

OTIMIZAÇÃO DE CONEXÕES ELÉTRICAS EM ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D

Ivan Verlangieri^{1*}, Thawan G. Oliveira¹, Fernando S. Lopes¹, Ivano G. R. Gutz¹, Lucio Angnes¹, Claudimir L. do Lago¹

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

ivanverlangieri@usp.br

Resumo: Embora a resistência elétrica de conectores metal-metal possa geralmente ser desconsiderada devido à sua baixa resistência de contato, isso não é o caso quando materiais semicondutores, polímeros condutores ou compósitos são empregados em sensores eletroquímicos. Este estudo se concentra no comportamento elétrico de trilhas de polímero condutor impressas em 3D e conexões com metais, visando melhorar e compreender suas limitações. O PLA com negro de fumo (CB-PLA) foi escolhido por suas propriedades elétricas favoráveis. Os resultados mostram que as trilhas impressas apresentam resistividade mais alta (17 Ωcm) que o filamento bruto (6 Ωcm). A resistência de contato elétrica (ECR) encontrada entre metais niquelados e CB-PLA foi consideravelmente alta, na ordem de 10^2 a $10^3 \Omega$. As descobertas indicam que, embora os sensores de polímero condutor impressos em 3D mostrem promessa, a consideração cuidadosa do ECR e dos efeitos térmicos é crucial para um desempenho confiável.

Palavras-chave: sensores eletroquímicos, impressão 3D, resistência de contato elétrica

Optimizing electrical connections in 3D printed electrodes

Abstract: While the electrical resistance of metal-to-metal connectors can usually be disregarded due to their low contact resistance, this is not the case when semiconductor materials, conductive polymers, or composites are employed in electrochemical sensors. This study focuses on the electrical behavior of 3D-printed conductive polymer tracks and connections to metals, aiming to improve and understand their limitations. Carbon black PLA (CB-PLA) was chosen for its favorable electrical properties. Results show that the printed tracks exhibit higher resistivity (17 Ωcm) than the raw filament (6 Ωcm). The electrical contact resistance (ECR) found between nickel-plated metals and CB-PLA was considerably high, in the order of 10^2 to $10^3 \Omega$. The findings indicate that while 3D-printed conductive polymer sensors show promise, careful consideration of ECR and thermal effects is crucial for reliable performance.

Keywords: electrochemical sensors, 3D printing, electrical contact resistance

Introdução

Sensores eletroquímicos, como os voltamétricos e amperométricos, podem ser vistos como três seções principais: a superfície eletroativa, responsável pelo comportamento sensorial desejado; um substrato do eletrodo, cuja superfície é eletroativa ou serve como suporte para a deposição de diferentes materiais ou modificações para alcançar a seletividade e sensibilidade desejadas; e as conexões e trilhas elétricas que ligam ao potenciostato ou outro circuito eletrônico, ao qual os eletrodos de referência e eletrodos auxiliares são conectados separadamente.

A condução da corrente elétrica até e a partir do eletrodo é feita por uma combinação de fios, cabos, trilhas de placas de circuito impresso e outros materiais condutores, referidos coletivamente como "trilha". Normalmente, essas trilhas são feitas de fios e conectores de metais como cobre ou cobre niquelado, conectores banhados a ouro e solda de estanho-chumbo, com resistência muito baixa ($\ll 1 \Omega$). Além disso, quando superfícies condutoras diferentes entram em contato, surge uma resistência adicional chamada resistência de contato elétrico (ECR).

A ECR refere-se à resistência encontrada quando a corrente flui entre duas superfícies condutoras em contato, influenciada por fatores como área de contato, rugosidade, camadas de óxido e umidade. A ECR entre dois segmentos metálicos conectados por solda, crimpagem ou simples pressão é baixa. Assim, o potencial de queda de tensão ôhmica (queda de potencial iR) sobre essa trilha é pequeno e geralmente desprezível para fins práticos, assumindo-se que o potencial no substrato do eletrodo seja o mesmo que no potenciostato. No entanto, o mesmo não se aplica quando materiais semicondutores, polímeros condutores ou compósitos são usados nas trilhas, conectores ou no substrato do eletrodo.

Nos últimos anos, os processos de impressão 3D – especialmente a modelagem por fusão e deposição (FDM) – de materiais puros e compósitos abriram novas possibilidades para a produção de sensores e dispositivos analíticos.¹⁻⁴ Nesse contexto, diversos grupos propuseram o uso de polímeros condutivos para criar tanto o substrato do eletrodo quanto sua fiação e conexões.^{5, 6} Embora reconheçam a importância da resistência elétrica desses novos materiais, os estudos geralmente focam na investigação dos dispositivos como sensores eletroquímicos.

Este estudo muda o foco das possibilidades e do comportamento da superfície eletroativa para as trilhas e conexões, envolvendo materiais impressos em 3D na construção dos dispositivos, visando a uma compreensão mais profunda do comportamento de um polímero condutivo típico.

Experimental

Um corpo de prova foi projetado e construído:

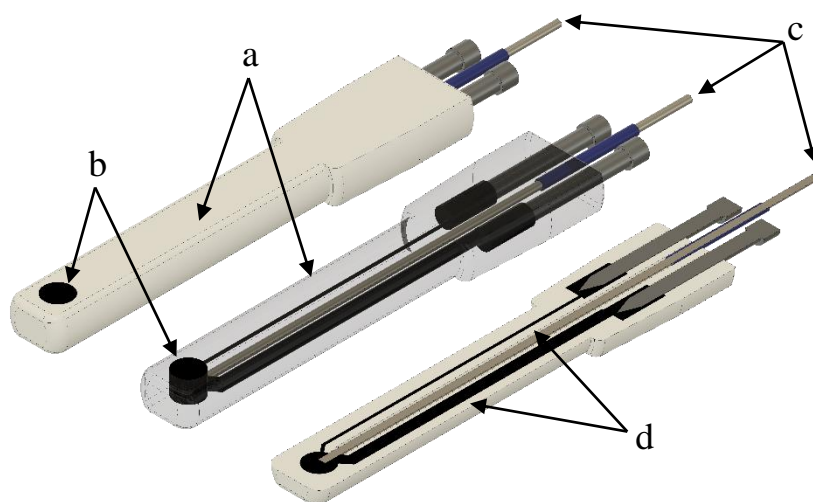


Figura 1. Dispositivo eletroquímico totalmente impresso por FDM (com exceção dos contatos metálicos), em visão completa e em corte transversal: um corpo de PLA não condutivo (a) contendo uma superfície eletroativa de PLA-CB (b) sendo conectada diretamente por uma corda de guitarra (c). Duas trilhas de PLA-CB, uma com diâmetro de 2 mm e outra de 0,5 mm, se apresentam como conexão alternativa (d).

Para os testes foram criadas três conexões diferentes para o mesmo eletrodo: duas com CB-PLA de diâmetros de 0,5 mm e 2,0 mm, terminando a trilha com um furo no diâmetro adequado para a inserção de um terminal metálico, e uma com um condutor inteiramente metálico e ferromagnético

(corda de guitarra). A conexão de 0,5 mm tem alta resistência (44 k Ω), enquanto a de 2,0 mm tem menor resistência (2,7 k Ω). A corda de guitarra apresenta resistência inferior a 1 Ω . Todas as conexões CB-PLA/metal contribuem com uma ECR adicional de cerca de 102 Ω . Assim, é possível avaliar o comportamento do eletrodo – cuja resistência é de cerca de 10 Ω – usando conexões com resistências variando em três ordens de magnitude: 10² Ω (corda), 10³ Ω (2,0 mm) e 10⁴ Ω (0,5 mm). Experimentos de voltametria cíclica (CV) de uma solução 0,6 mmol L⁻¹ de [Ru(NH₃)₆]³⁺ em KCl 0,1 mol L⁻¹ foram inicialmente realizados na faixa entre -0,5 e 0,3 V.

Uma solução inovadora para a conexão metal/semicondutor foi desenvolvida, chamada Contato por Polímero Soldado (WPC). O contato contendo um prego ferromagnético é inserido na bobina de um indutor elétrico (ZVS) que aquece apenas o prego. O filamento então funde uniformemente ao redor deste, melhorando o contato e permitindo conexões reproduzíveis e confiáveis. A Figura 1 demonstra a implementação do WPC em um eletrodo impresso em 3D para avaliar a resistência de suas trilhas e contatos. Após testes, pregos de aço niquelado mostraram-se uma opção robusta e resistente à corrosão. O perfil de entrega de potência do circuito indutor também foi caracterizado (Figura 2), o que possibilitou um melhor posicionamento durante a manufatura dos contatos.

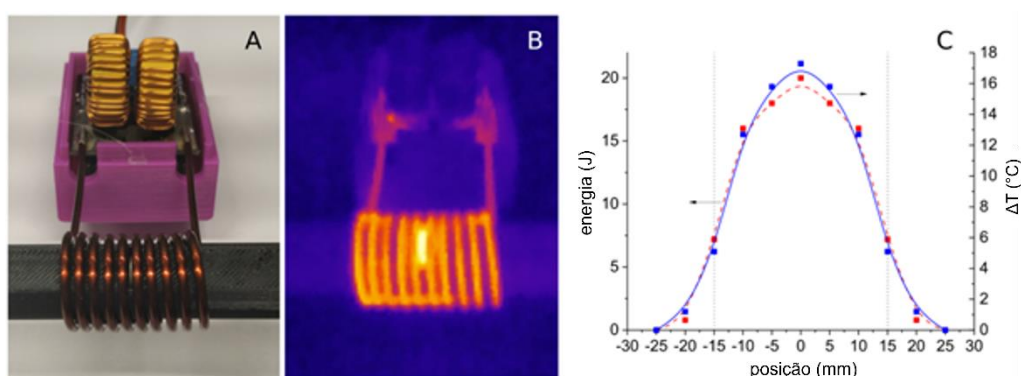


Figura 2. Aquecimento por indução usando um módulo ZVS (A). Quando 8 V são aplicados ao módulo, a bobina transfere energia a uma arruela de aço de 10 mm inserida em um suporte de PLA (B); o que resulta em aumento de temperatura, dependendo da posição da arruela ao longo do eixo da bobina (C). A posição 0 mm está no centro da bobina que se estende até ± 15 mm (linhas pontilhadas verticais em (C)). A energia – e, conseqüentemente, a temperatura – no centro é aproximadamente três vezes maior do que nas extremidades da bobina. No entanto, algum aquecimento sempre ocorre em partes ferromagnéticas, mesmo a alguns milímetros de distância da bobina.

Resultados e Discussão

Quando estes dispositivos são integrados a um circuito real, a ECR torna-se relevante. Embora a resistência entre metais seja muito baixa ($< 10^{-2}$ Ω) e possa ser desprezada com correntes baixas, o contato entre um polímero condutor e metal tende a ser mais resistivo.^{7,8} Uma forma simples de usar eletrodos impressos em 3D é aplicar pressão para criar o contato entre o polímero e as partes metálicas como parafusos ou presilhas. Contudo, esse contato pode ser instável, gerando variações na ECR e aumentando o nível de ruído ou a irreprodutibilidade.

Para avaliar esse comportamento, um disco impresso em 3D com 5 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foi pressionado a 400 kPa entre fitas de aço niquelado:

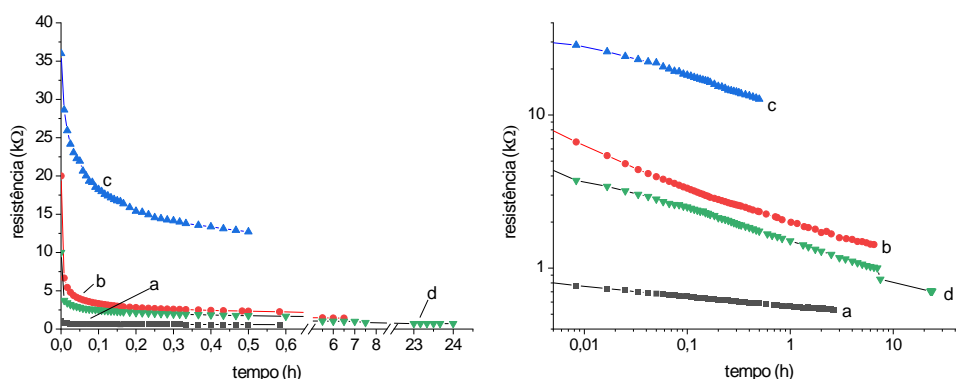


Figura 3. Resistência ao longo do tempo de um disco impresso em 3D com diâmetro de 5 mm e espessura de 4 mm, pressionado a 400 kPa entre duas fitas de aço niquelado. A resistência inicial do conjunto foi de 1 k Ω (a) e, embora parecesse estável, o gráfico logarítmico mostra uma diminuição contínua ao longo das horas. Após lixar as superfícies do disco com lixa grão 500, a resistência subiu para 20 k Ω e, novamente, diminuiu com o tempo (b). Após 6,5 horas, o experimento foi interrompido e o disco descansou por 5 minutos. Ao restabelecer o contato, a resistência voltou a níveis altos (c) – ainda mais altos que no início do experimento (b) – e uma nova diminuição foi observada. O disco foi retirado novamente e desta vez aquecido em uma superfície de vidro a 100°C por 1 minuto de cada lado. Isso resultou em uma redução significativa na ECR, mas a tendência de queda persistiu (d). Durante os experimentos, acomodações mecânicas, como a observada em torno de 7 horas, podem alterar a resistência do conjunto. Ainda assim, a resistência continuou a diminuir após 24 horas de experimento.

Quedas ôhmicas, geralmente desprezíveis, tornam-se relevantes quando materiais com grande resistência como o PLA-CB são utilizados. Foram desenvolvidos parâmetros para compensação matemática da resistência:

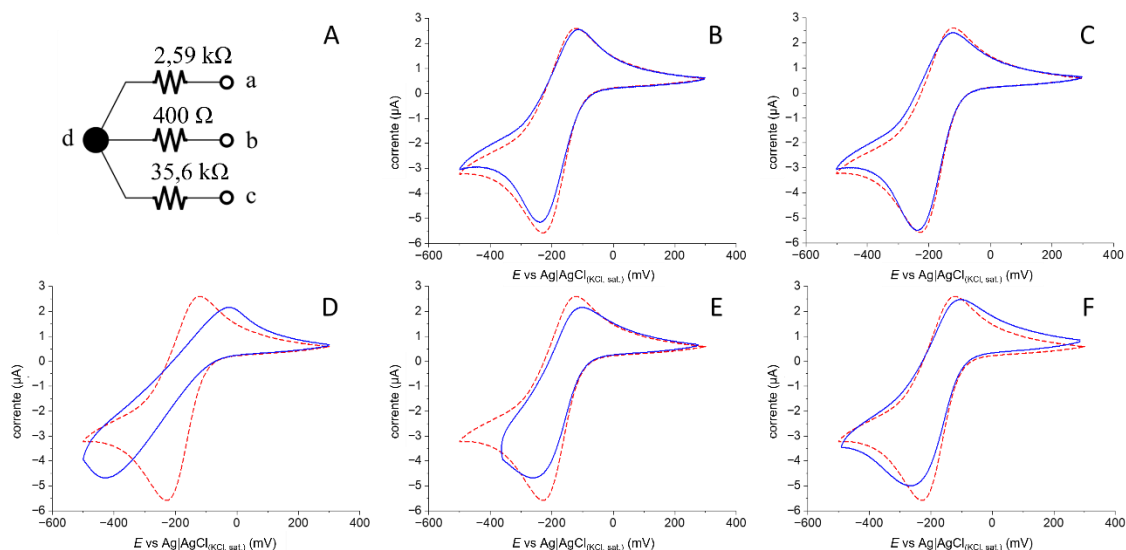


Figura 4. Voltametrias cíclicas de uma solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0,6 mmol L⁻¹ em eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ foram realizadas usando o mesmo eletrodo (d) (representado na figura 1), e suas três diferentes trilhas. As resistências no circuito equivalente foram determinadas experimentalmente (A) e usadas para corrigir os voltamogramas. O voltamograma com a conexão de corda de guitarra (b) foi usado como referência (B a F). CVs deformadas foram obtidas com a trilha de 2,0 mm (a) (B) e, mais acentuadamente, com a de 0,5 mm (c) (D), de maior resistência. A correção ponto a ponto do valor de queda ôhmica aproximou os picos ao CV de referência (E). Antecipando a queda de tensão com base nas correntes nos potenciais de comutação, a deformação foi minimizada para as trilhas mais resistivas (C e F).

O comportamento característico de um sensor é determinado por sua superfície eletroativa. Seu substrato, juntamente com qualquer cabeamento ou conexões, não afeta esse perfil. No entanto, dependendo da magnitude da corrente que passa pelo circuito, pode ocorrer uma queda de tensão significativa devido à queda de potencial iR e, conseqüentemente, a superfície eletroativa experimentará um offset de potencial. Portanto, o processo eletroquímico que ocorre corresponderá à diferença de potencial real na interface eletrodo/eletrólito, em vez da aplicada pelo instrumento, que assume que o eletrodo de trabalho está estabilizado em zero volts.

Esse comportamento pode ser claramente explicado pelos experimentos mostrados na Figura 4. O mesmo eletrodo, quando conectado pela trilha de 0,5 mm, exibe uma forma que parece completamente diferente em comparação ao uso da corda de guitarra (D). No entanto, quando o offset de potencial é subtraído do valor de potencial aplicado, os potenciais de pico alinham-se de forma próxima aos valores esperados (E).

Conclusões

Enquanto a resistência nas trilhas pode contribuir significativamente para a resistência total, foi mostrado que a resistência de contato elétrica (ECR) entre polímero e metal pode ser o fator mais relevante que afeta a estabilidade, reprodutibilidade e ruído nas medições. Nesse contexto, a utilização de WPC é uma estratégia atrativa, pois aumenta a estabilidade, reduz a ECR e é fácil de implementar. A resistência do filamento condutor pode se tornar um fator crucial no uso de eletrodos de trabalho impressos em 3D e na interpretação de resultados voltamétricos. No entanto, demonstramos que o perfil eletroquímico é independente desta resistência nas conexões elétricas.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP (2017/13137-5) e as bolsas concedidas pelo CNPq (307259/2021-8, 180838/2024-5, 308996/2023-2 e 141495/2023-5) e pela FAPESP (2018/13960-6).

Referências

1. Veloso, W. B. et al.; *Electrochim. Acta* **2023**, 449, 142166.
2. Jeon, J. G. et al.; *Sensors* **2021**, 21 (5), 1560.
3. Zheng, Y. L. et al.; *Materials* **2021**, 14 (14).
4. Pradela, L. A. et al.; *Anal. Chem.* **2023**, 95 (28), 10634-10643.
5. Veloso, W. B. et al.; *Anal. Chem.* **2024**.
6. Stefano, J. S. et al.; *Anal. Chem.* **2022**, 94 (17), 6417-6429.
7. Daniel, F. et al.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2018**, 99 (5-8), 1215-1224.
8. Lange, U. et al.; *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622 (2), 246-251.