

# IMPEDANCE SPECTROSKOPY OF ELECTROCHEMICAL MICROSENSORS

**Václav Feber**

Master Degree Programme(1), FEEC BUT

E-mail: xfeber01@stud.feect.vutbr.cz

Supervised by: Jaromír Hubálek

E-mail: hubalek@feec.vutbr.cz

## ABSTRACT

The aim of this work was to observe the impedance of electrochemical microsensors by Electrochemical impedance spectroscopy. Structure and surface were modified by electrochemical deposition of the platinum. Microsensors were measured in solution of KCl and Glycine.

## 1. ÚVOD

Práce se zabývá impedančním chováním mikroelektrod a jejím kvalitativním zlepšením úpravou povrchu elektrod.

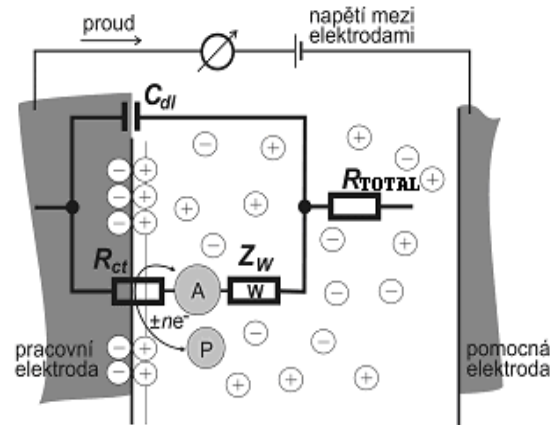
Elektroda je vyrobena sítotiskem z platinové fermežové pasty a má tvar hřebínků. Tato struktura byla modifikována galvanicky deponovanou platinou v lázni kyseliny platiničité. Nemodifikované a modifikované senzory byly měřeny v roztocích KCl. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny a srovnány pro senzory, které mají stejný povrch, ale jsou z různých částí substrátů. Další měření bylo provedeno v Glycinu. Pro tato měření bylo nutné upravit a připravit nové elektrody. Všechny výsledky měření byly pečlivě zaznamenány a vyhodnoceny, aby mohla být posouzena reprodukovatelnost měření.

## 2. ROZBOR

Elektrochemický senzor je roztok v pevné nebo kapalně fázi sloužící jako převodník neelektrické veličiny na elektrickou. Ten je tvořen na rozhraní roztoku a elektrody, pomocí něhož se měřená veličina vyhodnocuje metodou měření jednoho nebo více elektrických parametrů.

Chemický článek se chová jako sério-paralelní zapojení rezistoru a kapacitoru. Odpor a kapacita závisí na frekvenci, a na rozdíl od klasické elektrotechniky, i na složení roztoku a probíhající chemických reakcích. Důsledkem je nelinearita systému. Při vložení elektrody do elektrolytu dojde k chemickým reakcím, které způsobí nábojovou nerovnováhu. Ta je okamžitě vyrovnávána přesunem nabitých iontů k elektrodě tak dlouho, dokud se náboje nevyrovnají. V okolí elektrody vzniká dvojvrstva tvořená ionty jednoho náboje na jedné straně a opačně nabitou elektrodou na straně druhé. Tato dvojvrstva se chová jako nabitý kondenzátor o určitém potenciálu. Přechod náboje přes dvojvrstvu je zpomalován

rychlostí výměny elektronů mezi ionty a elektrodou. Tento děj má rezistivní charakter a nazývá se odpor přenosu náboje. V modelu na obr.1 je představen rezistorem  $R_{CT}$ .  $Z_W$  je Warburgova impedance a je způsobena konečnou rychlostí difúze iontů z elektrolytu k elektrodě.  $R_{TOTAL}$  představuje měřený odpor elektrolytu.  $C_{DL}$  je kapacita dvojvrstvy. [1], [2]



**Obr. 1:** Model rozhraní elektrochemického článku

## 2.1. PŘÍPRAVA SENZORŮ

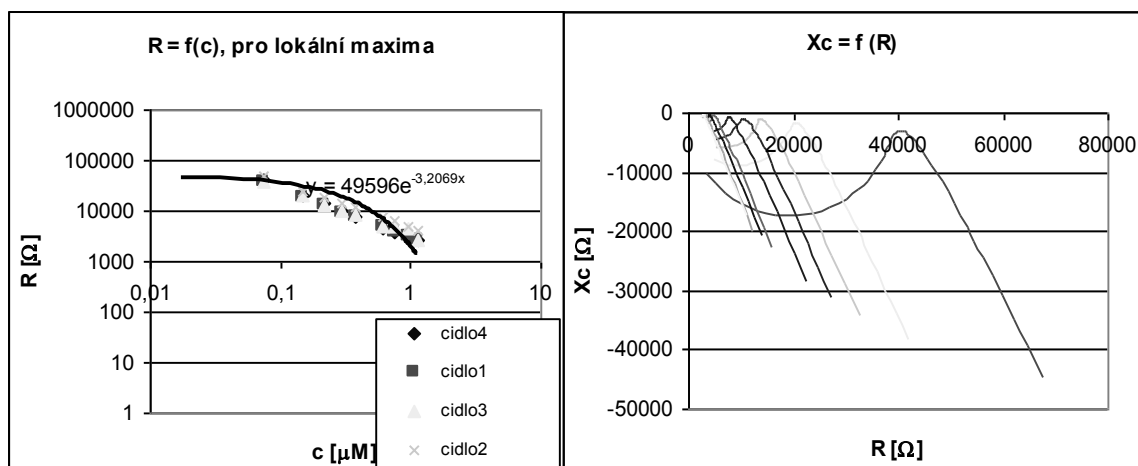
Jako senzor byla použita hřebínková elektroda, která byla zhotovena z chemicky velmi odolné platiny tlustovrstvou technologií. Senzor je vyroben na keramickém substrátu metodou tlustých vrstev. Jednotlivé vrstvy byly nanášeny na síťotiskovém poloautomatu v tomto sledu:

1. vodivá vrstva (přívody k elektrodám), Ag-Pd pasta: ESL9562G
2. elektrody, Pt pasta: ESL5545
3. dvojitá krycí vrstva, dielektrická pasta: ESL4901

Ve stejném sledu byly jednotlivé vrstvy postupně zasušovány a vypalovány. Nakonec byl keramický substrát nařezán laserovou řezačkou na jednotlivá čidla.

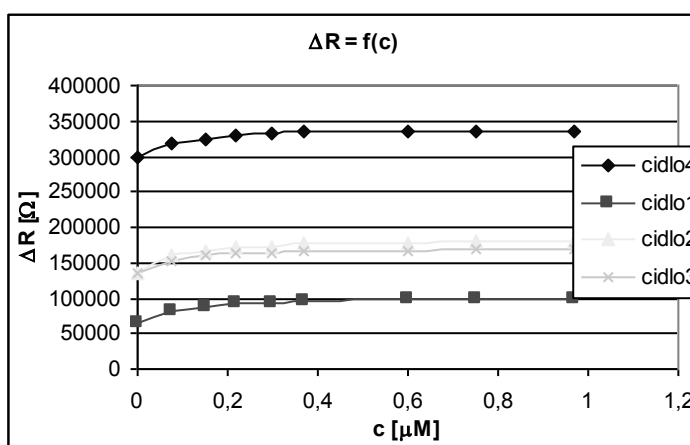
## 2.2. MĚŘENÍ IMPEDANČNÍCH CHARAKTERISTIK

Měření byla prováděna v demineralizované (dále pouze DEMI) vodě do které byl pipetou postupně přidáván 100  $\mu\text{M}$  roztok KCl tak, aby se dosáhlo koncentrací od 0 do 1,12  $\mu\text{M}$ . Během měření byl roztok udržován na teplotě  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Měření byla opakována postupně pro různá čidla. Tato čidla pocházela z různých částí keramické desky, tak aby byla ověřena stejnorodost vyrobených čidel. Naměřenou impedanční charakteristiku pro první čidlo je možné vidět na obr. 2b. Pro zpracovávání naměřených hodnot je výhodné uvažovat pouze naměřené hodnoty odporu  $R$ , frekvence  $f$  a koncentrace  $c$  pro minimální kapacitní reaktanci  $X_c$ . V grafu jí odpovídají lokální maxima. Tyto byly vyneseny pro různá čidla a proloženy regresní křivkou. V grafu na obr. 2a lze vidět závislost odporu na změně koncentrace. Nejdůležitější je ale graf na obr. 3, který srovnává změnu odporu čidla s koncentrací a lze podle něj snadno srovnat chování jednotlivých čidel.



**Obr. 2:** Grafy závislosti: a - odporu na koncentraci, b - kapacitní reaktance na odporu.

Následně byla provedena měření v glycinu. Tato měření měla obdobný postup, ale vyžadovala připravit nové typy čidel. Předcházející čidla byla pro měření příliš citlivá, proto byla zmenšena celková plocha čidla z původních 17 mm<sup>2</sup> na 3,4 mm<sup>2</sup>. Toto si vyžádalo úpravu v síťotiskové masce. Naměřené výsledky potvrdily stejné předpoklady jako u roztoku KCl, ale stabilita odezvy byla velmi špatná.



**Obr. 3:** Grafická závislost změny odporu na koncentraci.

### 3. ZÁVĚR

Byly připraveny mikrosenzory s hřebínkovými elektrodami pro měření impedance rozhraní elektroda-roztok. Elektrody byly dále modifikovány a optimalizovány podle naměřených výsledků v připravených roztocích KCl a glycinu. Provedená měření byla vyhodnocena z hlediska reprodukovatelnosti měření. Struktura povrchu byla vyhodnocena opticky pomocí konfokálního mikroskopu a posouzena jeho kvalita.

### 4. PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 0021630503 MIKROSYN.

### 5. LITERATURA

- [1] Hubálek J. , Adámek M. : Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy, VUT, 2002.
- [2] Douglas B. : Biosensors – Fundamentals a application, Oxford University press, 1987.