

920D Сканирующий электрохимический микроскоп

Описание прибора

Сканирующий электрохимический микроскоп (SECM) был представлен в 1989¹ году. Обнаруживая реакции, происходящие на небольшом электроде (наконечнике) при сканировании в непосредственной близости от поверхности, **SECM может быть использован для получения изображений химической реактивности поверхностей и количественных измерений скоростей реакций. В настоящее время многочисленные исследования с помощью SECM были проведены в ряде лабораторий по всему миру, и прибор использовался для широкого спектра применений, включая исследования коррозии, биологических систем (например, ферментов, кожи, листьев), мембран и интерфейсов жидкость/жидкость**^{2,3}. Также сообщалось об улавливании и электрохимическом обнаружении одиночных молекул с помощью SECM.

Сканирующий электрохимический микроскоп CH920D состоит из цифрового функционального генератора, бипотенциостата, схемы сбора данных высокого разрешения, трехмерного нанопозиционера и держателя образца и ячейки. Схемы для SECM и держателя образца/ячейки приведены ниже. Трехмерный нанопозиционер имеет пространственное разрешение до нанометров, но он допускает максимальное расстояние перемещения в 50 миллиметров. Диапазон регулирования потенциала бипотенциостата составляет ± 10 В, а диапазон тока - ± 250 мА. Прибор способен измерять ток вплоть до субпикоампер.

В дополнение к изображению SECM, доступны другие режимы работы для использования сканирующего зонда: кривая сканирования зонда, кривая приближения зонда, поверхностный опрос SECM и кондиционирование поверхности. Режим кривой сканирования зонда позволяет зонду двигаться в направлении X, Y или Z, в то время как потенциалы зонда и подложки контролируются и измеряются токи. Зонд может быть остановлен, когда ток достигнет заданного уровня. Это особенно полезно для поиска объекта на поверхности и определения кривых приближения. Режим кривой приближения позволяет зонду приблизиться к поверхности подложки, что также очень полезно для различения поверхностного процесса с помощью ПИД-управления. Размер шага автоматически регулируется, чтобы обеспечить быстрый подход к поверхности, не позволяя зонду касаться поверхности. Кондиционирование поверхности позволяет пользователю редактировать шаблон для поверхностного кондиционирования, управляя наконечником при двух различных потенциалах и длительностях. Для визуализации SECM и кривой сканирования зонда доступны режимы постоянной высоты, постоянного тока, потенциометрический и импедансный.

920D может сделать все, что может сделать [760E](#) и даже больше. 920d предназначен для сканирующей электрохимической микроскопии, но многие обычные электрохимические методы также были интегрированы для удобства, такие как CV, LSV, CA, CC, DPV, NPV, SWV, ACV, SHACV, FTACV, i-t, DPA, DDPA, TPA, SSF, STEP, IMP, IMPE, IMPT и CP. Когда прибор используется в качестве бипотенциостата, второй канал может управляться при независимом постоянном потенциале, сканировать или шагать при том же потенциале, что и первый канал, или сканировать с постоянной разностью потенциалов с первым каналом. Второй канал работает с CV, LSV, CA, DPV, NPV, DNPV, SWV и i-t.

920D SECM-это последнее обновление в серии 900 SECM. 920D использует позиционер с шаговым двигателем в сочетании с 3-х мерным пьезопозиционером замкнутого контура. Позиционер с шаговым двигателем имеет разрешение 8 нанометров с расстоянием перемещения 50 мм. Замкнутый контур пьезоуправления позволяет улучшить линейность и уменьшить гистерезис пьезоустройств. Улучшения включают очень стабильное и точное управление потенциалом и током, а также двухканальный сбор данных на высокой скорости (1 МГц с 16-битным разрешением).

1. A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, *Anal. Chem.* **61**, 132 (1989); U.S. Patent No. 5,202,004 (April 13, 1993).
2. A. J. Bard, F.-R. Fan, M. V. Mirkin, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, 1994, Vol. 18, pp 243-373.
3. A. J. Bard and M. V. Mirkin, Eds. *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, 2001.

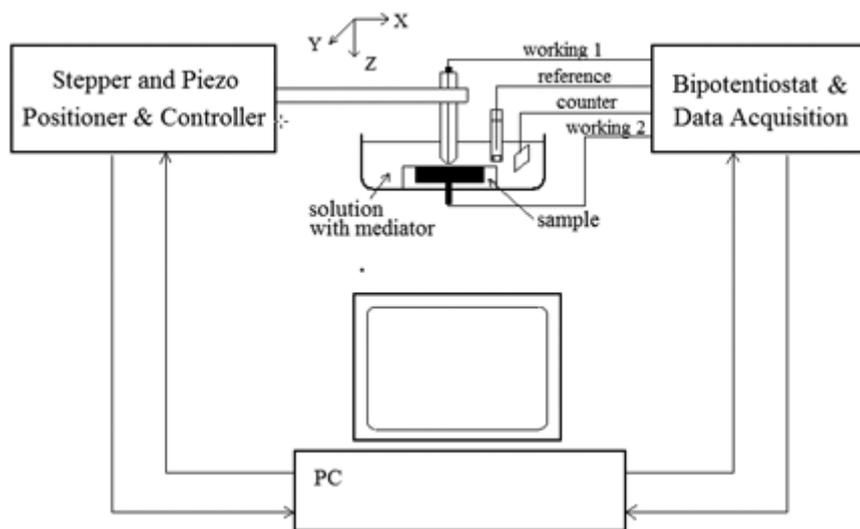
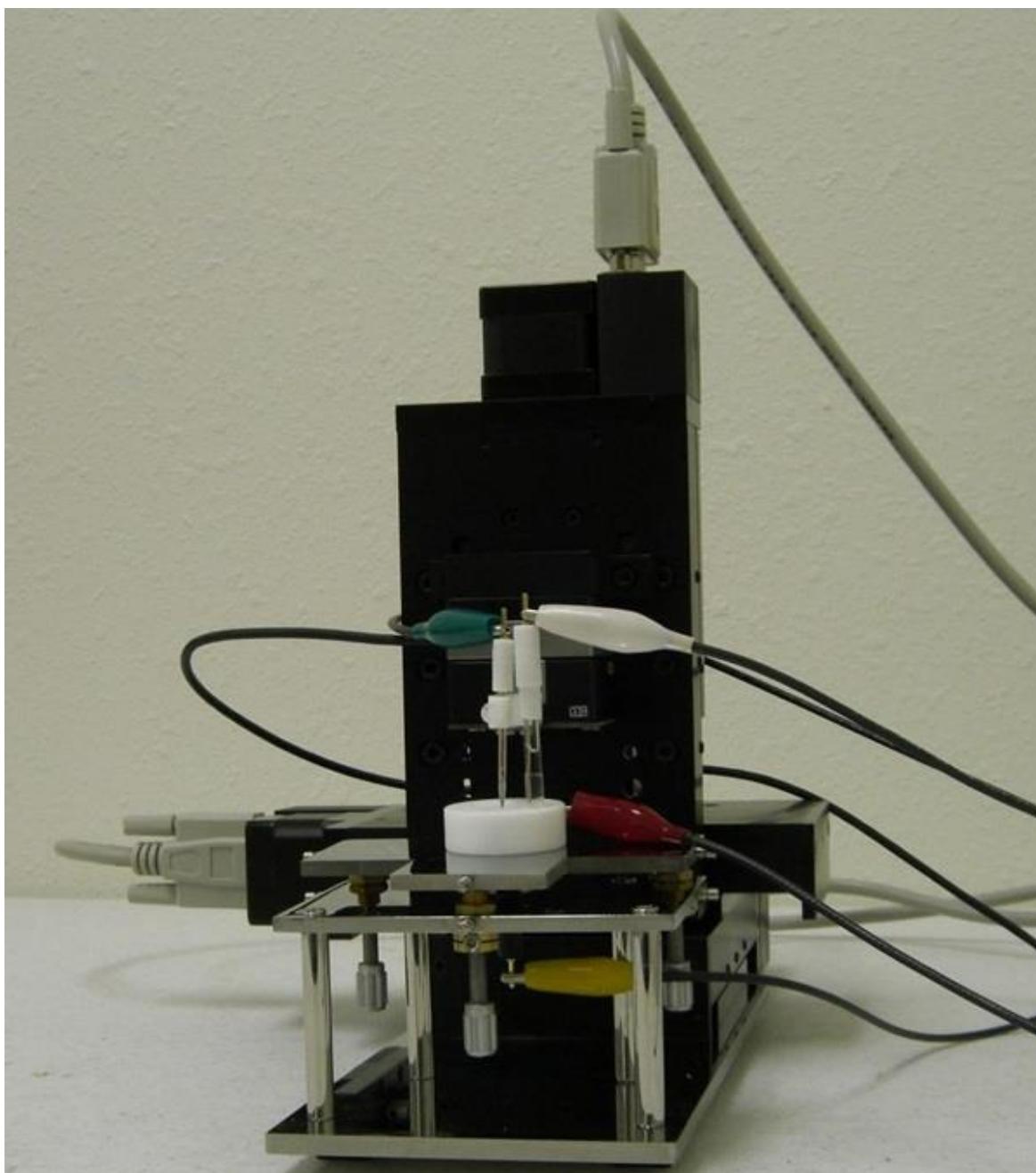
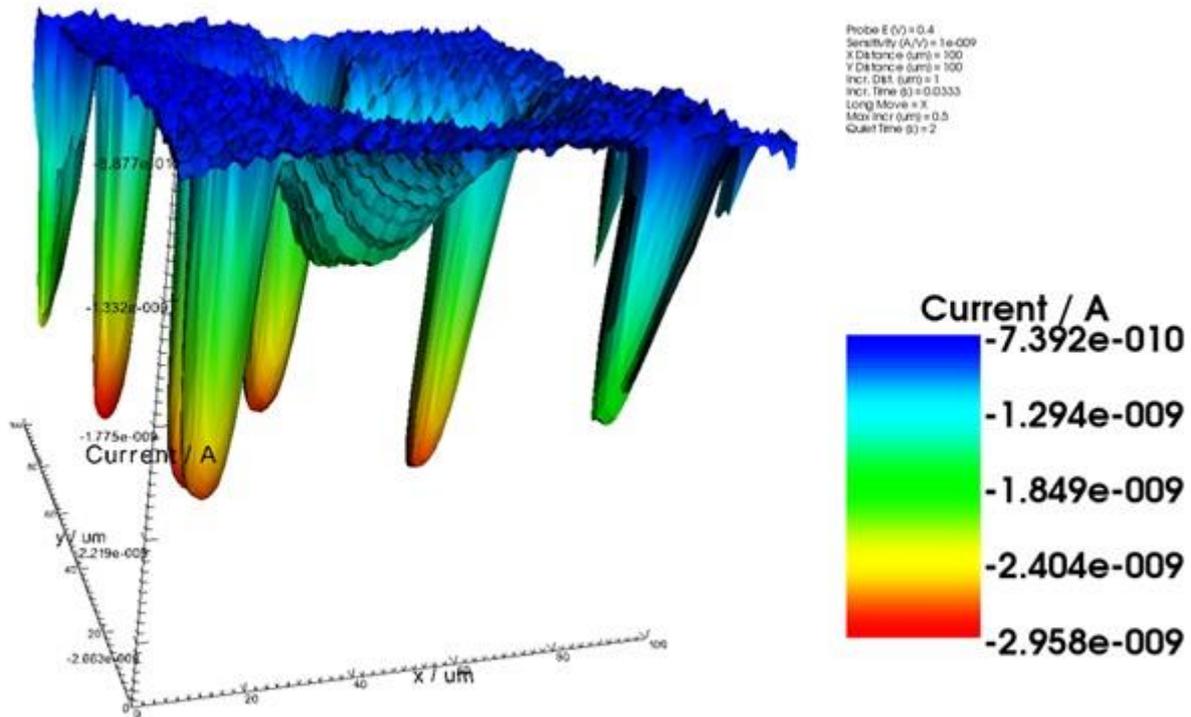


Схема сканирующего электрохимического микроскопа



Держатель ячейки/образца



Мембрана с порами 14 мкм с наконечником 2 мм

Технические характеристики

Технические характеристики Model 920D - для более старых моделей (920C)

Нанопозиционер

- Разрешение X, Y, Z: 1,6 нм с пьезо-позиционером, управление замкнутым контуром, 8 нм позиционер с шаговым двигателем
- X, Y, Z общее расстояние: 50 мм

Потенциостат/бипотенциостат

- Амперметр нулевого сопротивления
- 2 - или 3- или 4-электродная конфигурация
- Плавающий (изолированный от земли) или заземленный
- Максимальный потенциал: ± 10 В для обоих каналов
- Максимальный ток: ± 250 мА непрерывный (сумма двух каналов тока), ± 350 мА пик
- Напряжение соответствия: ± 13 В
- Время нарастания потенциостата: < 1 мкс, типичное 0,8 мкс
- Диапазоны приложенных потенциалов (В): ± 0.01 , ± 0.05 , ± 0.1 , ± 0.65 , ± 3.276 , ± 6.553 , ± 10
- Разрешение прикладываемых потенциалов : 0,0015% от диапазона потенциала
- Точность приложенного потенциала: ± 1 мВ, $\pm 0,01\%$ от шкалы
- Шум приложенного потенциала: < 10 мкВ скз
- Диапазон измеряемого тока: от ± 10 пА до $\pm 0,25$ А в 12 диапазонах
- Измеренное разрешение тока: 0,0015% от диапазона тока, минимум 0.3 фА
- Точность измерения тока: 0,2%, если диапазон тока $\geq 1e-6$ А/В, иначе 1%
- Входной ток смещения: < 20 пА

Гальваностат

- Диапазон применяемого тока гальваностата: 3 нА - 250 мА
- Точность приложенного тока: 20 пА $\pm 0,2\%$, если $> 3e-7$ А, иначе $\pm 1\%$
- Разрешение прикладываемого тока: 0,03% от диапазона приложенного тока
- Диапазон измеряемых потенциалов (В): $\pm 0,025$, $\pm 0,1$, $\pm 0,25$, ± 1 , $\pm 2,5$, ± 10
- Разрешение измеряемых потенциалов : 0,0015% от диапазона потенциала

Электрометр

- Входной импеданс электрода сравнения: 1×10^{12} Ом
- Полоса пропускания входного электрода: 10 МГц
- Ток смещения входного электрода сравнения: ≤ 10 пА при 25 °С

Генерация сигналов и сбор данных

- Быстрое обновление сигнала: 10 МГц @ 16 бит
- Быстрый сбор данных: двухканальный 16-битный АЦП, 1 000 000 Выб/с одновременно
- Канал записи внешнего сигнала с максимальной частотой дискретизации 1 МГц

Другие функции

- Автоматическая и ручная компенсация iR
- Смещение измерения тока: полный диапазон с 16-битным разрешением, точность 0,003%
- Смещение измерения потенциала: ± 10 В с 16-битным разрешением, точность 0,003%
- Ввод внешнего потенциала
- Аналоговый выход потенциала и тока
- Программируемые отсежки фильтра потенциала : 1,5 МГц, 150 кГц, 15 кГц, 1,5 кГц, 150 Гц, 15 Гц, 1,5 Гц, 0,15 Гц
- Программируемые отсежки фильтра сигнала: 1,5 МГц, 150 кГц, 15 кГц, 1,5 кГц, 150 Гц, 15 Гц, 1,5 Гц, 0,15 Гц
- Выход управления RDE: 0-10 В (соответствует 0-10000 об / мин), 16 бит, точность 0,003%
- Линии цифрового ввода/вывода, программируемые с помощью макрокоманды
- Флэш-память для быстрого обновления программного обеспечения
- Последовательный порт или USB выбирается для передачи данных
- Управление ячейкой: продувка, перемешивание, стук
- Максимальная длина данных: 256К-16384К выбираемая
- Отображение абсолютного и относительного расстояния в реальном времени
- Отображение тока зонда и подложки в реальном времени
- Двухканальные измерения для CV, LSV, CA, DPV, NPV, SWV, i-t
- Программа моделирования и подгонки CV, определяемые пользователем механизмы
- Программа моделирования и подгонки импеданса

Методы зондового сканирования

- SECM томография (SECM): режимы постоянной высоты, постоянного тока, потенциометрический и импедансный
- Кривые приближения зонда (PAC)
- Кривая сканирования зонда (PSC): режимы постоянной высоты, постоянного тока, потенциометрический, импедансный и постоянный импедансный
- Кондиционирование поверхности (SPC)
- Опрос поверхности SECM (SISECM)
- Управление постоянным током Z зонда

Методы развертки

- Циклическая вольтамперометрия (CV)
- Вольтамперометрия линейной развертки
- Диаграмма Тафеля (TAFEL)

Шаговые и импульсные методики

- Лестничная вольтамперометрия (SCV)
- Хроноамперометрия (CA)
- Хронокоулометрия (CC)
- Дифференциальная импульсная вольтамперометрия (DPV)
- Нормальная импульсная вольтамперометрия (NPV)
- Дифференциальная нормальная импульсная вольтамперометрия (DNPV)
- Вольтамперометрия прямоугольного сигнала

Методы переменного тока

- Вольтамперометрия переменного тока (ACV)
- Вольтамперометрия переменного тока второй гармоники (SHACV)
- Преобразование Фурье AC вольтамперометрии (FTACV)
- Импеданс переменного тока (IMP)
- Импеданс - Потенциал (IMPE)
- Импеданс - Время (IMPT)

Гальваностатические методы

- Хронопотенциометрия (CP)
- Хронопотенциометрия с вариацией тока (CPCR)
- Мультишаговые шаги (ISTEP)

Другие методы

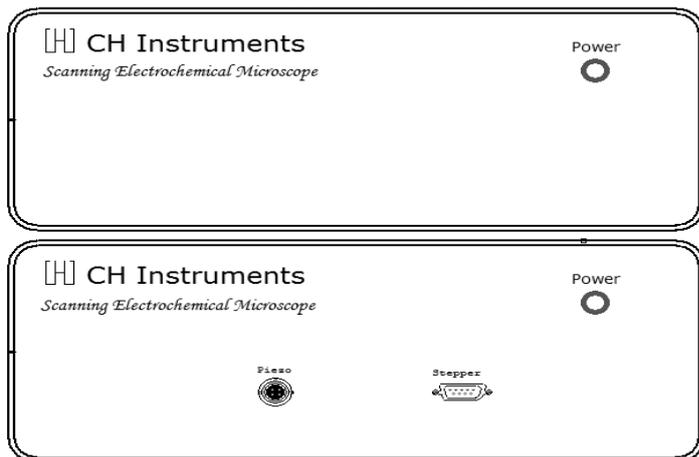
- Амперометрическая I-t кривая (i-t)
- Дифференциальная импульсная амперометрия (DPA)
- Двойная дифференциальная импульсная амперометрия (DDPA)
- Тройная импульсная амперометрия (TPA)
- Интегрированное импульсное амперометрическое обнаружение (IPAD)
- Объемный электролиз с кулонометрией (BE)
- Гидродинамическая модуляционная вольтамперометрия (HMV)
- Функции шага развертки (SSF)
- Мультипотенциальные шаги (STEP)
- Измерение электрохимического шума (ECN)
- Потенциал разомкнутой цепи - время (OCPT)
- Различные инверсионные вольтамперометрии
- Потенциометрия

Экспериментальные параметры

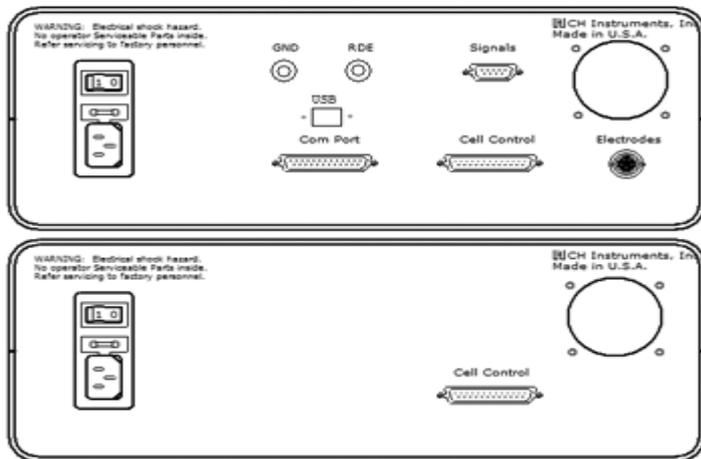
- CV и скорость сканирования LSV: 0.000001 до 10000 В/с, два канала одновременно
- Приращение потенциала во время сканирования: 0,1 мВ @ 1000 В/с
- Ширина импульса CA и CC: от 0,0001 до 1000 с
- CA минимальный интервал выборки: 1 мкс, оба канала
- CC минимальный интервал выборки: 1 мкс
- Истинный интегратор для CC
- Длительность импульса DPV и NPV: от 0,001 до 10 с
- Частота SWV: от 1 Гц до 100 кГц
- Интервал выборки i-t: минимум 1 мкс, оба канала
- Частота ACV: от 0,1 Гц до 10 кГц
- Частота SHACV: 0,1 Гц до 5 кГц
- Частота FTACV: 0,1 Гц до 50 Гц, одновременное получение данных ACV 1-й, 2-й, 3-й, 4-й, 5-й и 6-й гармоник.
- Частота IMP: от 0,00001 Гц до 1 МГц
- Амплитуда IMP: от 0,00001 В до 0,7 В скз.

2D и 3D графика:

- Интерактивная визуализация поверхностей SECM
- Цветовое отображение
- Сглаживание Лапласа
- Стереоскопическое 3D анаглифическое изображение
- Высокая совместимость: Windows 98 и выше, 256 цветов (VGA) и выше, не требуется специальная видеокарта или дисплей



Вид спереди бипотенциостата (сверху) и контроллера двигателя (снизу)



Вид сзади бипотенциостата (сверху) и контроллера двигателя (снизу)

Методы

Методы зондового сканирования

- SECM томография (SECM): режимы постоянной высоты, постоянного тока, потенциометрический и импедансный
- Кривые приближения зонда (PAC)
- Кривая сканирования зонда (PSC): режимы постоянной высоты, постоянного тока, потенциометрический и импедансный
- Кондиционирование поверхности (SPC)
- Поверхностная интеграция SECM (SISECM)

Методы развертки

- Циклическая вольтамперометрия (CV)
- Вольтамперометрия линейной развертки (LSV)
- Диаграмма Тафеля (TAFEL)

Шаговые и импульсные методики

- Лестничная вольтамперометрия (SCV)
- Хроноамперометрия (CA)
- Хронокулометрия (CC)
- Дифференциальная импульсная вольтамперометрия (DPV)
- Нормальная импульсная вольтамперометрия (NPV)
- Дифференциальная нормальная импульсная вольтамперометрия (DNPV)
- Вольтамперометрия прямоугольного сигнала (SWV)

Методы переменного тока

- Вольтамперометрия переменного тока (ACV)
- Вольтамперометрия переменного тока второй гармоники (SHACV)
- Импеданс переменного тока (IMP)
- Импеданс - Потенциал (IMPE)
- Импеданс - Время (IMPT)

Гальваностатические методы

- Хронопотенциометрия (CP)
- Хронопотенциометрия с вариацией тока (CPCR)
- Мультитоковые шаги (ISTEP)
- Потенциометрический анализ зачистки (PSA)

Другие методы

- Амперометрическая I-t кривая (i-t)
- Дифференциальная импульсная амперометрия (DPA)
- Двойная дифференциальная импульсная амперометрия (DDPA)
- Тройная импульсная амперометрия (TPA)
- Интегрированное импульсное амперометрическое обнаружение (IPAD)
- Объемный электролиз с кулонометрией (BE)
- Гидродинамическая модуляционная вольтамперометрия (HMV)
- Функции шага развертки (SSF)

- Мультипотенциальные шаги (STEP)
- Измерение электрохимического шума (ECN)
- Потенциал разомкнутой цепи - время (OCPT)
- Различные инверсионные вольтамперометрии
- Потенциометрия

Принципы и приложения

Пример приложений

- Исследование поверхности электрода
- Коррозия
- Биологические пробы
- Твердое растворение
- Интерфейсы жидкость/жидкость
- Мембраны

1. Принципы работы SECM

Как и в других видах сканирующей зондовой микроскопии, SECM основан на перемещении очень маленького электрода (наконечника) вблизи поверхности проводящей или изолирующей подложки.¹ В амперометрических экспериментах SECM наконечник обычно представляет собой обычный ультра-микроэлектрод (UME), изготовленный в виде проводящего диска из металла или углерода в изолирующей оболочке из стекла или полимера. Также возможны эксперименты SECM потенциометрии с ион-селективным наконечником.²

В амперометрических экспериментах ток наконечника изменяется из-за наличия подложки. Когда наконечник находится далеко (то есть больше нескольких диаметров наконечника) от подложки, как показано на рис. 1а, установившийся ток, $i_{T,\infty}$, задается

$$i_{T,\infty} = 4nFDca$$

где F-постоянная Фарадея, n-число электронов, переданных в реакции острия ($O + ne \rightarrow R$), D-коэффициент диффузии вещества O, C-концентрация, а A-радиус острия. Когда наконечник перемещается к поверхности изолирующей подложки, ток наконечника i_T в ней уменьшается, так как изолирующая оболочка наконечника блокирует диффузию O к наконечнику из объемного раствора. Чем ближе наконечник к подложке, тем меньше он становится i_T (рис.1b). С другой стороны, с проводящей подложкой вещество R может быть окислено обратно в O. Это приводит к дополнительному потоку O к наконечнику и, следовательно, к увеличению i_T (рис. 1c). В этом случае, чем меньше значение D, тем больше будет i_T , при этом $i_T \rightarrow \infty$ как $D \rightarrow 0$, предполагая, что окисление R на подложке ограничено диффузией. Эти простые принципы формируют основу для режима работы SECM с обратной связью .

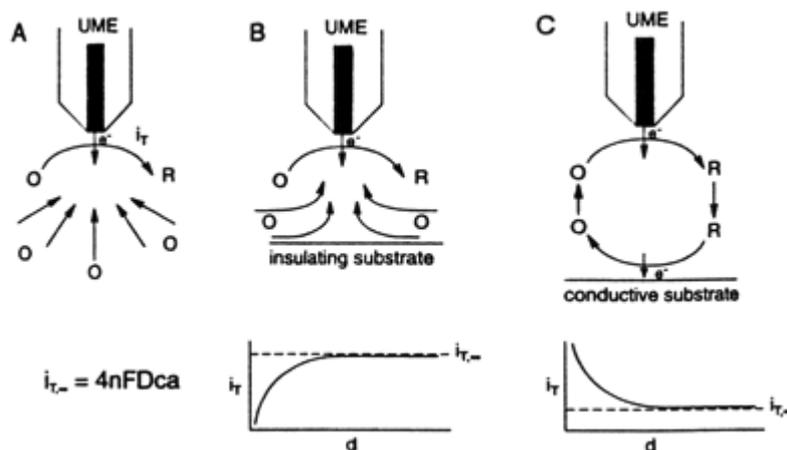


Рисунок 1. Принципы работы SECM. (а) при UME, удаленном от подложки, диффузия O приводит к установившемуся току, $i_{T,\infty}$. (b) при UME, помещенном вблизи изолирующей подложки, затрудненная диффузия O приводит к $i_T < i_{T,\infty}$. (c) при UME вблизи проводящей подложки положительная обратная связь O приводит к $i_T > i_{T,\infty}$.

Когда наконечник развернут в плоскости x-y над подложкой, изменение тока наконечника представляет собой изменения в топографии или проводимости (или реактивности). Можно отделить топографические эффекты от эффектов проводимости, заметив, что над изолятором i_T всегда меньше, чем $i_{T,\infty}$, в то время как над проводником i_T всегда больше, чем $i_{T,\infty}$.

В режиме обратной связи упомянутой выше операции SECM общий окислительно-восстановительный процесс по существу ограничивается тонким слоем между наконечником и подложкой. В режиме генерации подложки/сбора наконечника (SG/TC) (когда подложка является

генератором, а наконечник-коллектором) наконечник перемещается внутри тонкого диффузионного слоя, генерируемого электродом подложки.^{1b,3} Существуют некоторые недостатки, которые ограничивают применимость режима SG/TC, если подложка большая: (1) процесс на большой подложке всегда нестационарный; (2) большой ток подложки может вызвать значительное ИК-падение; и (3) эффективность сбора, т. е. отношение тока наконечника к току подложки, низка. Режим сбора наконечника/генерации подложки (TG/SC) целесообразно использовать для кинетических измерений, в то время как SG/TC можно использовать для мониторинга ферментативных реакций, коррозии и других гетерогенных процессов на поверхности подложки.

II. Приложения

A. Визуализация и позиционирование

Трехмерное изображение SECM получается путем сканирования наконечника в плоскости x-y и мониторинга тока наконечника, i_t , в зависимости от местоположения наконечника.

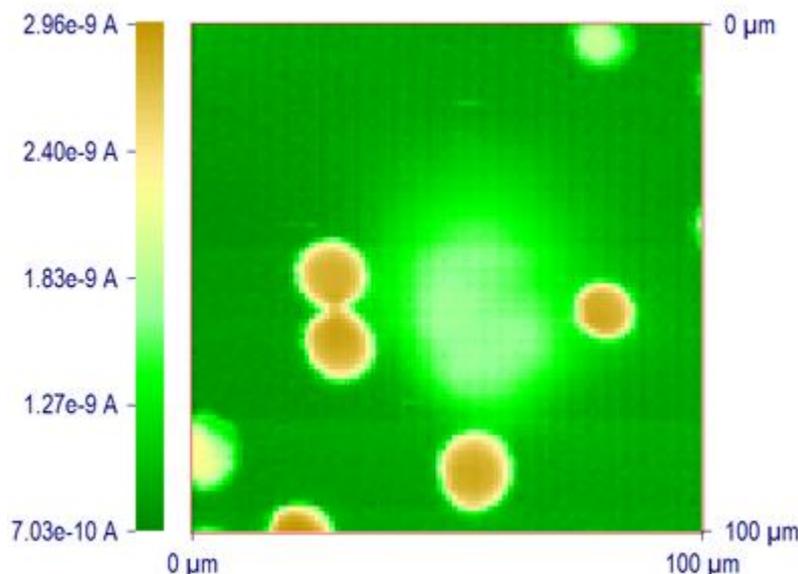


Рисунок 2. SECM-изображение поликарбонатной фильтрующей мембраны с Pt-диск UME диаметром 2 мкм в $Fe(CN)_6^{4-}$ растворе. Средний диаметр пор составляет ок. 10 мкм.

Особое преимущество SECM в приложениях визуализации, по сравнению с другими типами сканирующей зондовой микроскопии, заключается в том, что наблюдаемый отклик может быть интерпретирован на основе довольно строгой теории, и, следовательно, измеренный ток может быть использован для оценки расстояния наконечник-подложка. Кроме того, SECM может быть использован для изображения поверхностей различных типов подложек, как проводников, так и изоляторов, погруженных в растворы. Разрешение, достигаемое с помощью SECM, зависит от радиуса наконечника. Например, рис. На рис.2 показано одно SECM - изображение фильтрующей мембраны, полученной с дисковым Pt наконечником диаметром 2 мкм в растворе $Fe(CN)_6^{4-}$. Средний диаметр пор составляет ок. 10 мкм. Изображение, демонстрирующее локальную активность ферментативной реакции на фильтрующей мембране, показано на рис. 9 как описано ниже.

B. Исследования гетерогенных реакций переноса электронов

SECM был использован в гетерогенных кинетических исследованиях на различных металлических, углеродных и полупроводниковых подложках.⁴ В этом приложении функция сканирования x-y SECM обычно не используется. В этом режиме SECM обладает многими особенностями UME и тонкослойной электрохимии с рядом дополнительных преимуществ. Например, характерный поток к UME, расположенному на расстоянии d от проводящей подложки, имеет порядок DC/d , не зависящий от радиуса наконечника a , когда $d < a$. Таким образом, можно получить очень высокие потоки и, следовательно, большие токи. Например, было проведено измерение очень быстрой кинетики окисления ферроцена на Pt UME.^{4e} Пять стационарных вольтамперограмм, полученных на различных расстояниях, показаны на рис. 3, наряду с теоретическими кривыми, рассчитанными со значениями кинетических параметров, извлеченных из квартильных потенциалов. Полученная гетерогенная константа скорости k^0 ($3,7 \pm 0,6$ см/сек) остается постоянной в пределах погрешности эксперимента, в то время как скорость массообмена увеличивается с уменьшением d .

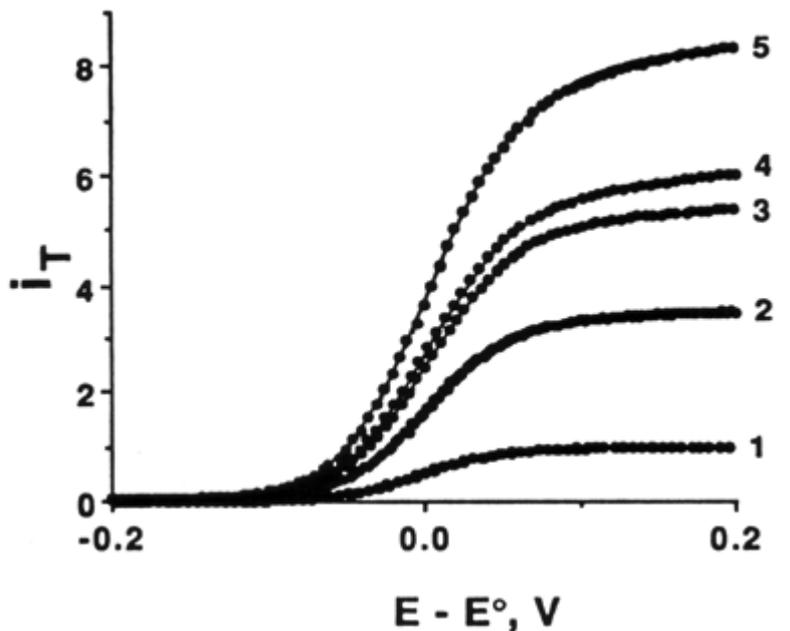
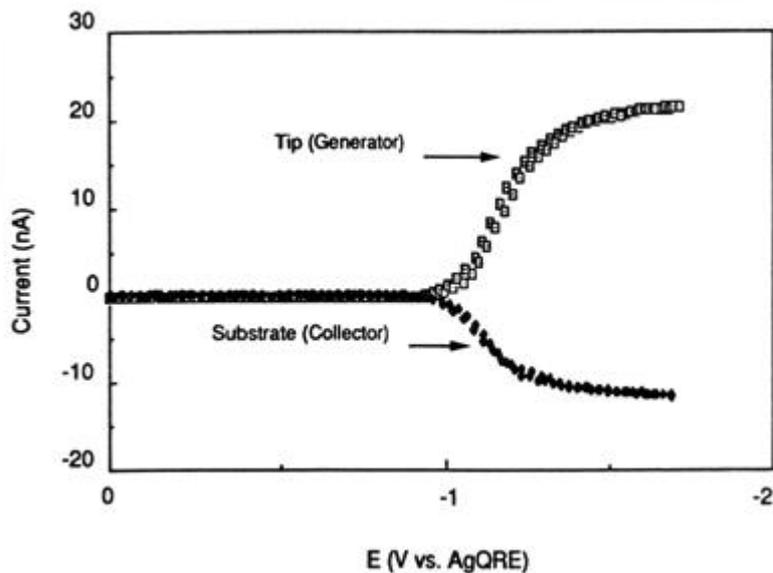


Рисунок 3. Конечные стационарные вольтамперограммы для окисления 5,8 мм ферроцена в 0,52 м TBABF₄ в MeCN при радиусе наконечника Pt 1,1 мкм. Сплошные линии-это теоретические кривые, а сплошные круги-экспериментальные данные. Разделение наконечника и подложки уменьшается от кривой 1 до 5 ($d/a = \infty, 0,27, 0,17, 0,14$ и $0,1$). (Перепечатано с разрешения Ref. 4e, © 1993, Американское химическое общество.)

С. Исследования однородных химических реакций

Таким же образом, как и вращающийся кольцевой дисковый электрод (RRDE), режим TG/SC SECM, описанный выше (с небольшим наконечником и подложкой), особенно хорошо подходит для исследований однородной химической кинетики.^{1b,5} Подход SECM имеет дополнительное преимущество в том, что могут быть легко исследованы различные подложки, т. е. без необходимости создавать RRDEs, которые могут быть довольно трудными для изготовления, и доступны более высокие межэлектродные потоки без необходимости вращать электрод или иным образом вызывать конвекцию в растворе. Кроме того, в режиме TG/SC эффективность сбора при отсутствии возмущающих однородных химических реакций близка к 100%, по сравнению со значительно более низкими значениями в практических RRDE. Наконец, хотя переходные измерения SECM возможны, большинство заявленных применений связаны с установившимися токами, которые легче измерять, они не возмущаются такими факторами, как заряд двойного слоя, а также позволяют усреднять сигнал. Например, восстановительная связь как диметилфумарата (DF), так и фумаронитрила (FN) в N, N-диметилформамиде была изучена в режиме TG/SC.^{5a} Рис. 4 показывает установившиеся вольтамперограммы острия и подложки в режиме TG/SC. Сопоставимые значения плато обоих токов указывают на то, что скорость массопереноса была достаточно высокой для изучения быстрой гомогенной реакции. Из приближенных кривых токов наконечника и подложки, полученных при различных концентрациях FN (рис. 5), для реакций димеризации была определена константа скорости $k_c = 2,0 (\pm 0,4) \times 10^5 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$.



Рисунок

4. Вольтамперограммы SECM для уменьшения FN (28,2 мкм) в режиме TG/SC, с $d = 1,8$ мкм. E_T сканировали со скоростью 100 мВ/с при $E_S = 0,0$ В в зависимости от AgQRE. (Перепечатано с разрешения Ref. 5a, copyright 1992, American Chemical Society.)

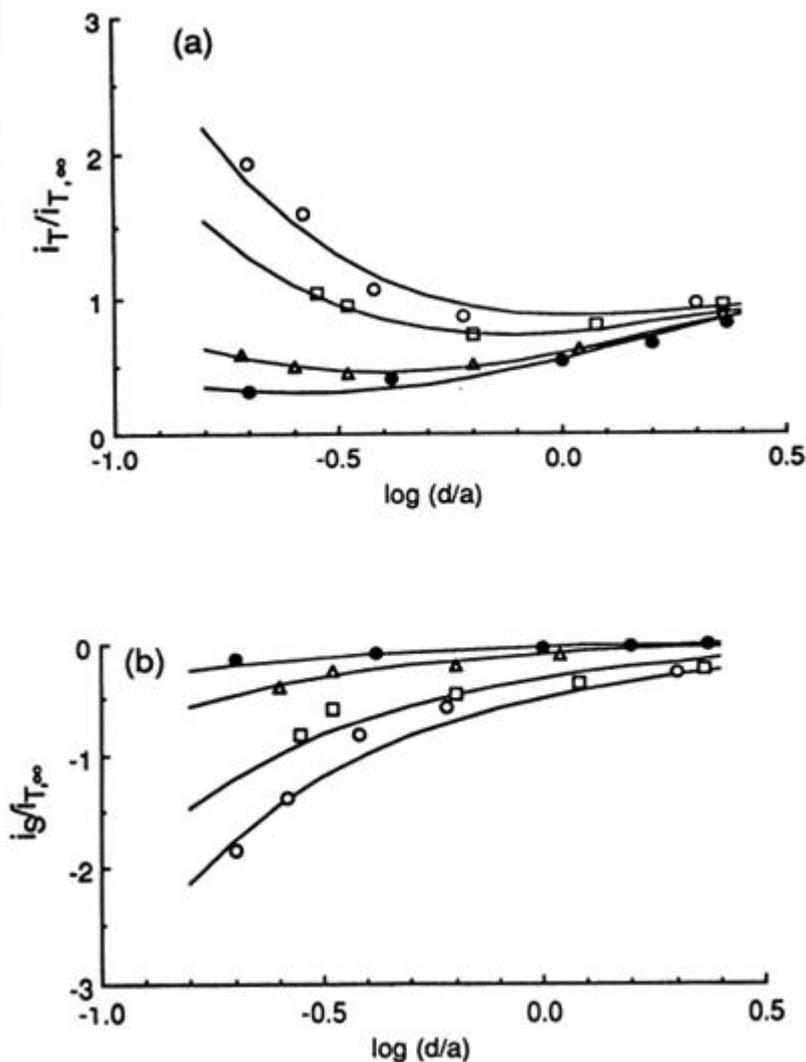


Рисунок 5. (а) нормализованное поведение ток-расстояние наконечника (генерация) и (b) подложки (сбор) для уменьшения FN. Концентрация FN: (открытые круги) 1,50 мкм, (открытые квадраты) 4,12 мкм, (открытые треугольники) 28,2 мкм и (заполненные круги) 121 мкм. Радиус наконечника $a = 5$ мкм, а радиус подложки -50 мкм. Сплошные линии представляют собой наилучшую теоретическую подгонку для каждого набора данных. (Перепечатано с разрешения Ref. 5a, copyright 1992, American Chemical Society.)

D. Характеристика тонких пленок и мембран

SECM также является полезным методом для изучения тонких пленок на границах сред. Можно проводить как опосредованные, так и прямые электрохимические измерения на тонких пленках или мембранах. Например, полиэлектролиты, электроннопроводящие полимеры, пассивирующие пленки на металлах и процессы растворения были исследованы SECM.⁶ Уникальный тип циклической вольтамперометрии, называемый циклической вольтамперометрией наконечник-подложка (T/S CV), был использован для исследования электрохимического поведения пленки Os (bpy)₃²⁺-объединенный Нафион.^{6a} T/S CV включает в себя мониторинг тока наконечника по сравнению с потенциалом подложки (E_s), в то время как потенциал наконечника (E_T) поддерживается на заданном значении и наконечник удерживается вблизи подложки. Подложка CV (i_s от E_s) Os (bpy)₃²⁺ - пленка инкорпорированного Нафиона, покрывающая дисковый электрод Pt в растворе Fe (CN)₆³⁻, показывает только волну для Os (bpy)₃^{2+/3+} пары (рис. 6B), что указывает на пермselectивность нафионового покрытия. На рис. 6A показаны соответствующие кривые T/S CV. Когда наконечник находится далеко от подложки, i_T по существу не зависит от E_s. Когда наконечник находится близко к подложке (d = 10 мкм), наблюдаются либо отрицательные, либо положительные эффекты обратной связи, в зависимости от степени окисления Os (bpy)₃^{2+/3+} пары в Нафионе. Когда E_s окислительно-восстановительная волна смещается положительно от Os(bpy)₃^{2+/3+}, наблюдается эффект положительной обратной связи за счет регенерации Fe(CN)₆³⁻ в области растворного промежутка из-за окисления Fe(CN)₆⁴⁻-Os (bpy)₃³⁺ на границе раздела раствор-пленка. Когда E_s отрицательно влияет на окислительно-восстановительную волну, пленка показывает отрицательное поведение обратной связи, так как образованная Os(bpy)₃²⁺ не может окислить генерируемый наконечником Fe(CN)₆⁴⁻ обратно в Fe(CN)₆³⁻.

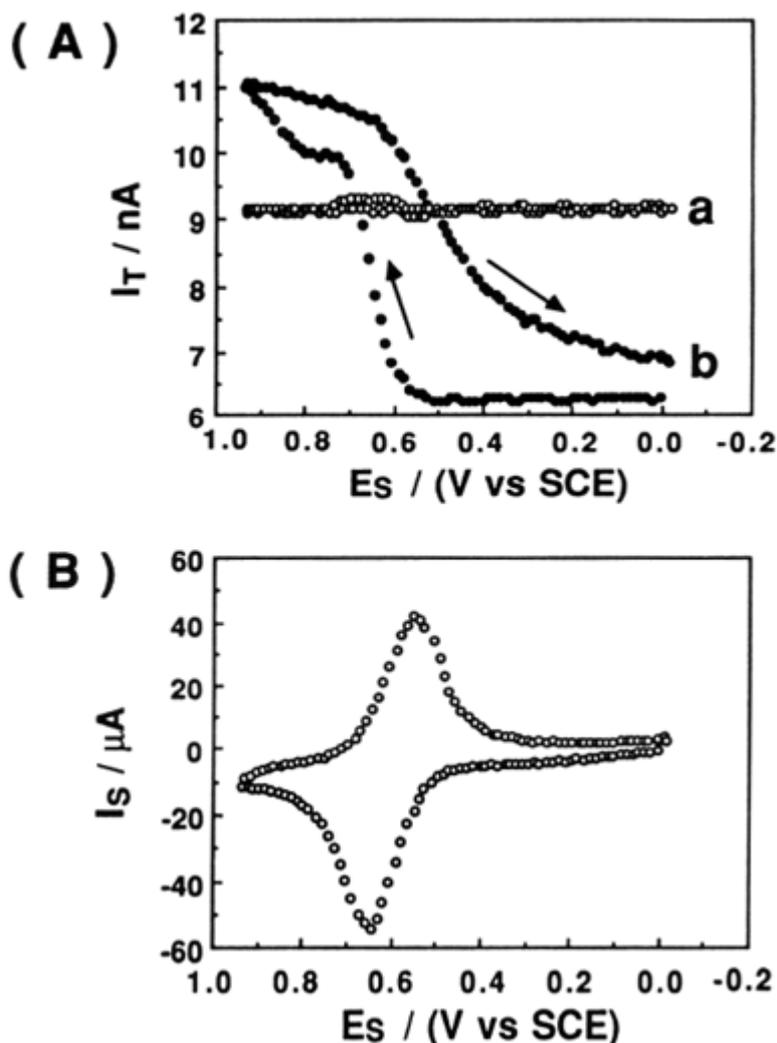


Рисунок 6. (A) кривая T/SCV a, d = 500 мкм, (B) подложка CV на Nafion/Os (bpy)₃^{3+/2+} электроде в K₃Fe (CN)₆/Na₂SO₄, скорость сканирования = 50 мВ/с, E_T = -0,4 В в зависимости от SCE. (Перепечатано с разрешения Ref. 6a, copyright 1990, American Chemical Society.)

E. Границы раздела жидкость-жидкость

Одним из наиболее перспективных применений SECM является исследование переноса заряда на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ITIES).⁷ В отличие от обычных методов, SECM позволяет исследовать как ионный, так и электронный перенос на границе раздела сред. Например, с помощью системы TCNQ (в 1,2-дихлорэтане [DCE])/ферроцианид (в воде) был продемонстрирован восходящий перенос электронов, при котором электрон переносится вверх от окислительно-восстановительной пары с более высоким стандартным восстановительным потенциалом в одной фазе к другой окислительно-восстановительной паре, имеющей более низкий стандартный восстановительный потенциал во второй несмешивающейся фазе.^{7c} На рис. 7 показана кривая приближения, полученная при приближении УМЕ к границе раздела, когда система содержит поддерживающие электролиты без разделяющих ионов, таких как тетрафениларсоний (TPA⁺). Однако обратный поток электронов для той же окислительно-восстановительной реакции может быть вызван использованием TPA⁺ в качестве определяющего потенциал иона, как показано на рис. 8. Движущей силой этого обратного переноса электронов является наложение межфазной разности потенциалов присутствием в растворе TPA⁺ в обеих фазах ($\Delta_{\text{owf}} = -364$ мВ). Заметим, что обнаружение обратного потока электронов в этом случае не может быть осуществлено с помощью методов, обычно используемых для исследований ITIES, например циклической вольтамперометрии. Поскольку ITIES не поляризуется в присутствии TPA⁺ в обеих фазах, любая попытка навязать извне потенциал через границу раздела с электродами в двух фазах привела бы к межфазному переносу ионов и течению тока. Подход SECM не страдает от этого вмешательства. Также были изучены процессы переноса заряда через ITIES с мембранами или без них.

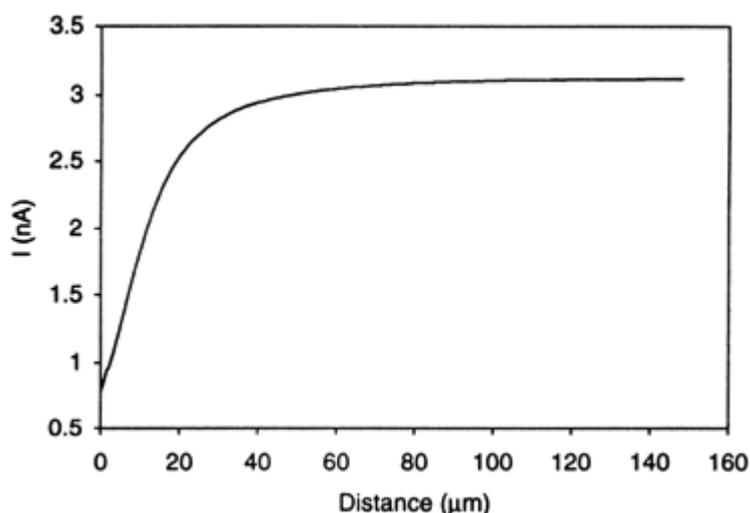


Рисунок 7. Кривая

приближения для системы: 10 мМ TCNQ и 1 мМ TPATPB в DCE // 1 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и 0,1 м LiCl в H_2O , показывающая отсутствие переноса электронов через границу раздела жидкость/жидкость. Микроэлектрод Pt диаметром 25 мкм был использован для генерации $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на кончике электрода из $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Потенциал наконечника, -0,4 В в зависимости от Ag/AgCl. (Перепечатано с разрешения Ref. 7c, copyright 1995, American Chemical Society.)

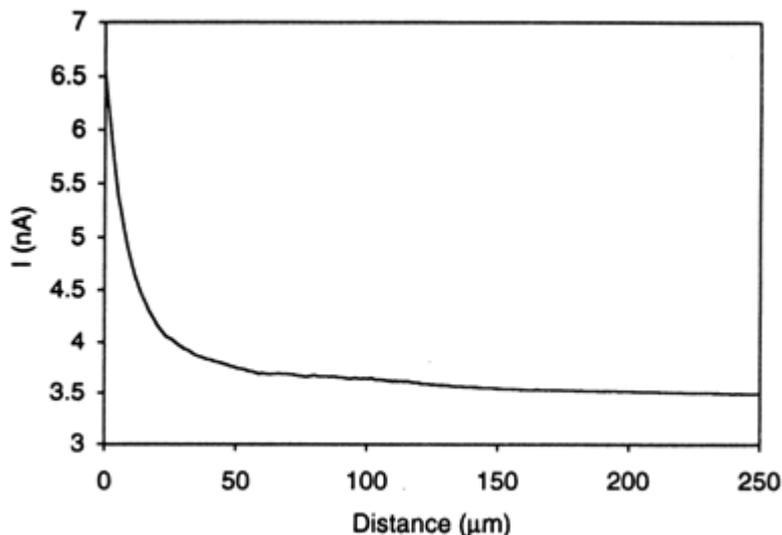


Рисунок 8. Кривая

приближения для системы: 10 мМ TCNQ и 1 мМ TPATPB в DCE // 1 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 0,1 м LiCl и 1

мм ТРАСI в H₂O, показывающая обратный перенос электронов, управляемый катализатором фазового перехода ТРА⁺. Потенциал наконечника, -0,4 В в зависимости от Ag/AgCl. (Перепечатано с разрешения Ref. 7с, copyright 1995, American Chemical Society.)

Ф. Зондирование структурированных биологических систем

SECM активно используется для исследования искусственных или естественных биологических систем.⁸ Можно использовать как амперометрические, так и потенциометрические методы с ионоселективными наконечниками. Прямой тест способности SECM изображать ферментативную реакцию над локализованной поверхностной областью^{8а} показан на рис. 9. Гидрогель глюкозооксидазы (GO) был заполнен внутри небольших, четко очерченных пор поликарбонатной фильтрующей мембраны. Буферный раствор для анализа содержал высокую концентрацию D-глюкозы, а также два окислительно-восстановительных медиатора - метил виологеник (methyl viologen dication) (MV²⁺) и нейтральный гидрохинон (H₂Q). Рис. 9а показывает изображение, полученное с наконечником потенциалом -0.95 В и серебряный квази-сравнительный электрод (AgQRE) где MV²⁺ был снижен до MV⁺. Так как MV⁺ не реагирует с восстановленным GO в заполненной гидрогелем области, то получен ток отрицательной обратной связи. Однако, при изменении потенциала наконечника до 0,82 В, где гидрохинон окислялся до р-бензохинона восстановленным GO, наблюдался повышенный ток наконечника (рис. 9б). Данный ток положительной обратной связи в области гидрогеля указывает на значительную каталитическую обратную связь гидрохинона и обеспечивает прямое изображение локальной ферментативной реакции.

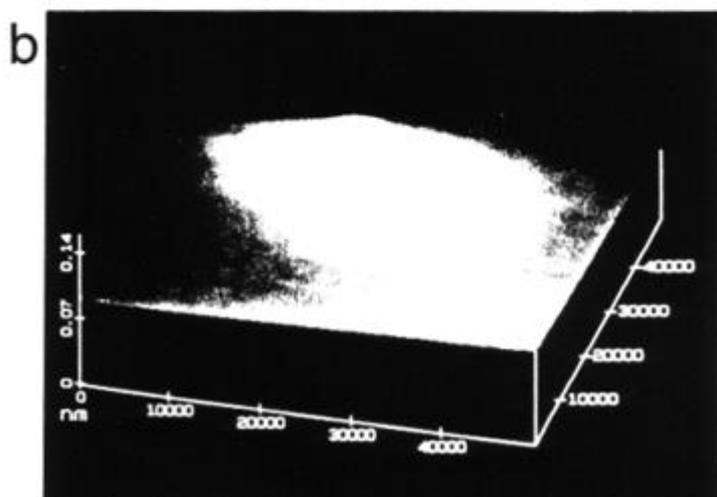
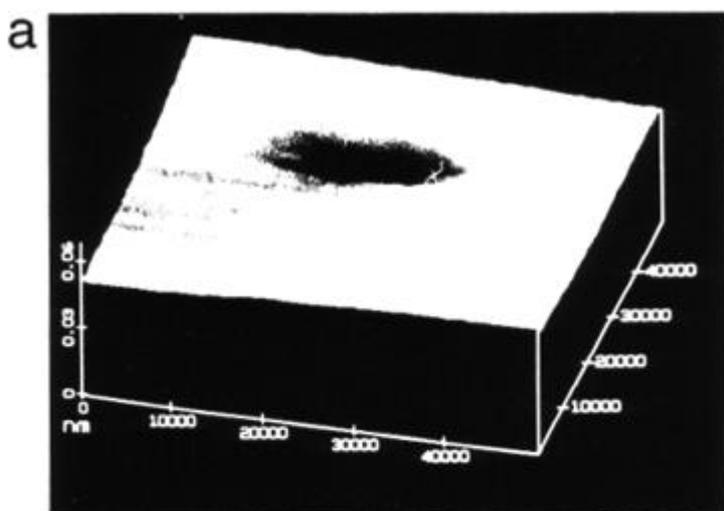


Рисунок 9. SECM-изображения (50 мкм x 50 мкм) одной поры GO, заполненной гидрогелем, на поверхности обработанной мембраны. Изображения были сделаны с помощью углеродного наконечника микроэлектрода (a = 4,0 мкм). (a) Отрицательная обратная связь с медиатором MV²⁺ при потенциале наконечника -0,95 В в зависимости от AgQRE. (b) Положительная обратная связь с медиатором гидрохинона при потенциале наконечника

+0,82 В в зависимости от AgQRE в 0,1 м фосфатно-перхлоратном буфере (pH 7,0), содержащем 100 мм D-глюкозы, 50 мкм гидрохинона и 0,1 мм MVCl₂. Самые светлые области изображения изображают наибольший ток наконечника. Перепечатано с разрешения рефери. 8а, copyright 1993, American Chemical Society.)

G. Изготовление

SECM можно использовать для изготовления микроструктур на поверхностях путем осаждения металла или других твердых тел или травления подложки.⁹ Были использованы два различных подхода: прямой режим^{9a, b} и режим обратной связи^{9c}. Как правило, в прямом режиме наконечник, удерживаемый в непосредственной близости от подложки, действует как рабочий электрод (в реакциях осаждения) или как противозлектрод (в процессах травления). Режим обратной связи изготовления использует ту же схему, что и в SECM изображении.

Реакция наконечника выбирается для получения веществ, которые реагируют на подложке, чтобы способствовать желаемой реакции, то есть осаждению или травлению. Например, сильный окислитель, такой как Br₂, образующийся на наконечнике, может вытравить область подложки, например GaAs, непосредственно под наконечником.^{9d} Медиаторный реагент выбирается таким, чтобы он полностью и быстро реагировал на подложку, ограничивая таким образом реакцию небольшой площадью на подложке и создавая особенности области вблизи поверхности наконечника. Для получения высокого разрешения требуется малый размер наконечника и близкое расстояние между наконечником и подложкой.

III. Список использованной литературы

1. (a). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, and O. Lev, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 132; (b). A. J. Bard, F.-R. F. Fan, and M. V. Mirkin in *Electroanalytical Chemistry*, Vol.18 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York, 1994, p. 243.
2. e.g., (a). For a review of early potentiometric SECM experiments, see Ref. 1b; (b). C. Wei, A. J. Bard, G. Nagy, and K. Toth, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1346; (c). K. Toth, G. Nagy, C. Wei, and A. J. Bard, *Electroanal.* **1995**, *7*, 801; (d). M. Kupper and J. W. Schultze, *Fres. J. Anal. Chem.* **1996**, *356*, 187.
3. See also (a). R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, and S. Winqvist, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 844; (b). R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, and R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2005.
4. e.g., (a). D. O. Wipf and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 469; (b). B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9106; (c). R. S. Hutton and D. E. Williams, *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*, 701; (d). N. Casillas, P. James, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L16; (e). M. V. Mirkin, T. C. Richards, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7672; (f). M. V. Mirkin, L.O.S. Bulhoes, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 201; (g). J. V. Macpherson, M. A. Beeston, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 899.
5. e.g., (a). F. M. Zhou, P. R. Unwin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4917; (b). P.R. Unwin and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7814; (c). F. M. Zhou and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 393; (d). D. A. Treichel, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5751; (e). C. 100, 17881; (f). C. J. Slevin, J. A. Umbers, J. H. Atherton, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Demaille*, P. R. Unwin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14137.
6. e.g., (a). C. Lee and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1906; (b). C. Lee, J. Kwak, and F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1501; (c). J. Kwak, C. Lee, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1481; (d). C. Lee and F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 250. (e). I. C. Jeon and F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2021; (f). M. V. Mirkin, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *Science*, **1992**, *257*, 364. (g). M. Arca, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5040; (h). M. Pyo and A. J. Bard, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3077; (i). E. R. Scott, A. I. Laplaza, H. S. White, and J. B. Phipps, *Pharmaceut. Res.* **1993**, *10*, 1699; (j). S. R. Snyder and H. S. White, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 177; (k). S. B. Basame and H. S. White, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16430; (l). N. Casillas, S. Charlebois, W. H. Smyrl, and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 636; (m). D. O. Wipf, *Colloid Surf. A*, **1994**, *93*, 251. (n). E. R. Scott, H. S. White, and J. B. Phipps, *Solid State Ionics* **1992**, *53*, 176; (o). S. Nugnes and G. Denuault, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 125; (p). M. H. T. Frank and G. Denuault, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 331; (q). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1883; (r). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1704; (s). J. V. Macpherson and P. R. Unwin, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14824; **1996**, *100*, 19475; (t). J. V. Macpherson, C. J. Slevin, and P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3799; (u). K. Borgwarth, C. Ricken, D. G. Ebling, and Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1421; (v). Y. Y. Zhu and D. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L43; (w). C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y. T. Kim, F. M. Zhou, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4237; (x). E. R. Scott, H. S. White, and J. B. Phipps, *J. Membrane Sci.* **1991**, *58*, 71; (y). H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4352; (z). J. E. Vitt and R. C. Engstrom, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1070.

7. e.g., (a). C. Wei, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16033; (b). T. Solomon and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *67*, 2787; (c). T. Solomon and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17487; (d). Y. Selzer and D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, **409**, 15; (e). M. Tsionsky, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *Trans.* **1996**, **92**, 5177; (g). Y. H. Shao, M. V. Mirkin, and J. F. Rusling, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3202; (h). M. Tsionsky, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10785; (i). M.-H. Delville, M. Tsionsky, and A. J. Bard, (submitted to *J. Am. Chem. Soc.* for publication).
8. e.g., (a). D. T. Pierce and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3598; (b). B. R. Horrocks, D. Schmidtke, A. Heller, and A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3605; (c). H. Yamada, H. Shiku, T. Matsue, and I. Uchida, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1994**, *33*, 91; (d). B. Grundig, G. Wittstock, U. Rudel, and B. Strehlitz, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 143; (e). G. Wittstock, K. J. Yu, H. B. Halsall, T. H. Ridgway, and W. R. Heineman, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3578; (f). H. Shiku, T. Matsue, and I. Uchida, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1276; (g). J. L. Gilbert, S. M. Smith, and E. P. Lautenschlager, *J. Biomed. Mater. Res.* **1993**, *27*, 1357; (h). C. Kranz, T. Lotzbeyer, H. L. Schmidt, and W. Schuhmann, *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 257; (i). C. Kranz, G. Wittstock, H. Wohlschlager, and W. Schuhmann, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 3105; (j). C. Lee, J. Kwak, and A. J. Bard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1990**, *87*, 1740; (k). R. B. Jackson, M. Tsionsky, Z. G. Cardon, and A. J. Bard, *Plant Physiol.* **1996**, *112*, 354; (l). M. Tsionsky, Z. G. Cardon, A. J. Bard, and R. B. Jackson, *Plant Physiol.* **1997**, *113*, 895.
9. e.g., (a). C. W. Lin, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1038; (b). D. H. Craston, C. W. Lin, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 785; (c). D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3143; (d). D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2468; (e). O. E. Husser, D. H. Craston, and A. J. Bard, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 1873; (f). Y.-M. Wu, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 885; (g). H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura, and H. Masuhara, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 468; (h). I. Shohat and D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 995; (i). S. Meltzer and D. Mandler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1019; (j). C. Kranz, H. E. Gaub, and W. Schuhmann, *Advan. Mater.* **1996**, *8*, 634; (k). J. F. Zhou and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1202.