invenției pentru îndepărtarea totală a acidului se practică folosirea a două etape de spălare în apă deionizată, timp de 60 sec.

Procedeul conform invenției presupune ca etapă esențială și determinantă pentru calitatea filmului de clorură de argint, o etapă de uscare a filmelor metalice la 110°C .

(iii) clorurarea filmului metalic de argint

Procedeul conform invenției presupune clorurarea parțială a filmului de argint prin imersare în soluție de FeCl_3 (10 mM) în HCl (0,5mM). Conform invenției timpul de clorurare este de 120sec. Pentru a asigura îndepărtarea totală a produșilor secundari de reacție se practică folosirea a trei etape de spălare cu apă deionizată, fiecare etapă necesită un timp de imersie de 60 sec.

(iv) stabilizarea filmului de clorură de argint

Procedeul conform invenției presupune stabilizarea chimică a filmului de clorură de argint prin imersia timp de 120 sec. într-o soluție de NaCl (15 mM). Timpul de stabilizare chimică este direct proporțional cu timpul de clorurare. Conform invenției, pentru a asigura îndepărtarea totală a sărurilor reziduale se practică folosirea a trei etape de spălare, prin imersie câte 60 sec. în apă deionizată.

Procedeul conform invenției presupune realizarea unei etape de stabilizare termică finală la 110°C, timp de 2 ore.

Filmele astfel obținute pot fi păstrate în fiole închise ermetic, timp de circa 6 luni sau în soluție de KCl (1 M) pentru o perioadă mai lungă de timp.

În figura 1 sunt prezentate imaginile optice pentru electrodul de argint înainte de clorurare (fig. 1a) și după clorurare (fig. 1b). Calitatea și compoziția filmului de clorură de argint a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie EDX (fig. 2), unde s-a observat existența filmului metalic de argint acoperit cu un film multistrat, cu o distribuție relativ uniformă a particulelor de AgCl de formă sferică, o dimensiune medie granulară a particulelor de aproximativ 40 nm și o grosime medie a filmului de AgCl de 350 nm.



Bibliografie:

- [1]. EP1330642B1;
- [2]. US2012/0138871A1;
- [3]. WO2010/062162A2;
- [4]. US2004/0069654A1
- [5]. D. Resnik, B. Pecar, M. Možek, N. Lokar and D. Vrtacnik „Formation of thin film Ag/AgCl reference electrode by electrochemical and chemical method”, 42nd International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO) 2019, DOI: 10.23919/MIPRO.2019.8756828;
- [6]. T. Rahman, T. Ichiki „Fabrication and Characterization of a Stabilized Thin Film Ag/AgCl Reference Electrode Modified with Self-Assembled Monolayer of Alkane Thiol Chains for Rapid Biosensing Applications” Sensors 2017, 17, 2326; doi:10.3390/s17102326
- [7] T. Y. Kim, S. A Hong, S. Yang “A Solid-State Thin-Film Ag/AgCl Reference Electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor”, Sensors 2015, 15, 6469-6482; doi:10.3390/s150306469;
- [8] B. J. Polk, A. Stelzenmuller, G. Mijares, W. MacCrehanb, M.Gaitan “Ag/AgCl Microelectrodes with Improved Stability for Microfluidics”, Sensors and Actuators B 2006, 114, 239–247; doi:10.1016/j.snb.2005.03.121



Revendicări:

[1] Procedeu chimic de modificare prin clorurare a microelectrozilor metalici caracterizat prin aceea că sunt parcurse următoarele etape: (etapa 1) degresarea suprafeței metalice de argint prin imersie în soluție încălzită la 40°C, de alcool izopropilic, timp de 60 sec., (etapa 2) asperizarea filmului de argint într-o soluție de H₂O₂ (0,1 M) timp de 60sec., la temperatura camerei; (etapele 3 și 4) spălarea prin imersie în apă deionizată, timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapa 5) asperizarea filmului de argint într-o soluție de HCl (0,1M), timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapele 6 și 7) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapa 8) uscarea filmelor de argint la 110°C ; (etapa 9) clorurarea filmului metalic de argint prin imersare în soluție de FeCl₃ (3 mM) în HCl (0,1mM), timp de 120 sec., la temperatura camerei; (etapele 10, 11 și 12) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapa 13) stabilizarea chimică a filmului de clorură de argint prin imersia într-o soluție de NaCl (15 mM), timp de 120 sec., la temperatura camerei; (etapele 14, 15 și 16) spălarea prin imersie în apă deionizată timp de 60 sec., la temperatura camerei; (etapa 17) stabilizarea termică finală la 110°C, timp de 2 ore.



Desene:

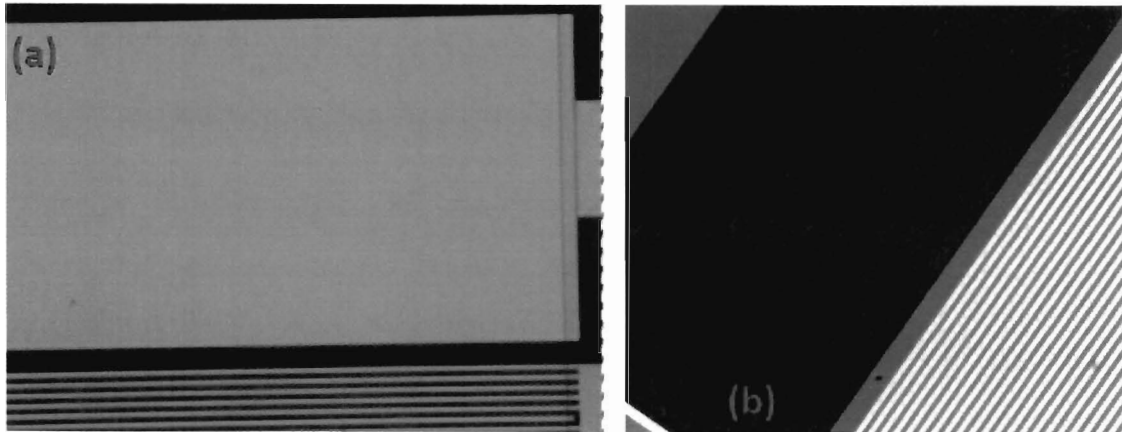


Figura 1: Imagine optică electrod de Ag înainte de clorurare (a) și după clorurare (b)

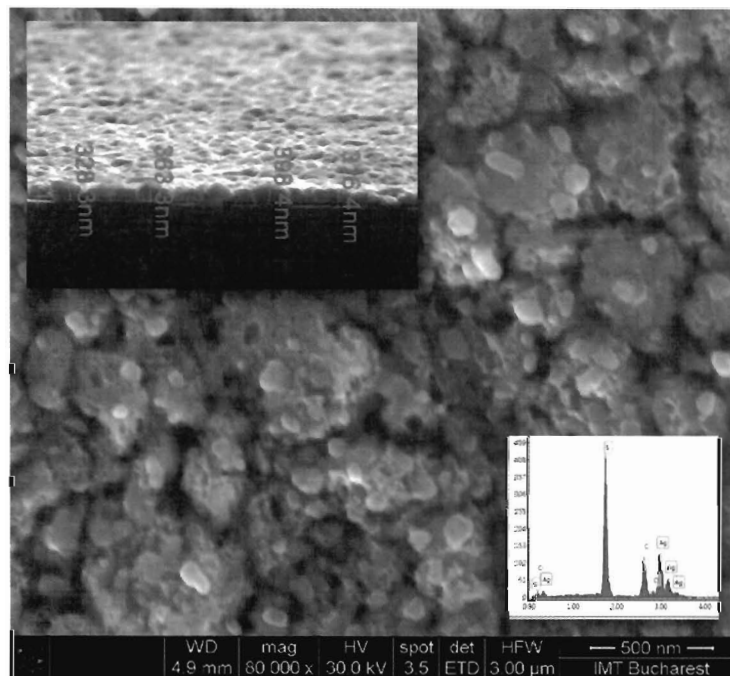


Figura 2: Micrograficul SEM și spectrul EDX pentru filmul de AgCl