

Electrochemistry at the tip

针尖上的电化学

Scanning Electrochemical Microscope
扫描电化学显微镜

SECM是一种电化学扫描探针技术，测量的电流是探针上通过电化学反应而产生的。SECM整体装置与ECSTM类似，通过双恒电位仪控制探针电位，有时也控制基底电位。探针通过压电控制器而移动。

SECM通常采用电流法，用超微电极做探头。SECM也可以用离子选择性电极做电位法实验。

SECM的操作原理和得到的信息与ECSTM不同。对于半径1-25 μm的电极，探针通常为密封在玻璃中的抛光铂或玻碳圆盘微电极。圆盘周围的玻璃通常磨成斜面，以使导电的圆盘周围绝缘层厚度很小。这样比较容易调节探针以便非常接近基底，而绝缘层碰不到表面。在SECM实验中，探针和样品（基底）置于含有电解质和电活性物质的溶液中（如浓度为C₀，扩散系数为D₀的物质O）。电解池中也包括一个参比电极和一个对电极。当探针远离基底并加上电位时，流过探头电极的稳态电流*i_{r,∞}*为

$$i_{r,\infty} = 4nFD_0C_0a$$

其中F为法拉第常数，n为探头上电极反应（O + ne → R）所涉及的电子数，D₀为反应物O的扩散系数，C₀为浓度，a为探头电极的半径。

当探针非常接近基底表面时(几个探针半径范围内)，电流受到两种因素扰动。首先，表面阻碍了O到探针的扩散，往往导致电流降低。然而，如果表面能再生物质O，例如，由于电极可以将探针产物R氧化到O，结果是O到探针的流量加大，导致电流增加。这样，探针电流为探针到基底的距离d，以及在基底上生成的并在探针上具有电活性物质的反应速率的函数。这种SECM操作方式称为反馈模式(feedback mode)。另外一种为收集模式(collection mode)，其中探针固定在靠近基底，电位控制在可以检测到基底生成的电活性物质。

SENSOLYTICS扫描电化学显微镜

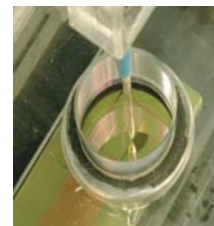
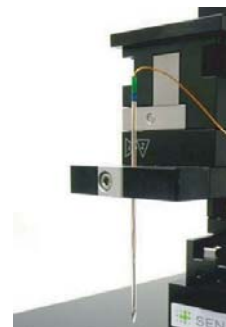
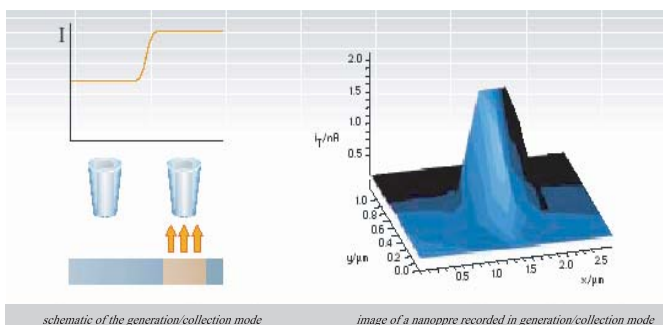
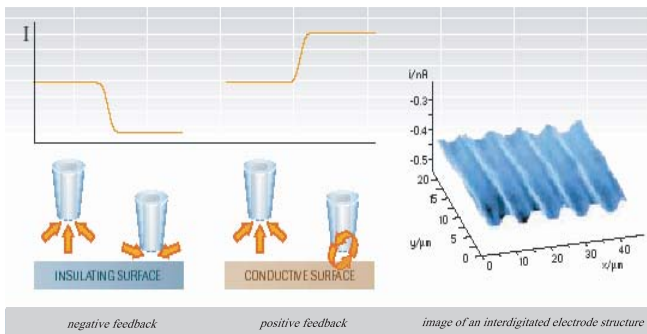
●多才多艺●任意升级●开箱即用

针尖上的电化学

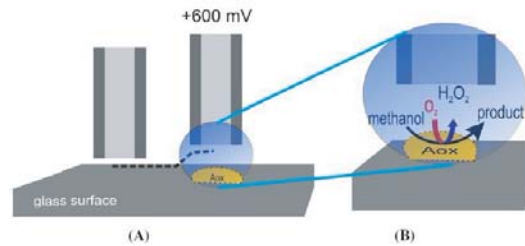
在短距离内，微电极上的电化学反应受到分析样品特性的影响。所谓的“反馈”模式可以区分表面的导电和非导电范围。

当扫描一个非导电区域时，趋向于微电极的半球扩散受到表面抑制，电化学反应的速率也受到限制，导致被测量电流降低（负反馈）。

导电区域能够增强氧化还原介质的再循环，因此导致电流的增加（正反馈）。



当反馈模式需要一种可逆的氧化还原介质时，产生/收集(generation/collection)模式通常检测电活性物质，这些物质产生于样品的活性部分。为此目的，Sensolytics SECM配置了一个双恒电位仪，用于对样品施加偏置电位。



使用碳纤维微电极的单细胞扫描（剪切力）

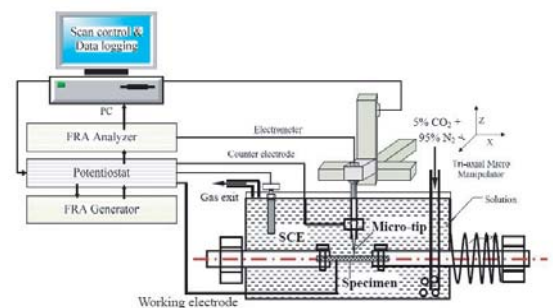
标准配置(Base-SECM):

所有SECM实验的关键，完整的扫描电化学显微镜标准配置(Base-SECM)包括:

- 高质量的步进电机控制三维定位系统: 25×25×25 mm范围, 31.25 nm分辨率。
- 功能强大的双恒电位仪, 提供用户所需的所有电化学技术。
- 全电脑操作的控制系统。
- 标准配置主要用来使用10-100 μm直径电极扫描非常平的表面。

可选“高分辨率”(Option High Res)

为改进Sensolytics SECM标准配置(Base-SECM)的成像质量, 模块选项“高分辨率”提供一个压电定位系统。它提供1nm分辨率的100×100×100 μm扫描范围, 并且包括一个基于三点自动测量的“倾斜(tilt)补偿功能”。



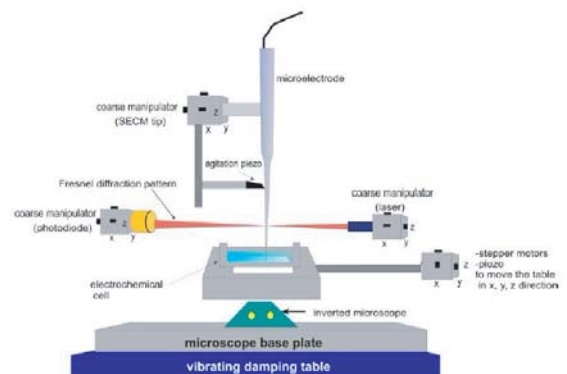
微区交流阻抗LEIS测量示意图

可选“微区交流阻抗”(Option LEIS)

在腐蚀研究中, 微区交流阻抗是一个很受欢迎的方法, 因为LEIS不但更加易于控制探针位置, 也可以得到更加深入的界面电化学信息。

可选“剪切力”(Option Shearforce)

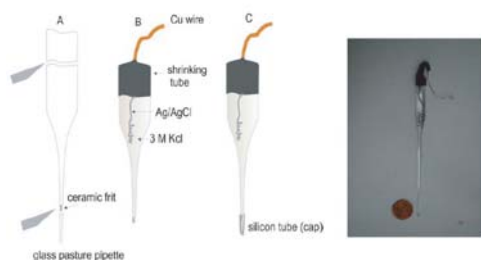
为了精确分离形貌和电化学信息, 模块选项“剪切力”可以提供针尖到样品的分离控制功能。针尖通过复杂的反馈机理被控制在高于样品表面50-300nm恒定距离(Constant distance)。



剪切力测量示意图

探针：微电极，超微电极和纳米电极

Sensolytics提供大量的各种不同类型SECM探针电极：盘电极活性面积在微米和超微米范围（分别为100-25 μm 和25-1 μm ）；微参比电极和微对电极；还提供活性面积低于微米范围的纳米电极（直径200-500nm）。



微参比电极



铂纳米电极

Sensolytics SECM的关键概念在于“模块化”，用户可以在任何时间自由地进行模块功能升级，这样能够满足客户的特殊需要。另外，我们不会局限于目前在这里看到的技术参数，我们还可以提供产品定制。

技术规格和参数：

定位系统： 三维轴向步进电极控制系统
动态范围： 25 \times 25 \times 25mm
分辨率： 1/32 μm (31.25nm)计算
电化学： 所有系统全部配置一个电脑控制双恒电位仪
电位范围： $\pm 2\text{V}$
最大电压： $\pm 12\text{V}$
电位分辨率： 1mV
最大电流： $\pm 10\text{mA}$

工作电极 1
电流范围： 100pA - 10mA (9档)
电流分辨率： 电流范围之0.1%， <100fA
电流精度： \leq 电流范围之0.3%
 $\leq 0.5\%$ ， 在10nA电流范围
 $\leq 1\%$ ， 在100pA电流范围

工作电极 2
电流范围： 100pA-10mA (9档)
电流分辨率： 电流范围之0.1%， <100fA

扫描模式： 恒定高度(Constant height)
可选“倾斜校正”(Tilt compensation)
电流依赖z向控制(Current-dependent z-control)

电化学技术：
线性扫描/循环伏安： 扫描速度1-500mV/s
差分脉冲/常规脉冲： 脉冲宽度1-300ms
方波： 频率 1-400Hz
交流伏安
计时电位/计时电流

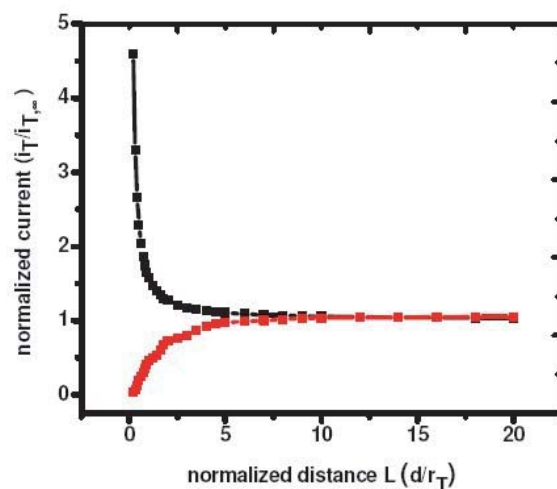
可选“高分辨率”： 附加压电驱动控制系统。
动态范围： 100 \times 100 \times 100 μm
分辨率： 1nm

可选“剪切力”： 剪切力模块功能选项基于压电—压电读出针尖与样品表面之间相互反应，这个相互反应的间距小于300nm。

SECM应用

渐进曲线

当探针从几个探针半径的距离移向基底时，探针电流 i_T 与基底间距 d 的函数曲线，称为渐进曲线(approach curve)，这一曲线提供了有关基底本质方面的信息。



表面形貌和反应活性成像

如果探针在基底上沿x-y平面扫描，通过记录电流（与 d 变化相关）相对于探针x-y平面位置的变化，可以获得表面形貌图象。

SECM也可以用于测绘电极表面逐渐变化的反应活性区。对于以恒定高度距离 d 扫过基底表面的探针所生成的反应物 R ，反馈电流为 R 在基底不同部分氧化速率的一种度量。

探针在靠近样品表面扫描并记录作为x-y-z坐标位置函数的探针电流，可以得到三维的SECM图像。SECM已用于导体或绝缘体等各种样品表面的成像，得到表面化学或生物活性分布图及表征纳米孔中的扩散传质。

均相反应动力学测量

SECM可以在不同模式下研究探针或基底上生成产物的均相反应，这种反应类似于其它双电极实验。基于SECM的收集模式、反馈模式及其与计时安培法、扫描循环伏安法等电化学方法的联用，已用于测定均相化学反应动力学和其它类型的与电极过程耦联的化学反应动力学。

生物分析中的应用

主要包括DNA测定，活细胞中酶的测定及抗原的测定。最早的应用是1999年Bard小组用信号灵敏度小于0.05 pA的SECM/STM仪，把未绝缘的纳米电极插入置于潮湿空气的云母片表面的超薄液层里，进行图形扫描，得到了包括酶、DNA、抗原在内的生物大分子的图像，其分辨率可达几个纳米。这是首次利用SECM得到分子的图像。

SECM可用于观察人工或天然的生物体系。电流法和电位法（离子选择电极）都可以被使用。这方面的例子包括：人造和天然皮肤的离子或分子的渗透、生物酶活性的分布和检测、植物叶子的光合作用和呼吸作用的研究、破骨细胞的钙离子和过氧化物的测量、抗原抗体及DNA的成像，等等。

相关文献：

✂ Visualization of local biocatalytic activity using scanning electrochemical microscopy

局部生物催化活性的SECM成像研究

✂ Adsorbed protein detection by scanning electrochemical microscopy

用SECM检测蛋白质吸附

Journal of Electroanalytical Chemistry 635 (2009) 69–74

✂ Imaging Biocatalytic Activity of Enzyme-Polymer Spots by Means of Combined

Scanning Electrochemical Microscopy/Electrogenerated Chemiluminescence

SECM成像和电致化学发光研究酶活性

Anal. Chem. 2009, 81, 5070–5074

腐蚀研究

由于SECM可以原位测量金属/溶液界面的电场分布，表达金属表面二维方向微区电化学活性点的位置和活性大小，跟踪活性点变化过程和影响因素。因此已成功应用于研究多种形式的局部腐蚀，如点蚀发生和发展过程的机理，缝隙腐蚀的消长，应力腐蚀，焊缝腐蚀行为，缓蚀剂作用机理，涂层的破坏机理。

对于易钝化的金属或合金，其腐蚀行为很大程度上取决于钝化膜的结构和性能，利用SECM可以研究钝化膜局部电子导电特性与局部腐蚀行为之间的关系，通过电位、电流三维扫描图像可以显示钝化膜生长、破坏时表面局部电位和活性点的变化情况，显示钝化膜电子转移的阻挡层厚度，以及钝化膜的破坏程度。

利用电流三维扫描图像，SECM还可以用于研究有机/金属涂层或转化膜的破坏和自修复效果。恒定电位下的重复成像显示SECM可用来观察材料腐蚀的动力学特征。

SECM在腐蚀研究中的应用已经开始向更高的空间分辨率发展，比如：以固定频率下的交流测量（AC-SECM）配合剪切力（Shearforce）测量，可以对微米级别的腐蚀点成像，明显提高了点蚀初始期的空间分辨率。

AFM/SECM结合，测量合金内部金属化合物之间粒子的成像，揭示腐蚀合金局部腐蚀过程的初始过程中金属化合物间粒子的多少和局部溶解对局部腐蚀形成的贡献。

EIS/SECM结合可以获取局部特征点的交流阻抗信息，使腐蚀研究进一步向微观化发展。

相关文献：

- ✘ Constant-distance mode AC-SECM for the visualisation of corrosion pits
恒距离模式（剪切力）SECM点蚀成像研究
Electrochemistry Communications 9 (2007) 1793–1797
- ✘ Frequency-Dependent Alternating-Current Scanning Electrochemical Microscopy (4D AC-SECM) for Local Visualisation of Corrosion Sites
用交流SECM成像研究不锈钢点蚀
Chem. Eur. J. 2008, 14, 3968 3968 – 3976
- ✘ SECM Imaging of Interfacial Processes in Defective Organic Coatings Applied on Metallic Substrates Using Oxygen as Redox Mediator
使用反馈模式SECM成像研究涂料腐蚀
Electroanalysis 2009, 21, No. 24, 2640 – 2646
- ✘ Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments
使用反馈模式SECM成像研究有机涂层的早期失效
Corrosion Science 52 (2010) 748–753
- ✘ Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments
SECM和交流阻抗研究缓蚀剂
Acta Biomaterialia 6 (2010) 1772–1782
- ✘ Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution
微区交流阻抗研究钢管焊点局部腐蚀特性
Corrosion Science Volume 51, Issue 8, August 2009, Pages 1714-1724

异相电荷转移反应研究

SECM探针可移至非常靠近样品电极表面从而形成薄层池，达到很高的传质系数，且SECM探针电流测量很容易在稳态进行，具有很高的信噪比和测量精度，也基本不受iR降和充电电流的影响，被广泛用于异相电荷转移反应及其动力学研究。

液/液界面研究

SECM用于液/液界面研究时，两相的电位取决于两相中电对的浓度。此时电子转移在探针附近微区内发生，而离子转移在整个相界面发生，因而可以区分电子转移与离子转移过程，减少电容电流和非水相iR降的影响。主要用于研究界面电子转移及膜的形成、界面离子的转移和界面反应活性。

薄膜表征

SECM可监测微区反应，因此也是研究电极表面薄膜的十分有效的技术。它既可以通过媒介反应进行测量，也可以把探针伸入膜中直接测量，为研究高分子膜内传质过程提供了十分重要的手段。已用于研究膜动力学与光电化学性质，考查膜性质和用离子选择膜证明离子流的存在等。

微区加工

当探针移至样品表面时，电子转移局限于靠近样品表面的小的区域，故可用SECM进行微区沉积或刻蚀。

与其它测量技术的连用

- SECM 与石英晶体微天平(QCM) 联用，测量金属点蚀。
- SECM 与原子力显微镜(AFM) 联用，同时提供高空间分辨率的电化学和基底形貌信息，已用于表面刻蚀和固/液界面研究。
- SECM 与扫描光学显微技术联用，同时进行扫描电化学和光学研究，以获得空间分辨信息。
- 与表面等离子共振仪SPR连用，研究微区膜厚变化和细胞色素c分子构造变化。

文献索引：

☞ Scanning Electrochemical Microscopy Combined with Surface Plasmon Resonance: Studies of Localized Film Thickness Variations and Molecular Conformation Changes

Anal. Chem. 2006, 78, 1418-1424

德国 Sensolytics 扫描电化学显微镜

生产厂家	中国总代理：天津德尚科技有限公司	
德国 Sensolytics GmbH	天津总部	广州联络处
地址：Universitäts str.142 44799 Bochum Germany 电话：+49 234 70890-95 传真：+49 234 70890-97	地址：天津市河西区大沽南路 恒华大厦2-180（300202） 电话：022-58196933 传真：022-58196977 Email：sales@brillante.com.cn	地址：广州市新港西路鹭江西街 4-6-203房（510300） 电话：135 0302 4342 Email：btzeng@brillante.com.cn
公司网址 www.brillante.com.cn		