

УДК 581.341

Д.В. Сніжко, О.А. Сушко

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків

МІКРО- ТА НАНОЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ

В роботі проведено розробку структури аналітичної системи, що базується на використанні мікро- та наноелектродів для електрохімічних досліджень. Наведена технологія виготовлення та результати тестування мікроелектродів з золотою робочою поверхнею в формі диску. На прикладі аналізу електрохемілюмінесцентного відгуку бірадикальної електрохімічної реакції з 9,10-діфеніл антраценом продемонстровано аналітичні можливості розробленої аналітичної системи.

Ключові слова: електрохемілюмінесценція, реєстрація фотона, аналітична система.

Мета та завдання роботи

Метою роботи є розробка технології виготовлення мікро- та наноелектродів (наноідів) для проведення електрохімічних (ЕХ) та електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ), включаючи методики високої роздільної здатності в часовому та просторовому виміру.

Для цього в роботі проведено вирішення таких задач.

В роботі розглянута класифікація наноідів, проведено аналіз існуючих методів виготовлення, тестування та областей використання наноідів. Розглянути аспекти використання таких пристроїв та їх переваги в аналітиці, включаючи використання в методі надшвидкої вольтамперометрії. Проведено дослідження модельної системи – розчину 9,10-діфеніл антрацена в розчині суміші розчинників ацетонітрилу з бензолом (3:1 за об'ємом) з добавкою фонового електроліту 0,5 М тетрабутіламонія перхлорат, з використанням методів надшвидкої вольтамперометрії. На прикладі дослідження ЕХЛ реакції в цій модельній системі проведено аналіз можливості дослідження одноелектронних актів в електрохімічних реакціях, через реєстрацію однофотонних актів, що супроводжують перенос електрона.

Вступ

У розробці сучасних електрохімічних сенсорів приділяють велику увагу можливості мініатюризації електродів до рівня мікро- та нанорозмірів. Дане питання є актуальним у світлі того, що можливе отримання унікальних якостей нових вимірювальних пристроїв та аналітичних систем, що використовують подібні електроди. Окрім використання мікроелектродів та ультрамікроелектродів для дослідження складу рідких, та твердих й газоподібних речовин методами електрохімічних аналізів все частіше реалізується не тільки у вигляді окремих лабораторних екземплярів мікросенсорних пристроїв, але й певних

комерційних зразків аналітичної техніки. Безумовно, пошук можливостей реалізації електродів мінімальних розмірів, тобто нанорозмірних електродів – наноідів, зі збереженням їх функціонального призначення, наприклад, як сенсорного елемента в електрохімічному аналізі, є одним з важливих напрямків наноелектрохімії.

Виготовлення наноідів є складною технічною задачею. Для розуміння проблеми виготовлення наноідів розглянемо основні критерії класифікації електродів для ЕХ аналізу.

Одним з важливих параметрів, що застосовуються для класифікації електродів, є геометрія робочої поверхні. Відповідно даному параметру електроди можливо поділити на велику кількість, однак, для ЕХ аналізу важливими факторами є гарна відтворюваність геометрії та технологічність виробництва. Проста форма також спрощує моделювання процесів транспорту електроактивних речовин, а отже й формування аналітичного сигналу, що важливе для використання електродів в сучасній аналітиці. З цих причин найбільше поширення отримали електроди наступних геометричних форм робочої поверхні: сферичні, полусферичні, дискові, циліндричні, кільцеві, щілинні, каналні, трубчаті, матриці електродів [1]. Так, за даними [1], доля мікроелектродів у вигляді диска за загальною розповсюдженістю є найбільш поширених – 50 %, для циліндричних мікроелектродів – 20 %, матриці електродів – 20 %, біля 10 % складають щілинні та кільцеві електроди, незначний процент мікроелектродів припадає на інші різновиди, наприклад, сферичні та квазісферичні.

Основні вимоги, що висуваються до наноідів, сформовані на базі опиту використання мікроелектродів та класичних електродів. Однак, подальша мініатюризація електродів до нанорозмірів визначає появу додаткових вимог в наслідок специфіки процесів та факторів, які впливають на роботу електрода.

Виготовлення нанодів залишається на рівні інноваційних технологій окремих зразків.

Відповідно вдосконалення технології їх виготовлення дозволить розширити дослідження та області використання.

При реалізації нанодів важливішим аспектом є можливість реалізувати електрод, інші є вторинними. Розробка відповідних відтворюваних технологій виготовлення нанодів з різноманітними матеріалами робочої поверхні відома для платини [2-5] та вуглецю [6, 7].

Однією з важливих властивостей, що стимулюють інтерес до використання ультрамікроелектродів, є інтенсивний транспорт речовини в області робочої поверхні електрода, що змінюються відповідно від лінійного до сферичного типу. Внаслідок інтенсифікації транспорту зменшуються обмеження, що визначені параметрами дифузії, на процеси, що супроводжують електроліз. Таким чином, на цих електродах становиться можливим дослідження гетерогенних констант швидкостей переносу електрона, що унеможливлено чи складно з використанням електродів класичного типу.

Іншим аспектом використання ультрамікроелектродів та нанодів, є можливість здійснювати ЕХ дослідження без додавання в систему фонового електроліту. В процесі електролізу для проходження струмів через електрохімічну систему необхідні переносники зарядів, тобто іони. В неполярних розчинниках становиться проблематичним реалізація традиційного вольтамперометричного експерименту без надлишку фонового електроліту, що зменшує омичні втрати потенціалу в вимірній ячейці. Однак його використання може призводити до залучення речовини або забруднювачів фонового електроліту в електрохімічні процеси, що досліджуються. В деяких випадках зміна фізико-хімічних характеристик досліджуємого зразка під впливом додавання фонового електроліту унеможливає отримання адекватних результатів.

Оскільки через мікроелектрод протікає значно менший струм, у порівнянні з класичними електродами, величина омичних втрат напруги стає достатньо малою, щоб її не враховувати у дослідженнях. Це властиво й нанодам, оскільки їх токи ще значно менші. Завдяки цьому, можливе розширення діапазону систем, що можливо вивчати, а також ліквідується необхідність використання фонового електроліту.

Покращення часової роздільної здатності ЕХ методів пов'язано зі швидкістю поляризації робочого електрода. При великих ємнісних (нефарадеєвських) струмах, що пов'язані з перезарядом подвійного електричного шару на межі електрод/розчин інші (фарадеєвські) процеси маскуються, їх становиться складніше дослідити. Таким чином, при зменшенні

електрода, зменшується розмір подвійного електричного шару та, відповідно, зменшується величина його ємнісних струмів. Це забезпечує більш швидке формування сигналу відгуку на цих електродах. Завдяки чому отримується ліпше співвідношення сигнал/шум, можливість проводити дослідження більш швидких стадій ЕХ реакцій, визначати швидко змінні продукти реакцій [8 – 12].

Можливість збільшити просторову роздільну здатність, за рахунок локалізації досліджень в малому об'ємі зразка є додатковим аргументом використання мікроелектродів та наноелектродів відповідно. Це досягається за рахунок зменшення часу експерименту, тобто електролізу, отже часове обмеження дифузії електроактивних речовин зменшує область, що залучається до ЕХ експерименту. Зменшуючи розміри електродів до 5 мкм, а час електролізу до 1 мкс, стає можливим обмежити область розчину, що залучена в дослідження, об'ємом в декілька піколітрів.

Виготовлення мікроелектроду

Запропонований спосіб виготовлення мікроелектроду складається з таких етапів.

На першому етапі золотий мікродріт попередньо очищується хімічним способом, щоб видалити зовнішній шар матеріалу. На наступному етапі мікродріт поєднується з дротом, що буде виконуватися як електричний провідник, шляхом припаювання. Потім дана конструкція мікродріт-провідник розміщується у скляному корпусі. Попередньо у скляній трубці чи капіляру відтягується кінчик після його розігріву та запаюється з відтягнутого кінця. Завдяки можливості точного розміщення зібраної конструкції мікродріт-провідник у скляному корпусі забезпечує точнішу аксіальну орієнтацію конструкції під час запаювання робочого кінця ультрамікроелектроду. Це зменшує можливість отримання небажаної еліптичної форми робочої поверхні на кінцевому етапі. При дотриманні співвісності мікродроту та корпусу при запаюванні останнього, дозволяють отримати мікроелектрод при відшліфовуванні в аксіальній площині дасть робочу поверхню в формі круга (диску).

Скляний корпус з розміщеним у середині поєднаними мікродротом та провідником підключається через відкритий кінець до вакуумного насоса за допомогою шлангу відповідного діаметру. Після створення вакууму у середині корпусу відтягнутий кінець корпусу розігривається. За рахунок зовнішнього тиску в місті розігріву електрод здавлюється покриваючи ізоляційним шаром з матеріалу корпусу мікродріт у місці розігріву. Після отримання достатньої довжини запаюної ділянки кінчика мікроелектрода з мікродротом у середині процес нагріву переривається та корпус електрода охолоджується. На-

ступним кроком є запаювання іншого кінця скляного корпусу шляхом його розігріву. Це здійснювати під вакуумом як і на попередньому етапі. При запаюванні другого кінця корпусу мікроелектрода забезпечується наявність відкритої ділянки дроту провідника, який у наступному використовуватиметься як електричний контакт до мікроелектрода та слугуватиме для підключення зовнішніх пристроїв. Відповідно даний кінець оформлюється як стрижень, петля чи підпаюється до контактної гільзи, переважно металевої.

Фотографія мікроелектрода виготовленого за розробленою технологією наведена на рис. 1.

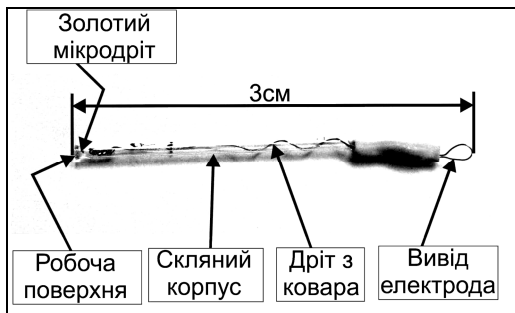


Рис. 1. Мікроелектрод з золотим електродом

Останнім етапом кінчик електрода механічно звільняється від ізолятора, шліфується та полірується для отримання відповідної якості робочої поверхні.

Наявність достатньо великої товщини стінок корпусу зменшує ємнісний зв'язок між дротом, що знаходиться у корпусі, та зовнішнім середовищем, відповідно забезпечується збільшення відношення сигнал/шум. Це зменшує паразитні ємнісні струми при роботі електрода. Висока напруга пробою та високий електричний опір матеріалу корпусу електрода зменшують паразитні токи виток майже до нуля, що також позитивно відбивається на зростанні відношення сигнал/шум. Хімічна інертність також забезпечує високі експлуатаційні характеристики.

Для отримання наноду для ЕХ досліджень проведено модифікацію наведеної технології, для чого після запаювання мікродроту в скло проводиться дослідження якості результату цього процесу, та за відповідним результатом здійснюється повторний розігрів кінця електрода з мікродротом з одночасним його витягуванням. Завдяки низькій температурі плавлення та пластичності золота відбувається витягування мікродроту та скла. При цьому зменшення діаметру мікродроту дозволяє отримати ділянку з субмікронним та навіть нанометровим діаметром.

Подальшими етапами є як й поперед, після заварювання іншого кінця електрода, відсікання кінця електрода з робочого боку, його шліфування та полірування в області звуження мікродроту.

ЕХЛ аналіз в режимі швидкісної розгортки потенціалу

Використання нанодів в методі ЕХЛ дозволяє обмежити в часі до декількох та просторі процес електролізу, забезпечивши, наприклад, проходження реакції тільки в об'ємі в декілька піко літрів та залучаючи в ЕХЛ реакцію окремі пари реагентів.

Отже в процесі дослідження реагують тільки поодинокі молекули. Через реєстрацію електрохемілюмінесцентного сигналу можливо контролювати факт цієї взаємодії під час електрохімічної реакції.

Таким чином, від статистичних спостережень в класичній ЕХ можливий перехід до стохастичного аналізу експерименту, що здійснюється на окремих молекулах.

Даний аспект особливо важливий для наноелектрохімічних досліджень, де прояв властивостей обумовлюється індивідуальною природою нанооб'єктів та їх взаємодією з оточенням.

Для дослідження можливостей використання мікро- та наноелектродів в методі електрогенерованої хемілюмінесценції зі швидкісною розгорткою потенціалу електрода в роботі проведена розробка експериментальної установки, структурна схема якої наведена на рис. 2.

Оскільки комерційне обладнання для електрохімічних досліджень не реалізує можливість роботи в швидкісних режимах.

Для генерації імпульсів збудження та реєстрації відгуку системи використано генератор сигналів довільної форми, що працює за принципом прямого цифрового синтезу Rigol DG3121A, спільно з 4-х каналним цифровим осцилографом Rigol DS1204B. Їх полоси частотного пропускання дозволяють реалізувати експеримент з наносекундною роздільною здатністю.

Інтерфейсом до електрохімічної ячейки виступає розроблений авторами швидкісний потенціостат, що підтримує високі швидкості наростання сигналів, роботу в високочастотній області. При цьому він володіє достатньою чутливістю і межею реєстрації електричних сигналів для роботи з електрохімічними ячейками з мікроелектродами.

Таким чином реалізується вимірний канал в розробленій аналітичній системі.

У поєднанні з електрохімічним обладнанням в склад вимірної системи включено обладнання для реєстрації окремих фотонів H-10682 Hamamatsu Photonics K.K., а також обладнання розробки авторів для синхронізації електрохімічних та оптичних вимірювальних приладів в одній аналітичній системі.

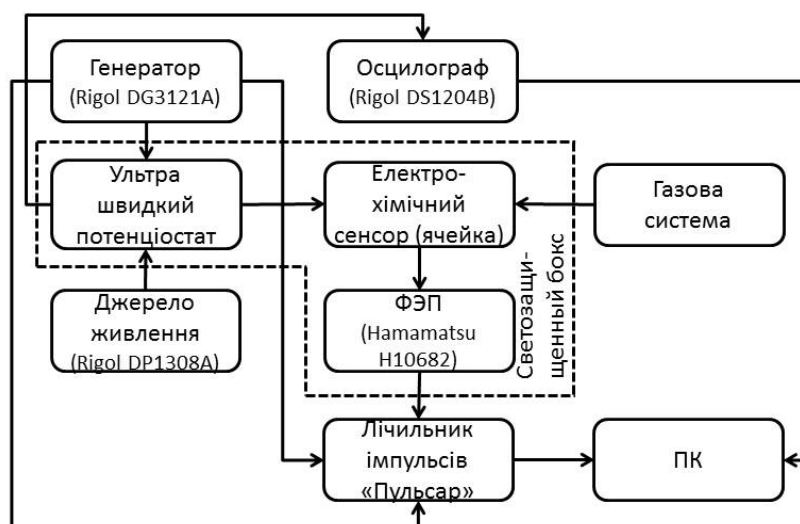


Рис. 2. Схема аналітичної системи для ЕХ досліджень на базі ультрамікроелектродів та нанодів: ПК – персональний комп'ютер, ФЭП – фотоелектронний помножувач.

Причиною використання більш складної схеми реєстрації оптичного випромінювання, ніж аналоговий (струмовий) режим фотоелектронного помножувача, є те, що аналітична система на отримання максимально можливої межі реєстрації, тобто роботи з слабкими за яскравістю системами.

Оскільки в електрохімічній ячейці в режимі швидкісної розгортки потенціалу на мікроелектроді в реакції залучається надто мала кількість речовини, відповідно, світловий відгук системи буде достатньо малим.

Такі переваги роботи ФЕП як високе співвідношення сигнал-шум, відокремлення імпульсів шуму в схемі дискримінатора, а також висока швидкість відгуку, дозволяють використовувати його для забезпечення потреб швидкісного експерименту.

Стабільність параметрів системи реєстрації в режимі лічби фотонів забезпечує високу точність вимірювання, а експериментальні дані більш відтворюваними та достовірні.

Динамічний діапазон роботи в режимі лічби фотонів на 2 – 3 порядки вище, ніж для аналогового (струмового) режиму у наслідку відсутності необхідності пере налаштовувати коефіцієнт перетворення струм-напруга. Висока роздільна здатність детектування оптичного сигналу зберігається навіть при роботі з інтенсивними джерелами, що дозволяє зберегти абсолютну точність вимірювань у всьому робочому діапазоні, таким чином реалізується більш точніші виміри.

На прикладі дослідження модельної системи – розчину 9,10-дифеніл антрацена в суміші розчинників ацетонітрила з бензолом (3:1 за об'ємом) з додаванням 0,5 М тетрабутил амонію перхлорату, проведено випробування аналітичних можливостей реєстрації однофотонних актів під час електрохімічних

процесів на ультра мікроелектроді з золота діаметром 25 мкм (див. рис. 3).

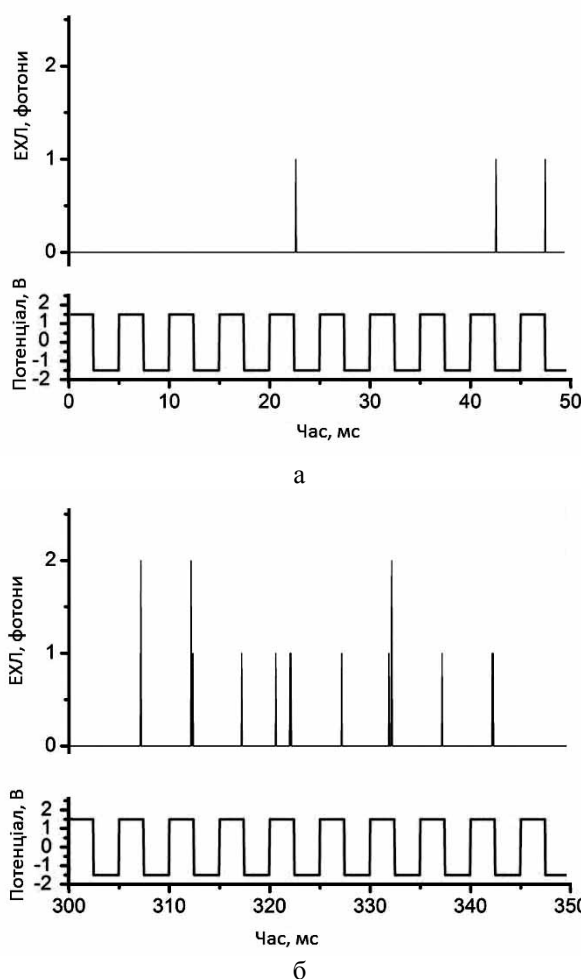


Рис. 3. Часові залежності ЕХЛ відгук та потенціал поляризації робочого електрода для різних проміжків часу спостереження: а – 0-50 мс; б – 300-350мс

З аналізу часових залежностей електрохемілюмінесцентного відгуку системи можна зробити декілька висновків.

Зі збільшення часу електролізу поблизу робочого електроду відбувається накопичення його продуктів, що при їх подальшій рекомбінації випромінюють фотони – аналітичний сигнал.

Факт спостереження фотонів під час початку анодної фази свідчить про менший час життя аніонів 9,10-дифеніл антрацена, ніж катіонів, це важливе при розробці аналітичних методик з застосуванням цієї речовини.

Можливість реєстрації окремих фотонів дає змогу проводити ЕХ та ЕХЛ дослідження з більшою роздільною здатністю як часовою так і просторовою.

Висновки

Запропонована технологія створення мікроелектроду у скляному корпусі дозволяє отримати технологічну конструкцію. Вона передбачає автоматизацію виробництва та проведення перевірки на кожному етапі виробництва.

За рахунок чого можливе зниження вибравки та витрати при виробництві. Це підвищує технологічність конструкції та отримуються високі експлуатаційні характеристики.

Використання мікроелектродів та нанодів в нестационарних методах електрохімічного аналізу, особливо в режимі швидкої розгортки потенціалу та імпульсних режимах має високий потенціал аналітичних можливостей оскільки відкриває нові можливості для вимірної техніки електрохімічного аналізу.

Інтеграція цих приладів до складу нових приладів та систем матиме перспективу в біології, екології та медицині.

Список літератури

1. A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin, *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, Wiley-VCH, New-York, 2003, p. 160.*
2. P.A. Christensen, *Chem. Rev.* 1992, 197.
3. C. Lee C.J. Miller, A.J. Bard *Anal. Chem.* 1991, 67, p. 4086.
4. C.J. Slevin, N.J. Gray, J.V. MacPherson et al., *Electrochem. Commun.* 1999, 1, p. 282.
5. Y.H. Shao, M.V. Mirkin, G. Fish, et al., *Anl. Chem.* 1997, 69, 1627.
6. D.K.Y. Wong, L.Y.F. Xu, *Anal. Chem.* 1995, 67, p. 4086.
7. X.J. Zhang, W.M. Zhang, X.Y. Zhou et al. *Anal. Chem.*, (1996), 68, p. 3338.
8. R.L. McGreery, *Chemical Reviews* (2008), 108, p. 2646.
9. I. Heller, J. Kong, K.A. Williams, C. Dekker, S.G. Lemay, *Journal of the American Chemical Society* (2006), 128, p.7353.
10. N.G. Tzierkezos, E. Rathsmann, U. Ritter, *Electrochemistry on Multi-walled Carbon Nanotubes in Organic Solutions, J Solution Chem:* (2011), 40, p. 1645.
11. H. Dai, E.W. Wong and C.M. Lieber, *Science* (1996), 272, p. 523.
12. T. W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi ad T.Thio, *Nature* (1996) 382, p. 54.

Надійшла до редколегії 8.04.2016

Рецензент: д-р фіз.-мат. наук, проф. А.І. Бих, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків.

МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Д.В. Снежко, О.А. Сушко

В работе проведена разработка структуры аналитической системы, базирующейся на использовании микро- и нанозлектродов для электрохимических исследований. Приведенная технология изготовления и результаты тестирования микроэлектродов с золотой рабочей поверхностью в форме диска. На примере анализа электрохемилуминесцентного отклика бирадикальной электрохимической реакции с 9,10-дифенил антраценом продемонстрировано аналитические возможности разработанной аналитической системы.

Ключевые слова: электрохемилуминесценция, регистрация фотона, аналитическая система/

MICRO- AND NANO-ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT SYSTEMS

D.V. Snizhko, O.A. Sushko

In this work the development of analysis system schema it's based on the using of micro- and nanoelectrodes for electrochemical assays. The fabrication technology and test results of gold microelectrodes with a gold work surface and a form of a disk. As the example the electrochemiluminescent response of biradical electrochemical reaction with 9,10-diphenyl anthracene the analytical capabilities of the analytical system were demonstrated.

Keywords: electrochemiluminescence, photon registration, analytical system/