

Desarrollo y caracterización de electrodos de referencia embebidos de MnO₂ fabricados por tecnología de película gruesa

O. Milano¹, H. Pérez², L. Berardo², C. Moina², L. Fraigi¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Telecomunicaciones, Electrónica e Informática

Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Buenos Aires, Argentina

² Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Superficiales

Instituto Nacional de Tecnología Industrial – Buenos Aires, Argentina

omar@inti.gob.ar

Abstract— Se ha diseñado, fabricado y caracterizado un prototipo de electrodo de referencia de MnO₂ para análisis de corrosión en estructuras de hormigón armado con tecnologías Thick Film y LTCC. Se presenta la elaboración de la pasta de película gruesa de MnO₂ y la caracterización del Electrodo de Referencia obtenido.

Index Terms— Electrodo de Referencia, MnO₂, Thick Film, LTCC.

I. INTRODUCCIÓN

Aunque se han desarrollado varias técnicas de control de la corrosión del acero en estructuras de hormigón reforzado, el uso de sensores electroquímicos embebidos en las estructuras parece ser la más prometedora, ya que permite la continua adquisición de datos a distancia, incluso desde lugares de difícil acceso, tales como muelles, represas, torres y puentes. Sin embargo, el desarrollo de electrodos de referencia embebidos (ERE) para la supervisión a largo plazo de estructuras de hormigón ha sido una tarea difícil.

Un ERE ideal debe cumplir una serie de requisitos: debe ser compacto y robusto, resistente a los cambios físicos y químicos del entorno (hormigón), capaz de mantener un potencial constante a lo largo del tiempo, ser rentable y factible de ser fabricado por algún proceso industrial.

Se han desarrollado y estudiado varios electrodos de referencia y pseudo-referencia: grafito, Pt, Ti/RuOx (MMO), Ti/TiO₂ y MnO₂. En particular, el MnO₂ es interesante porque puede comportarse como una verdadera referencia en un medio alcalino como es el hormigón [1]. Sin embargo los ERE de MnO₂ desarrollados hasta el momento son voluminosos, costosos y difíciles de fabricar a escala industrial.

En esta trabajo presentamos la formulación de pastas de película gruesa y el desarrollo de un nuevo tipo de ERE de MnO₂, fabricado con tecnología de película gruesa (Thick Film Technology - TFT) y cerámicas de baja temperatura de sinterizado (Low Temperature Co-fired Ceramics – LTCC).

II. FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Formulación de pastas de película gruesa

Una pasta de película gruesa contiene básicamente tres constituyentes [2]: el vehículo orgánicos, el cual le da a la pasta la viscosidad necesaria para una adecuada impresión; el elemento de unión (frita de vidrio), encargado de mantener unidas las partículas del material activo y adherir la película al sustrato; y el elemento activo que en nuestro caso es el MnO₂.

Para la elaboración de la pasta se utilizó polvo de MnO₂ de laboratorio Analyticals Carlo ERBA. El MnO₂ estaba formado por una mezcla de cristales aciculares y poliédricos con dimensiones características en el orden de los 20 nm, como puede observarse en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión TEM (Fig. 1).

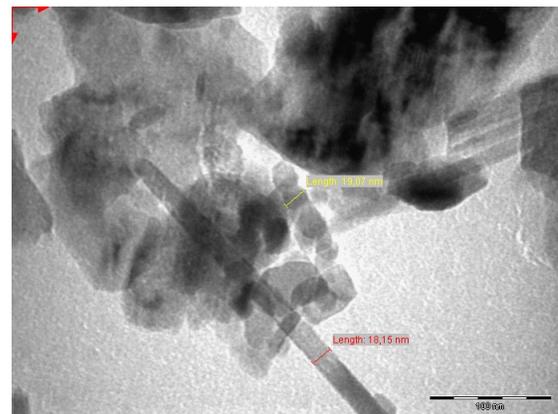


Fig. 1. Micrografía de polvo de MnO₂

Se emplearon fritas de vidrio especialmente formuladas y producidas por el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR).

Se comenzó la formulación con las proporciones típicas de una pasta resistiva: frita de vidrio 40%, vehículo 35% y material activo 25%. Las proporciones finales se fijaron teniendo en cuenta la diferencia de tamaño entre las partículas del vidrio y el MnO₂, lográndose finalmente un equilibrio entre la resistencia final de la película (400KΩ) y la adherencia al sustrato.

Diseño y fabricación del ERE

El electrodo de referencia debe estar recubierto de un material alcalino (membrana cementicia) que favorezca el intercambio iónico con el electrodo de trabajo. Es por esta razón que el electrodo debe encontrarse en una estructura que contenga una cavidad donde mantener este material hasta su curado. Para ello se diseñó una estructura 3D, utilizando la tecnología de LTCC [3], de acuerdo al esquemático de la Fig. 2.

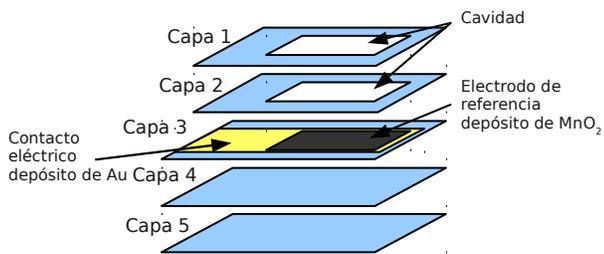


Fig. 2. Esquemático del ERE de MnO_2

Las capas 1 y 2 están mecanizadas para generar la cavidad necesaria para contener el material alcalino. Obsérvese también que son más cortas para dejar libre el contacto de Au de la capa 3. Sobre la capa 3 se encuentra el contacto eléctrico del electrodo de referencia, y por sobre él, el depósito de la pasta de MnO_2 . Las capas 4 y 5 se utilizan para dar espesor y rigidez al dispositivo.

El diseño se realizó mediante un software tipo CAD, escalando sus dimensiones debido al "shrinkage" (reducción dimensional) que sufre el LTCC en el proceso de sinterizado, y considerando el diámetro de la fresa utilizada en el mecanizado.

Se prensaron 2 láminas de LTCC formando un bloque "A" (capas 1 y 2), y 3 láminas formando otro bloque "B" (capas 3, 4 y 5). Ambos bloques se prensaron a 30 bar con $90^\circ C$ de temperatura. La Fig. 3 muestra una fotografía del bloque "A" con la cavidad mecanizada por el CNC.

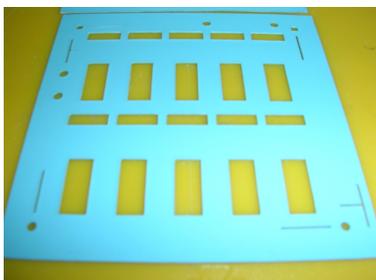


Fig. 3. Capas 1 y 2 mecanizadas (bloque "A")

En la Fig. 4 se muestra el diseño transferido a las máscaras serigráficas utilizadas para la impresión del contacto de oro y el ERE de MnO_2 .

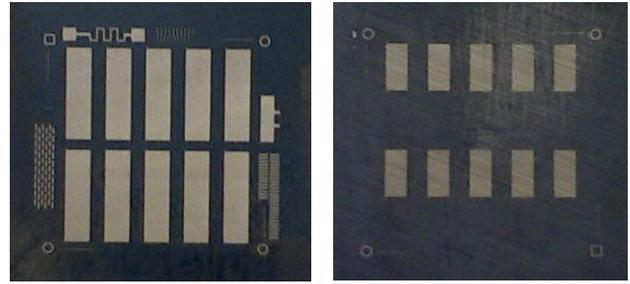


Fig. 4. Máscaras de serigrafía – Contacto de Au y electrodo de referencia

Sobre el bloque "B" se depositó por serigrafía una pasta comercial de oro (Dupont 5742, $5m\Omega/sq$). Se secó a $120^\circ C$ en un horno de secado durante 10 minutos. Se apilaron, alinearon y prensaron ambos bloques a 30 bar con una temperatura de $90^\circ C$. El proceso de sinterizado se realizó con un perfil típico de temperatura para LTCC en un horno por convección.

La pasta de MnO_2 se depositó con una espátula dentro de la cavidad obtenida en el sustrato. Se secó a $120^\circ C$ durante 20' y sinterizó por 30' a $450^\circ C$. En la Fig. 5 se observa el dispositivo terminado.

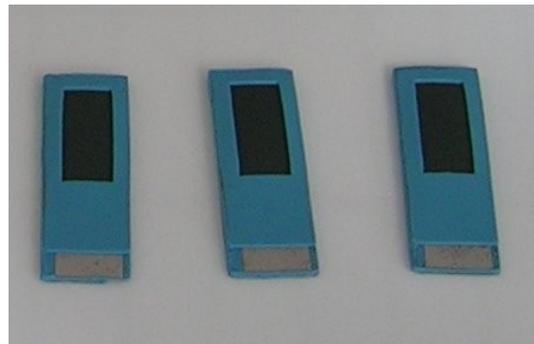


Fig. 5. Electrodo de referencia terminado

III. CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

Se caracterizaron electrodos con y sin membrana cementicia. Las mediciones electroquímicas se hicieron con un potenciostato marca Gamry, modelo Reference 600.

Durante la caracterización se usó como electrolito una solución saturada de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$, simulando las condiciones de alcalinidad en los poros de morteros de cemento [4]. Se midió la estabilidad en el tiempo del potencial de los ERE's de MnO_2 desarrollados, con respecto al potencial de un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). En la Fig. 6 se observa un gráfico que muestra la estabilidad obtenida.

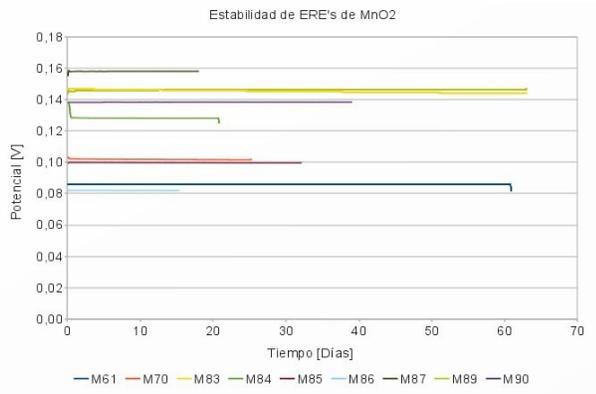
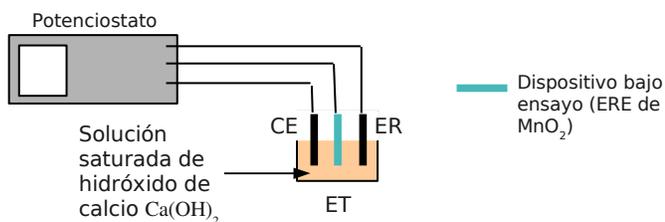


Fig. 6. Gráfico de estabilidad de los ERE's

Los potenciales medidos presentaron una dispersión de aproximadamente 80mV (80mV a 160mV respecto del Ag/AgCl) con una estabilidad en el tiempo inferior a 3 mV.

En el siguiente esquemático se presenta el sistema utilizado para la caracterización eléctrica:



Se estudió la respuesta voltamétrica de los electrodos con el fin de caracterizar los procesos redox. Las primeras voltametrías se llevaron a cabo con el electrodo de MnO_2 sumergido en la solución de hidróxido de calcio saturada, en un rango amplio de potenciales (desde el potencial de evolución de oxígeno hasta el de evolución de hidrógeno) y de velocidades de barrido a fin de detectar todos los procesos de oxidación-reducción que se llevan a cabo en el dióxido de manganeso.

En la Fig. 7 se muestra el perfil estable de los electrodos descubiertos a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

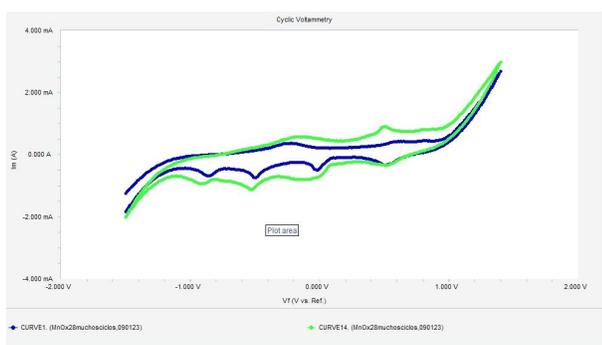


Fig. 7. Electrodo MnO_2 descubierto. $v=100\text{ mV/s}$, 1º ciclo y ciclo 14 estabilizado

Se efectuaron cortes con diferentes límites anódicos y catódicos, tomando un rango de potenciales que incluya el potencial de reposo estable en el tiempo.

En la Fig. 8 se muestra el voltagrama estabilizado en el tiempo con pico de oxidación y el correspondiente de reducción en el entorno del potencial de reposo.

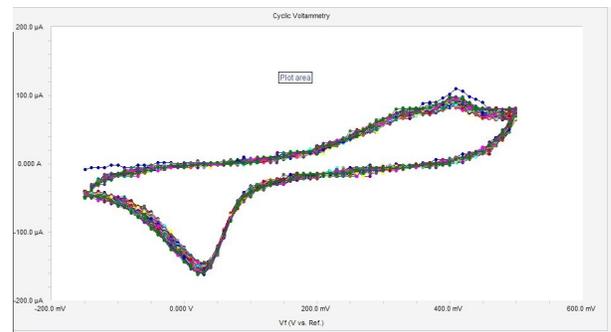


Fig. 8. Electrodo MnO_2 descubierto (sin cementicia), $v=100\text{ mV/s}$

La Fig. 9 muestra el voltagrama de los electrodos de óxido cubiertos con una película de pasta de cemento a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La estabilización en el tiempo mostró un corrimiento (o aparición de un nuevo pico correspondiente a otra reacción) del potencial de pico de oxidación.

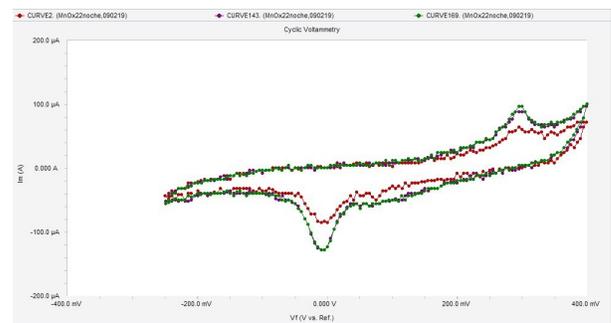


Fig. 9. Electrodo MnO_2 con membrana cementicia. $v=10\text{ mV/s}$

IV. CONCLUSIONES

Se formuló una pasta de película gruesa de MnO_2 compatible con sustratos de LTCC post-sinterizado, para la fabricación de electrodos de referencia embebidos.

Se fabricó y caracterizó un electrodo de referencia de dióxido de manganeso, con tecnología de LTCC, para ser utilizado en estructuras de hormigón, como monitoreo del deterioro de la misma debido a la corrosión.

De las mediciones voltamperométricas se puede concluir que al cubrir el electrodo con una membrana cementicia la velocidad de los procesos dinámicos disminuye. Asimismo observamos que hay un corrimiento (o aparición de un nuevo pico correspondiente a otra reacción) del potencial de pico de oxidación.

Los potenciales de equilibrio mostraron una moderada dispersión entre distintos electrodos. Por otra parte, los electrodos mostraron una excelente estabilidad del potencial en el tiempo, con una variación inferior a los 3 mV en el período de tiempo estudiado.

REFERENCIAS

- [1] Lu, S., Ba, H.-J., Yang, Y.-Z.; "MnO₂ reference electrode for monitoring corrosion in concrete structures"; Wuhan Ligong Daxue Xuebao/Journal Wuhan University of Technology; 2009, 31 (2), pp. 42-45.
- [2] M. Prudenziati, "Pastes, inks and slurries", Thick Film Sensors, M. Prudenziati (ed.), 1994, pp113-124.
- [3] M. R.Gongora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna and J. J. Santiago-Aviles; "Overview of Low Temperature Co-Fired Ceramics Tape Technology for Meso-System Technology"; Sensors & Actuators A, Physical;v. 89, 2001, pp. 222 – 241.
- [4] Muralidharan, S., Saraswathy, V., Thangavel, K., Palaniswamy, N.; "Electrochemical studies on the performance characteristics of alkaline solid embeddable sensor for concrete environments"; Sensor and Actuators, B: Chemical; 2008, 130 (2), pp. 864-870.