**ВИКОРИСТАННЯ НАДШВИДКОГО ПОТЕНЦІОСТАТА В СУЧАСНІЙ НАНОАНАЛІТИЦІ**

Сніжко Д.В., Рожицький М.М.

Лабораторія аналітичної оптохемотроніки,

кафедра біомедичних електронних пристроїв та систем,

Харківський національний університет радіоелектроніки,

пр. Леніна 14, Харків, 61166, Україна; <http://electrohim.kture.kharkov.ua>

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua; тел./факс (057) 702-03-69

The paper is devoted to research and development of ultra fast potentiostate, integration with scanning electrochemical microscopy (SECM). Technical problems for SECM utilization in dynamic electrochemical mode are discussed in the work. Proposed construction of ultra fast potentiostate characterized by ohmic voltage drop compensation and very quick response obtaining from measurement electrochemical cell. Combination of SECM with ultra fast potentiostate opens new possibilities for investigation and assays in different areas, thus introduces principles of nanoelectrochemistry in investigations.

**Вступ**

Кінець XX ст. пов’язано з розробкою нових методів дослідження властивостей та реконструкції поверхонь, що базуються на принципах скануючої мікроскопії. Особливе місце займають таки мікроскопічні методи як скануючий електрохімічний мікроскоп [1] та скануючий інтерфейсний хімічний мікроскоп [2], що є вельми цікавими, оскільки дозволяють досліджувати характеристики поверхні та іі топографію в електрохімічних показниках, тобто здатності до участі у електрохімічних процесах, що відбуваються на її поверхні, проводити дослідження у рідких середовищах, що є, наприклад, принциповим для дослідження живих біологічних клітин. Ці методи не є лише методами визначення та дослідження поверхонь, а й ще є методами створення. Тобто відповідний інструментарій може використовуватися для контрольованого формування структур, проведення відповідних процесів у локальних ділянках зразка, отже виступати інструментом для виготовлення впорядкованих структур, зміни та надання певних властивостей на мікро- та нанорівнях.

Залучення нанотехнологій до електрохімічних методів та використання електрохімічних методів для отримання та дослідження наноструктур є областю дослідження наноелектрохімії. Одним з основних інструментів, що дозволяє проводити як дослідження та к і маніпуляції з об’єктами методами електрохімічного синтезу є скануючий електрохімічний мікроскоп (рис.1). Як і для інших скануючих методів його невід’ємною рисою є сканер для позиціонування зонду. Особливою рисою даного мікроскопу є використання електрохімічного струму, як сигналу зворотного зв’язку для позиціонування та корекції положення зонду. Відповідно реконструкція поверхні здійснюється за результатами виміру електрохімічного струму у відповідних положеннях зонду, що дозволяє створити топографію поверхні з зазначення розподілу окисно-відновлювальних характеристик. Можливість проводити дослідження у рідкому середовищі дозволяє залучати цей мікроскоп для проведення досліджень у медицині, біології та інших областей, де об’єкт, що досліджується, природно перебуває чи функціонує тільки у рідкому середовищі.

Метою роботи є розробка надшвидкого потенціостата для проведення вольтамперометричних досліджень в режимі над швидкої розгортки потенціалу. В противагу електрохімічним методам, що досліджують систему у стаціонарному режимі, динамічні методи, як вольтамперометрія з лінійним скануванням потенціалу, не потребує встановлення стаціонарного режиму, тому вимірювання здійснюються більш динамічно. Зменшуючи час розгортки потенціалу можливе отримання нанорозмірів приелектродної зони, що залучена до електрохімічних процесів. Отже можливе підвищення роздільної здатності методу СЕХМ. Таким чином очевидним є необхідність й актуальність робіт з розробки надшвидкого потенціостата та перспективність його поєднання з СЕХМ.

Позиціонер зонду

Контролер позиціонер

ПК

Зразок

Зонд

Програматор напруги

Електрод порівняння

Допоміжний електрод

Біпотенціостат

ЭХ ячейка

Рис. 1. Структурна схема сканую чого електрохімічного мікроскопу

Досягнення цілі роботи потребувало вирішення наступних задач: аналіз існуючих схемотехнічних методів побудови потенціостатів, визначення лімітуючих факторів традиційних схем потенціостатів, розробка принципово нового методу побудови потенціостата для здолання визначених лімітуючи факторів, проведення модельних та натурних досліджень щодо роботоспроможності схеми запропонованого у роботі надшвидкого потенціостата.

Метод скануючої електрохімічної мікроскопії не позбавлено недоліків та лімітуючих факторів. Одним з принципових параметрів є розмір електродів-зондів, що використовуються. Іншим параметром, що визначає точність проведення дослідження є розміри дифузійного шару, який створюється під час проведення електролізу розчину у якому проводиться дослідження зразка. Обидва фактори впливають на роздільну здатність відтворення топографії зразка під час дослідження за допомогою даного методу та, відповідно, мікроскопу.

Вирішення питання щодо зменшення робочого електроду здійснюється за рахунок використання різноманітних методів функціоналізації поверхні, що дозволяє отримати електроди з діаметром понад 1 мкм та менше, використання наноструктур, таких як вуглецеві нанотрубки. Однак, тільки зменшення розмірів робочого електроду не вирішує в повній мірі проблему розширення дифузійного шару під час проведення електрохімічного експерименту. Таким чином водночас зі зменшенням геометрії робочого електроду потрібно зменшувати час електрохімічного експерименту за для зменшення області дифузії продуктів електрохімічних реакцій. Це потребує проведення вдосконалення техніки з метою підвищення швидкодії потенціостатування. На сьогоднішній день найбільш застосовується класична схема потенціостатування, що наведена на рис. 2. Недоліками схеми є неможливість швидкодійного функціонування каналу зворотного зв’язку, що використовується для виміру рівноважного потенціалу електрода порівняння, таким чином в класичній схемі суматор потенціостата остається без зворотного сигналу на високих частотах, що за умови необхідності до генерації короткочасного сигналу збудження призведе до генерації каскаду та всього потенціостату.

Вирішення цієї та інших проблем для забезпечення можливості потенціостатування в режимі надшвидкої розгортки потенціалу було здійснено шляхом побудови нової схеми потенціостата (рис. 3). Вимоги, що торкаються роботи певних вузлів класичного потенціостата були основою при розробці схеми надшвидкого потенціостата.



Рис. 2. Традиційна схема потенціостата: ЕХЯ – електрохімічна ячейка, С – суматор, П – повторювач, ПСН – перетворювач струм-напруга

Для суматора важливим фактором стає його полоса пропускання та швидкість зростання сигналу, що справедливо и для ланцюгів електрода порівняння та робочого електрода. Однак, збільшення швидкодії автоматично призводить до підвищення межи вхідних струмів. Важливим лімітуючим фактором стає кількість електронів, що реалізує струм в ланцюзі. Так, для реєстрації струму в 1 пА з роздільною здатністю за часом у 1 мкс, необхідна межа детектування не більш 6 електронів, що стає фізичною межею збільшення швидкодії функціонування сучасної електроніки.

Іншим важливим питанням надшвидкого режиму є компенсація омічного падіння напруги в електрохімічній ячейці. Струм робочого електрода, протікаючи через омічний опір електрохімічної ячейки, викликає на ньому падіння напруги. При цьому в класичних потенціостатах падіння напруги у частині омічного опору ячейки, яка охоплена ланцюгом від’ємного зворотного зв’язку, компенсується самим потенціостатом. Такий спосіб компенсації має дуже істотний недолік – ланцюг автоматичної компенсації охоплює два каскади на ОП. На високих частотах, на яких повинен функціонувати ланцюг компенсації у випадку надшвидкого потенціостата, це викличе істотний фазовий зсув, що викличе загальну нестабільність роботи схеми.

Значно ліпше виконання компенсації безпосередньо на одному каскаді ПСН, що й запропоновано у роботі. Для компенсації омічного падіння напруги необхідно на неінвертуючий вхід ПСН подати частину його вихідної напруги. В цьому випадку різність потенціалів, що прикладена до ячейки, автоматично збільшиться на цю частину вихідної напруги ПСН. Так як напруга компенсації додається до вихідної напруги ПСН (струмовий вихідний сигнал), то необхідно додатково передбачити на виході ПСН схему віднімання напруги компенсації (віднімання синфазної складової вхідної напруги ПСН). Відповідна структурна схема надшвидкого потенціостату наведена на рис. 3.

Таким чином, шляхом керування електрохімічною ячейкою через два канали, реєстрацією рівноважного потенціалу класичним методом та контролем струму через швидку схему перетворювача струм-напруга з компенсацією омічного опору ячейки, можливо реалізувати швидкий режим розгортки потенціалу в електрохімічних дослідженнях на базі трьохелектродної ячейки.

Проведені моделювання роботи надшвидкого потенціостата для сучасної елементної бази в прикладному пакеті Multisim 13.0 продемонструвало можливість використання потенціостату в режимі розгортки потенціалу з швидкістю до 20 МВ/с при цьому забезпечується струм поляризації протиелектрода у 100 мА амплітудою у ± 15 В, точність визначення потенціалу електроду порівняння складає ±1мВ, діапазон виміру струму через робочий електрод – від 100пА до 1мА.



Рис.3. – Структурна схема надшвидкого потенціостата: ЕХЯ – електрохімічна ячейка, С – суматор, П – повторювач, Б – буфер, В – віднімач, ПСН – перетворювач струм-напруга

Працездатність запропонованої технології побудови надшвидкого потенціостату також перевірена на дослідному зразку при проведенні досліджень електрохімічної композиції що складалася з 0,5 моль/л тетрабутіламонію перхлорату та 0,01 моль/л 9,10-діфенілантрацену у ацетонітрилі.

**Висновки**

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження довели працездатність запропонованої схеми надшвидкого потенціостата, стабільність його роботи в широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу, збереження роботоспроможності при зміні параметрів електрохімічної ячейки. Одержані результати дозволяють отримати можливість подальших досліджень в області наноелектрохімії з використанням розробленого потенціостату. Роботи проведені в рамках міжнародного проекту Українського науково-технологічного центра № 5067 (керівник д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).

**Список літератури:**

1. Hansma P.K., Drake B., Marti O., Gould S.A., Prater C.B. The scanning ion-conductance microscope // Science, 1989. – Vol. 243. – P. 641 – 643.
2. Bard A.J., Fan F.-R. F., Kwak J., Lev O. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles // Anal. Chem., 1989. – Vol. 61. – P. 132 – 138.