

Construcción y modelado de arreglos acotados de microelectrodos por técnicas litográficas.

Director: Dr. Fernando Battaglini (DQIAQF – INQUIMAE – FCEN – UBA)

Resumen : El uso de arreglos de microelectrodos construidos por litografía óptica es de gran interés en electroanálisis y celdas de combustibles. Estas técnicas tienen la ventaja que permiten generar sistemas altamente definidos, reproducibles y a un costo accesible ya que están basados en técnicas utilizadas en la industria electrónica. Por otra parte todas esas ventajas permiten el estudio sistemático de arreglos de electrodos permitiendo la validación de modelos numéricos desarrollados por técnicas computacionales.

Objetivos específicos :

Laboratorio 6: En este plan de trabajo se propone la construcción de arreglos de microelectrodos por litografía óptica que nos permitan un control del número de electrodos, su diámetro y sus distancias. Los sistemas construidos serán caracterizados por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y técnicas electroquímicas.

Laboratorio 7: Por técnicas electroquímicas se estudiarán procesos de transferencia de masa en estos sistemas y se desarrollarán modelos numéricos que describen dichos procesos en los dispositivos generados.

Antecedentes:

Los sistemas porosos representan una interesante opción para la construcción de dispositivos con distintas aplicaciones como catálisis, separaciones y sensores, entre otros. La construcción de arreglos de microelectrodos por litografía óptica permite generar sistemas altamente definidos respecto a diámetro de los electrodos y la distancia entre ellos. Estos arreglos han representado una importante herramienta para el desarrollo de modelos que interpretan su comportamiento electroquímico, aunque aún presentan importantes desafíos.

El comportamiento de estos sistemas dependerá de distintos factores como la distancia entre electrodos, profundidad del poro generado, tiempo del experimento y coeficiente de difusión de la sonda electroquímica utilizada. Para entender su comportamiento, se necesita un marco teórico; sin embargo, una resolución analítica simple no es posible y, en cambio, varios grupos han presentado interesantes descripciones computacionales para este tipo de sistemas.

Los grupos de Compton y Amatore desarrollaron independientemente métodos de simulación bidimensional para arreglo de electrodos. Estos dos grupos sostienen que la respuesta de corriente en un experimento de voltametría se debe principalmente a tres factores: capa de difusión, el tamaño del electrodo y la distancia entre electrodos; pero las condiciones de contorno enunciadas solo lo hacen válido para el caso de solapamiento nulo de los perfiles difusionales. Las distintas relaciones entre los factores mencionados producen cuatro casos, ilustrados en la Figura 1 donde se esquematiza un arreglo de electrodos. Casos 1 y 4 pueden ser descritos por difusión plana-infinito; por lo tanto, reducido a un problema unidimensional. Caso 2 puede ser tratado como microelectrodos individuales y se resuelve como un problema bidimensional (2D); mientras que el caso 3 es

más complejo, ya que la superposición de las capas de difusión adyacentes genera una dependencia de la corriente con la velocidad de barrido, representando un caso intermedio que, de los cuatro casos, es el más difícil de tratar.

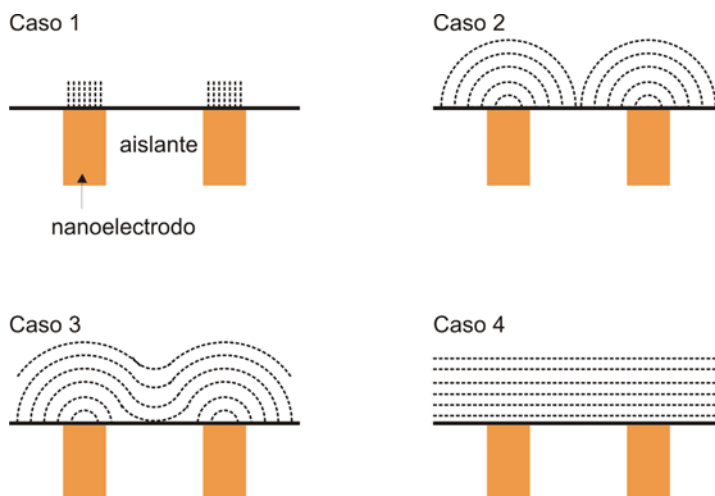


Figura 1. Posibles perfiles difusionales en un arreglo de electrodos. Las líneas punteadas representan los campos difusionales sobre la superficie.

El caso 3 (Fig. 1) representa una limitación de los modelos desarrollados por Compton y Amatore ya que dichos modelos no consideran las condiciones de bordes necesarias para analizarlos, perdiendo capacidad predictiva en el caso que el arreglo se aproxime a este caso.

Basados en nuestra experiencia en simulación de procesos electroquímicos, hemos tenido en cuenta el posible solapamiento de los campos de difusión de un electrodo con sus vecinos más cercanos y evaluar su efecto sobre la corriente máxima del sistema. Para llevar el problema a 2D transformamos el arreglo regular de electrodos en una serie de círculos concéntricos eligiendo a uno como central y rodeándolo con círculos que representan las distancias de los diferentes vecinos (Figura 2). Estos círculos mantienen la misma superficie activa que los electrodos que se encuentran a una cierta distancia. De esta manera, el problema adquiere una simetría cilíndrica que facilita su tratamiento computacional y mejorar los modelos anteriores dependientes de la distancia entre poros, tamaño, velocidad de barrido y coeficiente de difusión. Nuestro modelo ha permitido modelar distintos casos experimentales presentados en la literatura [DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00039]. Si bien, representa un importante avance en el modelado de este tipo de sistemas, el método se encuentra limitado para arreglos conteniendo un gran número de micro- o nanoelectrodos (mayor a 100). El desafío del presente plan de trabajo es la construcción de sistemas acotados y la generación de modelos numéricos sencillos que permitan disminuir los tiempos de cálculo comparado con los modelos 3D.

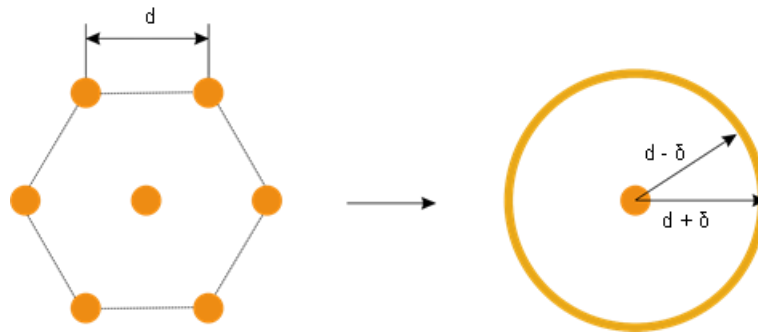


Figura 2- Esquema de la transformación de un arreglo de electrodos (electrodo central y sus primeros vecinos) a un sistema de simetría axial.