

УДК 543.554.084.873

*У даній роботі проведено дослідження по визначенню впливу матеріалу підкладки для нанесення алмазоподібних плівок на подальшу поведінку зразка як електроду в електрохімічному сенсори для аналізу біорідин. Проведені експериментальні дослідження електрохімічних властивостей електроду та проведена реконструкція поверхні завдяки атомно-силовій мікроскопії. Показана можливість використання напівпровідникових та провідникових алмазоподібних структур у сенсорних пристроях для біоаналізу*

*Ключові слова: алмазоподібні електроди, біоаналіз, електрохімія, атомно-силова мікроскопія*

*В данной работе проведены исследования по определению влияния материала подложки для нанесения алмазоподобных пленок на дальнейшее поведение образца как электрода в электрохимическом сенсоре анализа биожидкостей. Проведены экспериментальные исследования электрохимических свойств электрода и проведена реконструкция поверхности посредством атомно-силовой микроскопии. Показана возможность использования полупроводниковых и проводниковых алмазоподобных структур в сенсорных устройствах для биоанализа*

*Ключевые слова: алмазоподобные электроды, биоанализ, электрохимия, атомно-силовая микроскопия*

## ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ ПІДКЛАДКИ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПЛІВОК НА ЯКІСТЬ БІОАНАЛІЗУ

**О. М. Семеній**

Аспірант\*

E-mail: Samurel\_SAM@mail.ru

**М. М. Рожицький**

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

\*Кафедра біомедичних

електронних пристроїв та систем

Харківський національний університет

радіоелектроніки

пр. Леніна, 14, г. Харків, Україна, 61166

### 1. Вступ

З того часу, як були вперше винайдені електрохімічні (ЕХ) методи, вони здобули широкого застосування і посіли провідне місце в дослідженнях властивостей речовин. Так, широкий діапазон визначаючих речовин, точність та відтворюваність отриманих даних визначають вибір методу дослідження. Розповсюдженими недоліками основних ЕХ методів є обмежений діапазон робочих потенціалів електроду та деградація властивостей електродів під час роботи. З появою можливості отримувати напівпровідникові та провідникові алмазоподібні плівки, традиційні електроди для ЕХ аналізу почали в багатьох випадках відходити на задній план. Електроди, що виготовляються з використанням алмазної чи алмазоподібної плівки (АПП) у водних розчинах значно розширили вікно робочих потенціалів, охарактеризували себе високою електропровідністю та довговічністю [1]. Розробка АПП для ЕХ задач потребує досліджень у напрямку пошуку оптимальних умов синтезу плівок, нових технологій нанесення і вимірювання електрохімічних показників поверхні електродів та їх застосування в ЕХ-аналізі.

### 2. Переваги алмазних матеріалів та постановка задачі

Здавня вважалося, що алмаз має магічну силу. Такі погляди на цей матеріал обумовлені його неперівнянними якостями, такими як: надзвичайна твердість, висока прозорість, діелектрична провідність, гарна теплопровідність і безумовно хімічна інертність. Тому і не дивно, що вчені різних часів і різних галузей вивчали природу цього матеріалу. З алмазу створювали різноманітні інструменти і вироби, наприклад в оптиці його використовували як оптичні вікна для надпотужних ІЧ лазерів, оптичних приладів, які працюють в умовах високого тиску та температури, завдяки алмазу створені рамановські лазери. Окрім оптики алмазну продукцію широко застосовує мікроелектроніка, у якості тепловідводів для напівпровідникових лазерів і інших приладів. Мікроелектромеханіка використовує алмаз для створення польових НВЧ транзисторів і радіаційно-стійких детекторів іонізуючого випромінювання. У важкій промисловості кращого абразивного матеріалу і захисного покриття годі й шукати. У НВЧ техніці алмаз використовують для створення важливих елементів непоглинаючого випромінювання, а також як вікна для надпотужних

гіротронів і клістронів. Після того як стало можливим штучно синтезувати алмаз, - вони швидко знайшли своє застосування в медицині і електрохімії. Завдяки алмазу було створено корозійностійкі електроди, для електролізу, електросинтезу і електроаналізу. Ці електроди вже застосовуються для очищення і дезінфекції питної води і стічних вод, алмази використовуються в медицині у якості матеріалу для біосенсорів і біосумісних покриттів [2].

Під час створення алмазоподібних плівок використовуються способи легування донорною або акцепторною домішками, що дало змогу плівці виступати в якості провідника, не втрачаючи своїх інших цінних властивостей [3]. Ступінь легування АПП визначає його провідність. Найчастіше в якості легуючої домішки використовують бор чи азот [4]. Частіше використовується система легування бором, оскільки вона краще опрацьована і перевірена. Позитивним фактором такого легування є достатньо проста технологія, отримані зразки мають гарні провідникові властивості. Негативним фактором використання легування бором є шкідливість його як для персоналу, так і для навколишнього середовища. Тому бор використовують в чітко обмежених кількостях, виключно для досліджень [5]. Легування азотом менш досліджене, але для екології воно значно безпечніше, що дає змогу використовувати плівки, леговані азотом, у масовому виробництві. В будь-якому разі електроди, вкриті АПП, незважаючи від використаної легуючої речовини, показують гарні результати особливо у водних розчинах: високу зносостійкість, інертність, широке вікно робочих потенціалів, малі фонові токи, стійкість до впливу корозії, малу адсорбцію тощо. При цьому ці властивості суттєво залежать від матеріалу або самого електрода або підкладки на яку й наносять АПП [6]. Пошук оптимальних умов нанесення легованої азотом АПП, й найбільш придатних матеріалів підкладки є актуальною задачею, вирішення котрої й присвячена дана робота.

### 3. Виробництво алмазоподібних плівок

Розглянемо перший вид отримання АПП. Їх можна отримати за рахунок переходу з газоподібного стану. Цей вид процес на здатності газової фази взаємодіяти з твердою поверхнею і осідати на ній у вигляді АПП. Незалежно від методики, робочий газ повинен мати підвищений вміст вуглецю для того, щоб сформувався алмаз. Для розщеплення речовин використовуються такі методи: газовий ацетиленовий паливник [7], електричний розряд (дуговий, тліючий або мікрохвильовий) або термічні методи (наприклад, нитка розжарення). Серед інших методів осадження алмазних плівок найпоширеніші: імпульсне лазерне осадження, лазерне хімічне осадження і гідротермальне зростання [8]. Але утворення плівок шляхом легування азотом можливе лише за наявності домішки водню. Такі плівки утворюються через осадження плазми вакуумно-дугового розряду з графітовим катодом в атмосфері азоту. Схема такої установки представлена на рис. 1.

Вакуумно-дуговий випарник з графітовим катодом виготовляється з особливо чистого графіту. Вуглець з

катоду створює потік вуглецевої плазми, за допомогою дії високої напруги. Після цього потік проходить через фільтр, де осідають всі незаряджені мікрочастинки. На наступному етапі очищена плазма сконцентровується на охолодженій водою підкладці. Весь процес осадження відбувається у атмосфері азоту і при зниженому тиску.

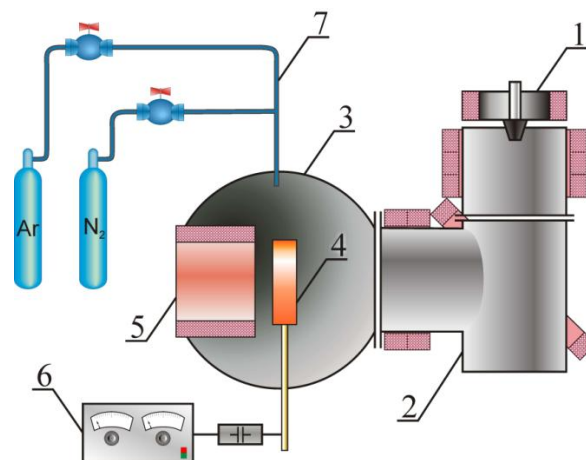


Рис. 1. Схема установки нанесення АПП осадженням плазми вакуумно-дуговим розрядом: 1 – вакуумно-дуговий випарник, 2 – фільтр мікрочастинок, 3 – вакуумна камера, 4 – підкоадкотримач, 5 – котушка магнітного поля, 6 – ВЧ генератор, 7 – система напуску газів [9]

### 4. Дослідження підкладок з алмазоподібними плівками

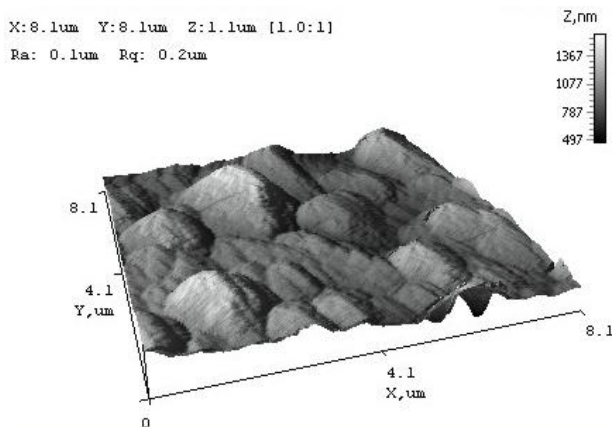
При дослідженні були використані звичайні підкладки з АПП утворені з молібдену і платини, а також підкладка з скло-вуглецю (СВ) з поверхнею, яка попередньо модифікована АПП.

Всі підкладки попередньо оброблені шліфуванням з використанням абразивного паперу і абразивної пасти з розміром абразиву 1мкм. Після цього було проведено контроль якості обробленої поверхні на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NT-206 (Microtestmachines Co, м. Гомель, Білорусь). Мікроскопічне дослідження виявило борозни завглибшки не більше 10 нм. Крім цього спостерігалися деякі інтеркаляції абразивного матеріалу в поверхню підкладки, але в цілому була отримана висока якість обробленої поверхні. До нанесення АПП поверхню засіяли ультрадисперсними нано-алмазами. Ця тактика дає змогу отримати плівки, рівномірно нанесені по всій поверхні без критичних дефектів.

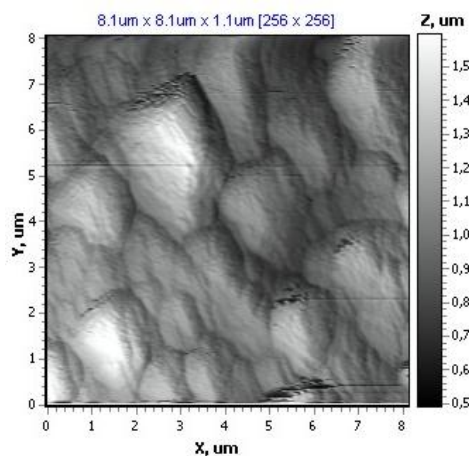
АСМ зображення поверхні АПП на молібденовій підкладці показано на рис. 2.

Тут вже можна побачити великий розмір кристалів, а також неоднорідність покриття.

Експериментальні дослідження проводились на програмно-апаратному комплексі для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень ELAN-3d, який було розроблено у лабораторії Аналітичної оптохемотроніки [10]. Результати електрохімічних досліджень молібденової підкладки з АПП показані на рис. 3.



а



б

Рис. 2. АСМ зображення поверхні АПП на молибденовій підкладці: а – аксонометрична проекція; б – вигляд зверху

Дослідження молибденової підкладки, покритої АПП, виявили швидке збільшення фонових струмів в анодній області. Таке зростання струму може бути зв'язане з наявністю дефектів в структурі поверхні, що дає змогу молибдену контактувати з електролітом.

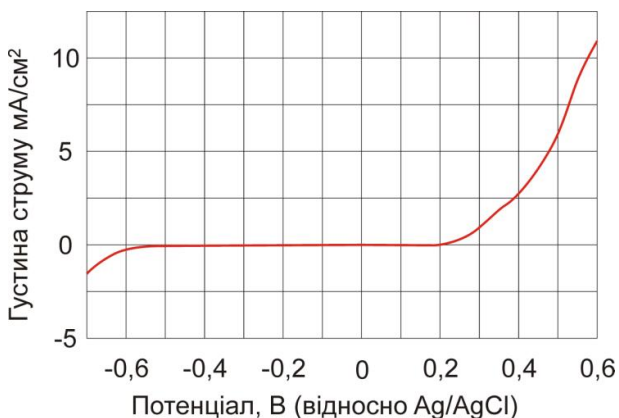
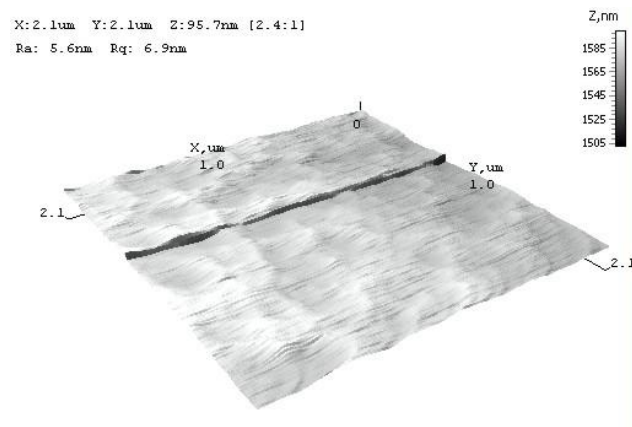


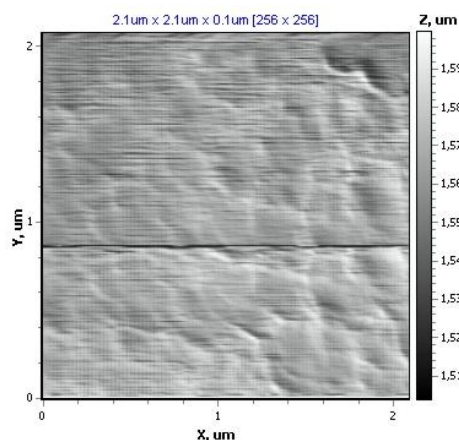
Рис. 3. Вольтамперограма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на молибденовій підкладці з АПП (комплекс ELAN-3d, розгортка потенціалу 100 мВ/с)

Збільшення фонових струмів спричинено наявністю пор в покритті, через які окислюється молибден. Була спроба збільшити товщину плівки, але вона призвела до відокремлення покриття від підкладки. В області катоду даний зразок показує лінійність робочого діапазону в водному розчині до -0,7 В.

Дослідження платинової підкладки, покритої АПП, виявило деформацію зразка, що викликало деяке розтріскування АПП. Це сталося тому, що відрізняється коефіцієнт лінійного розширення підкладки та плівки (рис. 4). Морфологія отриманої структури була вивчена за допомогою атомно-силового мікроскопу.



а



б

Рис. 4. АСМ зображення поверхні АПП на платиновій підкладці: а – аксонометрична проекція; б – вигляд зверху

На зображенні добре видно глибокий розрив плівки і таких дефектів по всій плівці досить багато. Завдяки цьому підкладка має змогу взаємодіяти з електролітом, що погіршує отримані результати.

Електрохімічні дослідження алмазоподібного покриття на платині (рис. 5) показали задовільні результати. Так, доступне для роботи вікно потенціалів значно ширше в порівнянні з чистою платиною, але воно обмежене дефектами покриття.

Останній з досліджених матеріалів був скловуглець. АПП була нанесена на відшліфований зразок СВ. За рахунок того, що були використані близькі за природою речовини у підкладці і самій плівці, плівка виявляє

гарну адгезійну здатність. При товщині покриття 0,8 мкм, вся поверхня однорідна без видимих дефектів. Неоднорідність структур можна побачити лише на максимальному збільшенні (рис. 6).

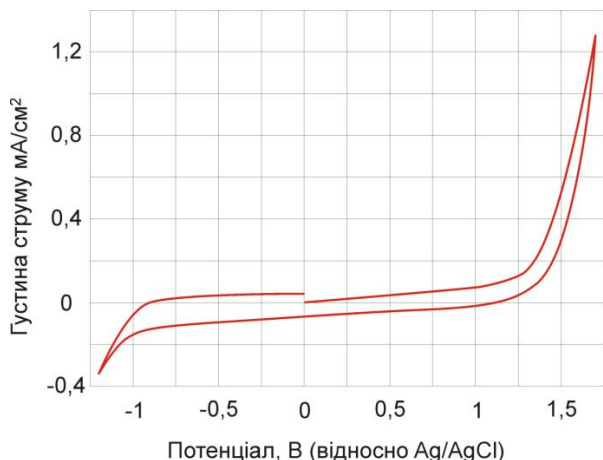


Рис. 5. Циклічна вольтамперограма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на платиновій підкладці з АПП (комплекс ELAN-3d, розгортка потенціалу 100 мВ/с)

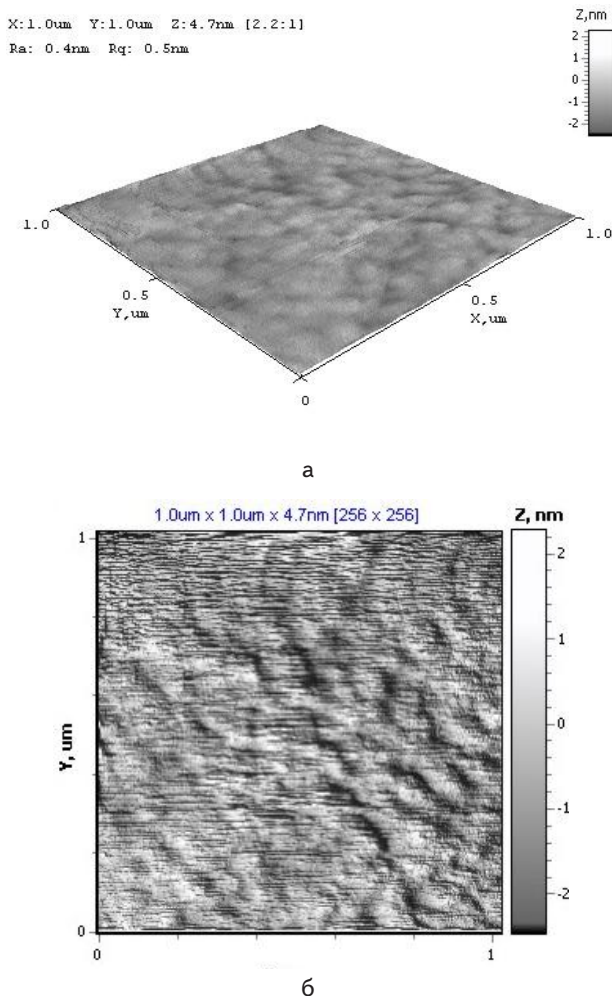


Рис. 6. АСМ зображення поверхні АПП на скловуглецевій підкладці: а – аксонометрична проекція; б – вигляд зверху

Під час електрохімічних досліджень модифікованого АПП скловуглецю, було показано можливість його використання як електрода з широким лінійним діапазоном робочих потенціалів від -1,5 до +1,45 В (рис. 7). Довготривала експлуатація електрода практично не вплинула на деградацію його поверхні, що підтвердили результати електрохімічних досліджень.

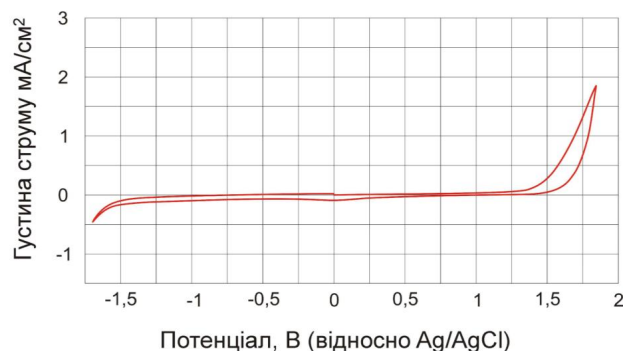


Рис. 7. Циклічна вольтамперограма 0,1 LiClO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O на скловуглецевій підкладці з АПП (установка ELAN-3d при розгортці потенціалу 100 мВ/с)

## 5. Висновки

Дослідження електродів, поверхні яких модифіковано алмазоподібними плівками, методами АСМ і циклічної вольтамперометрії показали що: матеріал підкладки значно впливає на структуру осадженої плівки. Так, наприклад, платинові електроди, модифіковані АПП можуть бути використані в мікроелектродній аналітичній системі, де дефекти покриття будуть несуттєвими. Використання ж скловуглецевих електродів, вкритих АПП, легованих азотом, після осадження з вакуумно-дугової плазми, дав найкращі результати. Такі електроди можна рекомендувати для використання під час ЕХ досліджень. Ці електродні системи характеризуються такими перевагами, як біосумісність, широке вікно робочих потенціалів, особливо у водних розчинах, низькі фонові струми, можливість подальшої очистки поверхні та довгий термін використання. Робота електродів у водних розчинах особливо важлива при використанні їх у медичній практиці. Тут розчинником у всіх рідинах є H<sub>2</sub>O, в якій якнайкраще показали себе електроди, модифіковані АПП. Це дає змогу стверджувати про високу ефективність використання досліджених зразків у якості електродів електрохімічних та електрохемілюмінесцентних сенсорів біорідин. Відпрацьована технологія виробництва дасть змогу зменшити вартість легованої азотом АПП до такого рівня, коли виготовлені електродні системи зможуть використовуватись в дешевих одноразових сенсорах.

## Література

1. Pleskov, Yu. V. Advances in electrochemical science and engineering [Text]/ Yu. V. Pleskov // Weinheim, Wiley-VCH. – 2003. – Vol. 8. – P. 209.



- Fujishima, A. Diamond electrochemistry [Text] / A. Fujishima, Y. Einaga, Tata N. Rao, Donald A. Tryk // Elsevier. — 2005. — P. 586.
- Евстифеева, Ю.Е. Свойства электродов из тетраэдрального аморфного углерода [Текст] / Ю.Е. Евстифеева, Ю.В. Плесков, А.М. Куцай, I. Bello. — Электрохимия, 2005. — Т.41. — №7. — С. 772–777.
- Дворкин, В.В. Использование ультра дисперсного наноалмаза для селективного осаждения бором алмазных пленок [Текст] / В.В. Дворкин, Н.Н. Дзбановсий, А.Ф. Паль, Н.В. Суетен, А.Ю. Юрьев, П.Я. Детков. — Физика твердого тела, 2004. — Т. 6. — Вып. 4. — С. 710–713.
- Pleskov, Y.V. Electrochem [Text] / Y.V. Pleskov, V.M. Mazin, Y.E. Evstefeeva, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya. — Laptev Solid State Lett., 2000. — Vol. 3. — P. 141.
- Фізичні властивості алмаза. Довідник [Текст] / під ред. В.Н. Новикова. — Київ «Наукова думка», 1987. — 192 с.
- Panizza, M. Electrochem. Commun [Text] / P. A. Michaud, G. Cerisola, C. Cominellis. — 2008. — Vol. 3. — P. 336.
- Davis, C.A. Thin Solid Films [Text] / C.A. Davis. — 1993. — Vol. 226. — P.30.
- Калиниченко, А.И. Физико-химические основы материаловедения [Текст] / А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий — Харьков, 2003. — №2. — С. 2.
- Zholudov, Yu.T. Electrochemiluminescent analyzer ELAN-3d for biomedical research Radiotechnics [Text] / Yu.T. Zholudov, D.V. Snizhko, A.V. Kukoba, O.M. Bilash, M.M. Rozhitskii. — 2009. — Vol. 158. — P. 180 – 186.

*З використанням методу спектроскопії електродного імпедансу досліджено кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал. Підібрано еквівалентні електричні схеми, які задовільно моделюють спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропоновано фізичну інтерпретацію для кожного елемента схеми. Розраховано коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі електродного матеріалу*

*Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, електрохімічна інтеркаляція, спектроскопія електродного імпедансу, коефіцієнт дифузії*

*С использованием метода спектроскопии электродного импеданса исследована кинетика процесса электрохимической интеркаляции ионов лития в пористый углеродный материал. Подобраны эквивалентные электрические схемы, которые удовлетворительно моделируют спектр импеданса во всем исследуемом диапазоне частот. Предложена физическая интерпретация для каждого элемента схемы. Рассчитан коэффициент диффузии ионов лития в структуре электродного материала*

*Ключевые слова: пористый углеродный материал, электрохимическая интеркаляция, спектроскопия электродного импеданса, коэффициент диффузии*

УДК 544.643.076.2:661.666.1

## КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ІОНІВ ЛІТІЮ В ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ

**В. І. Мандзюк**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент  
Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки\*  
E-mail: mandzyuk\_vova@rambler.ru

**Н. І. Нагірна**

Здобувач  
Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій\*  
E-mail: n.nagirna@mail.ru

\*Прикарпатський національний  
університет ім. Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

### 1. Вступ

Пошук ефективних матеріалів для літєвих джерел електричної енергії ведеться із залученням широкого спектру різноманітних матеріалів – халькогенідів перехідних металів, шаруватих силікатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1 – 4]. В останні десятиліття особлива увага приділяється дослідженню пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) мікро- та нанометричних розмірів з метою їх використання в якості електродного матеріалу

як в первинних, так і вторинних літєвих джерелах живлення [5 – 9]. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію у вуглецеві електроди супроводжується різноманітними процесами, такими як дифузія в розчин електроліту, міграція через поверхневу плівку, перенесення заряду на межі розділу вуглець / електроліт та дифузія всередині вуглецевого електроду. Для вивчення даних використовується цілий ряд методів, серед яких найбільш широкого поширення набув метод спектроскопії електродного імпедансу (CEI) [10, 11]. Даний метод дає можливість