

# TEHNIKA VRSTIČNE VIBRIRAJOČE ELEKTRODE IN VRSTIČNA ELEKTROKEMIJSKA MIKROSKOPIJA

<sup>1</sup>Miha Hren, <sup>1</sup>Tadeja Kosec, <sup>1</sup>Andraž Legat, <sup>2</sup>Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

<sup>1</sup>Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva ulica 12, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Z uvedbo ultramikroelektrod (angl. *ultramicroelectrode* – UME) v raziskovalne namene so se začele razvijati tudi številne tehnike za merjenje lokalnih procesov. Majhna površina elektrod omogoča izvajanje meritev hitrih elektrokemijskih reakcij in merjenje določenih snovi na majhni površini. Z vpeljavo natančnega premikanja elektrod po prostoru so se na področju elektrokemije uveljavile tehnike: vrstična referenčna elektroda (angl. *Scanning Reference Electrode Technique* – SRET), lokalna elektrokemijska impedančna spektroskopija (angl. *Local Electrochemical Impedance Spectroscopy* – LEIS), tehnika vrstične vibrirajoče elektrode (angl. *Scanning Vibrating Electrode Technique* – SVET) in vrstična elektrokemijska mikroskopija (angl. *Scanning Electrochemical Microscopy* – SECM). Zadnji dve tehniki bosta v tem delu podrobno opisani s poudarkom na njunem delovanju, potrebnih napravah za izvedbo meritev in aplikacijah posameznih metod. Navedenih je tudi nekaj primerov, kjer sta metodi komplementarno uporabljani.

**Ključne besede:** elektrokemija, SVET, SECM

## Scanning vibrating electrode technique and scanning electrochemical microscopy

### ABSTRACT

With the introduction of ultramicroelectrodes (UMEs) in the field of scientific research, numerous new techniques emerged for studying localized near-surface processes. The small surface area of UMEs allows for measurement of rapid chemical reactions and substances over a small area. In combination with precise motion devices, several measuring techniques were established in the field of electrochemistry. These include Scanning Reference Electrode Technique (SRET), Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS), Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) and Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). The latter two techniques are the subject of this paper, with special emphasis on their operation, the required devices and practical applications. Some examples of their complementary usage are also mentioned.

**Keywords:** electrochemistry, SVET, SECM

## 1 TEHNIKA VRSTIČNE VIBRIRAJOČE ELEKTRODE

Tehnika vrstične vibrirajoče elektrode je metoda za merjenje porazdelitve električnega potenciala v raztopini tik nad površino korodirajočega kovinskega materiala [1]. Končni rezultat meritve je prikaz porazde-

litve gostote korozijskih tokov na površini delovne elektrode, ki se preračuna iz izmerjenega potencialnega gradienta. Metoda je bila prvotno namenjena za merjenje živčnih impulzov, kasneje pa so jo privedili tudi za elektrokemijske meritve. Deluje po principu vertikalno ali horizontalno vibrirajoče sonde, ki v bližini delovne elektrode zazna izmenični signal z enako frekvenco, kot je frekvenca vibriranja. Amplituda izmenične napetosti je proporcionalna gostoti lokalnega korozijskega toka na tem mestu.

### 1.1 Postavitev naprav in delovanje

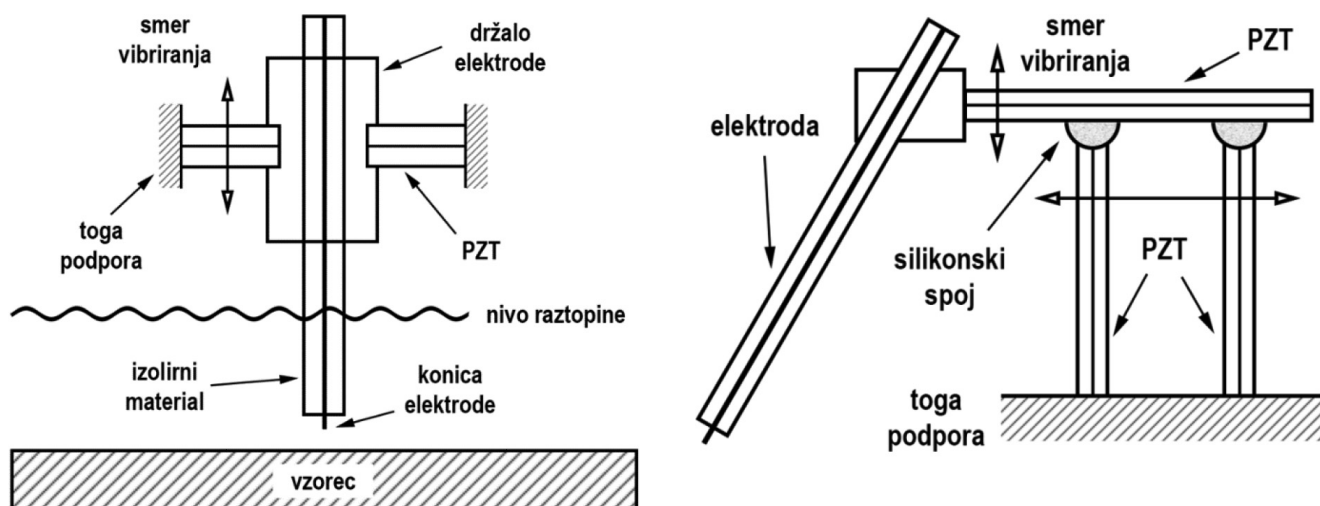
Tehnika vrstične vibrirajoče elektrode (angl. *Scanning Vibrating Electrode Technique* – SVET) za svoje delovanje uporablja sondo (angl. *probe*) iz platine, ki je po večjem delu dolžine obdana z izolativnim materialom (neizolirana je le konica sonde) in je na toge podporne elemente pritrjena preko piezoelektričnih pretvornikov (angl. *piezoelectric transducer* – PZT). Piezoelektrični pretvorniki so naprave, ki se na podlagi električnih impulzov mehansko odzovejo. Ti odzivi so po navadi raztezanje ali krčenje materiala, ki se lahko v specifični aplikaciji uporablja za mehansko premikanje ali ustvarjanje vibracij. **Slika 1** shematsko prikazuje piezoelektrični pretvornik v vzbujenem in nevzbujenem stanju.

S kombinacijo večjega števila piezoelektričnih elementov lahko dosežemo premikanje sonde v vertikalni smeri glede na površino delovne elektrode, horizontalni smeri ali v obeh smereh hkrati. Dve taki aplikaciji sta prikazani na **sliki 2**. Leva slika prikazuje na obeh straneh vpeto sondo, ki ima omogočeno le vertikalno vibriranje, medtem ko je bolj pogosta desna aplikacija, ki prikazuje sondo z vertikalnim in horizontalnim vibriranjem.

Izmenična napetost za vibriranje se ustvari z oscilatorjem. Frekvence vibriranja so med 10 Hz in 1000 Hz, amplitude gonilne napetosti pa med 2 V in 10 V [1]. Enako frekvenco ima tudi signal, ki ga



**Slika 1:** Piezoelektrični pretvornik v nevzbujenem stanju in obeh vzbujenih stanjih. Siva barva pomeni del PZT, ki je pod električno napetostjo. V tem primeru se ta del skrči.



Slika 2: Primer vertikalno vibrirajoče elektrode (levo) in elektrode z možnostjo vibriranja v obe smeri (desno)

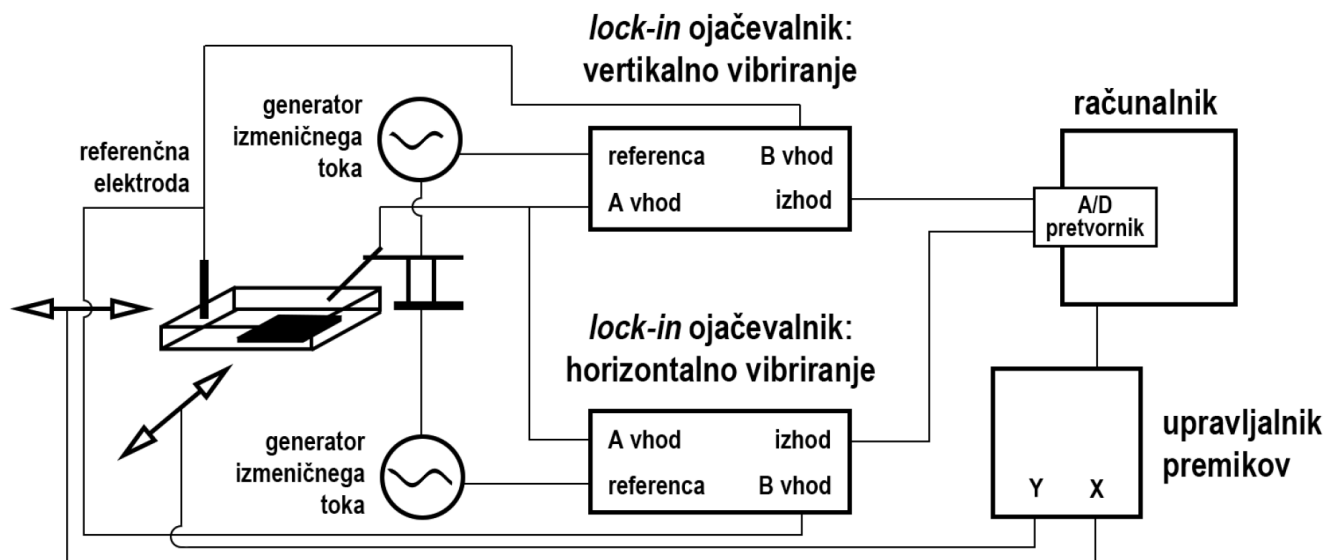
izmeri vibrirajoča sonda v elektrolitu. Ker je pogosto amplituda signala zelo majhna in v enakem velikostnem razredu kot šum, se za ojačenje signala uporablja *lock-in* ojačevalnik (angl. *lock-in amplifier*), ki kot referenčni signal za filtriranje uporabi kar izmenično napetost oscilatorja. Shematsko so vse potrebne naprave za delovanje metode SVET predstavljene na sliki 3.

Pri horizontalnem in vertikalnem vibriranju sta potrebna dva ločena *lock-in* ojačevalnika in oscilatorja, za vsako smer vibriranja svoj par. Izhodni signal ojačevalnikov je preko analogno-digitalnega pretvornika povezan z računalnikom, preko katerega se upravlja tudi miza z vzorcem. Miza omogoča premike v ravnini vzorca in je najpogosteje krmiljena s koračnimi motorji (angl. *stepper motors*), s katerimi se lahko spremlja in določi lokacija meritve na vzorcu. Obstaja tudi hitrejša implementacija s servomotorji,

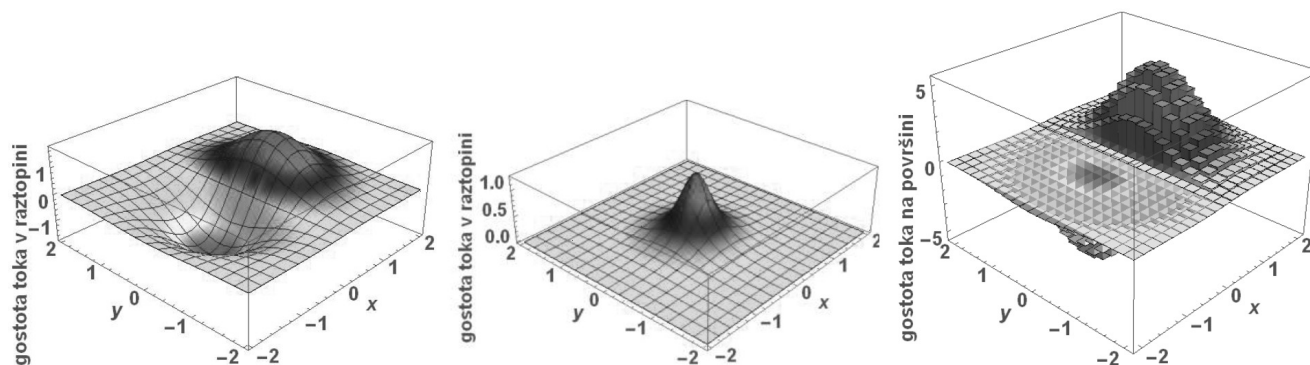
kjer morata biti frekvenci vzorčenja in gonilne napetosti motorjev enaki. Taka implementacija doda šum, zato je pri občutljivih meritvah manj zelena [1].

## 1.2 Obdelava rezultatov

Izmerjeni rezultati podajo nihanje potenciala med dvema skrajnima legama sonde. Za izračun lokalne gostote toka  $i_{\text{lokalni}}$  v raztopini, ki se izračuna po enačbi (1), je pomembna razlika potencialov  $\Delta V_{\text{sonde}}$  med tema dvema legama. V enačbi (1)  $\kappa$  pomeni prevodnost raztopine in  $d$  razdaljo med obema skrajnima legama vibrirajoče sonde. Ločeni rezultati obeh smeri vibriranja podajo horizontalno in vertikalno skalarno komponento vektorja gostote toka. Lahko se obravnavata ločeno, pogosteje pa so rezultati prikazani v vektorski obliki.



Slika 3: Shematska postavitev naprav, potrebnih za delovanje SVET-metode



**Slika 4:** Primeri grafov različnih porazdelitev gostote toka. Levo je predstavljena izmerjena gostota toka v raztopini, v sredini gostota toka v elektrolitu, ki jo povzroči točkovni vir na površini vzorca, in desno numerično izračunane vrednosti točkovnih virov na površini vzorca. Grafi so reprezentativni in ne pomenijo dejanskih meritev.

$$i_{\text{lokalni}} = \frac{\Delta V_{\text{sonde}} \cdot \kappa}{d} \quad (1)$$

Kot zadnji korak je treba meritve gostote toka v elektrolitu pretvoriti v gostoto korozijskega toka na površini delovne elektrode. Za to sta bili razviti dve metodi. Prva razdeli površino elektrode na mrežo kvadratnih elementov, kjer se za vsak element predpostavi ponor ali izvir točkovnega električnega toka  $I$  [1, 2] na površini vzorca. Tok vsakega elementa po enačbi (2) povzroči v elektrolitu potencial  $\phi(x, y)$ , pri čemer je  $\kappa$  prevodnost elektrolita,  $x$  in  $y$  sta koordinati na površini elektrode,  $h$  je oddaljenost med delovno elektrodo in ravnino merjenja v elektrolitu in  $d$  razdalja med obema skrajnima legama sonde pri vibriranju. Končni (izmerjeni) potencial po tem modelu pomeni superpozicijo potencialov, ki jih povzročijo posamezni točkovni viri toka. Za preračun potenciala  $\phi$  v gostoto toka se uporablja enačba (1).

$$\phi(x, y) = \frac{1}{2\pi\kappa} \left[ \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (h+d)^2}} \right] \quad (2)$$

Cilj metode je torej določiti jakost posameznih tokov na površini elektrode na podlagi porazdelitve potenciala v elektrolitu blizu površine. To se izvede z iterativnim postopkom, kjer se pri vsakem koraku najprej določi mesto največje gostote električnega toka v absolutnem smislu. Na podlagi izbrane mreže kvadratov se gostota toka pomnoži s površino kvadratnega elementa, pri čemer se 25 % izračunanega toka pripiše pripadajočemu kvadratnemu elementu in z enačbama (1) in (2) določi porazdelitev gostote toka v elektrolitu, ki ga ta delež toka na površini povzroči. Porazdelitev gostote se odšteje od izmerjene gostote toka in s tem se korak konča. V naslednjem koraku se poišče maksimum na novi, odšteti gostoti toka. Iteracija se ponavlja, dokler gostota toka ni zmanjšana do take mere, da je le še 0,5 % izhodiščne vrednosti. Tokovi, ki so bili dodeljeni posameznim elementom na mreži kvadratov, se seštejejo in delijo s površino kvad-

rata. Primeri rezultatov v posamezni fazi postopka so prikazani na **sliki 4**.

Druga metoda [1] za izračun gostote toka na površini elektrode uporablja hitro Fourierjevo transformacijo (angl. *fast Fourier transformation* – FFT). Porazdelitev potencialov nad elektrodo  $\phi'(x, y)$  je tukaj predstavljena kot produkt dveh funkcij (enačba (3)), pri čemer je  $i(x', y')$  porazdelitev gostote toka na površini,  $g(x, y)$  pa je faktor vpliva te gostote na porazdelitev potencialov v elektrolitu. Faktor je opisan z enačbo (4), pri čemer je  $\phi$  za točkovni izvir ali ponor enak kot pri enačbi (2).

$$\phi'(x, y) = i(x', y') * g(x, y) \quad (3)$$

$$g(x, y) = \frac{\phi(x, y)}{I} \quad (4)$$

Ker se podatki pri metodi SVET pridobivajo v konstantnih korakih  $\Delta_x$  v smeri  $x$  in  $\Delta_y$  v smeri  $y$ , se lahko za izračun uporabi diskretna Fourierjeva transformacija po enačbi (5).

$$\begin{aligned} \Delta\phi(x, y) &= \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} i(n\Delta_{x'}, m\Delta_{y'}) * g(x - n\Delta_{x'}, y - m\Delta_{y'}) \quad (5) \end{aligned}$$

### 1.3 Primeri uporabe

#### Lokalna korozija

Neenakomerno porazdeljena katodna in anodna mesta na površini kovine povzročajo lokalno korozijo, kot je na primer jamičasta korozija. S SVET-tehniko je mogoče izmeriti potencialna mesta za nastanek anodnih mest, še preden je to vidno s prostim očesom. Če z meritvami zajamemo celotno površino elektrode, bi morala biti vsota vseh tokov po površini enaka 0.

#### Galvanska korozija

Pri sklopitvi dveh kovin, ki imata signifikantno različne korozijske potenciale v določenem mediju, je ena kovina katoda in druga anoda. SVET-metoda omogoča vpogled v porazdelitev galvanskega toka po

površini s posebnim poudarkom na prehodu med obema kovinama. Meritve so se uporabile tudi za opazovanje časa, ki je potreben, da se na obeh elektrodah vzpostavi stabilno anodno oziroma katodno stanje po sklopitvi obeh kovin [3].

### Prevleke

Premazi ščitijo kovino pred korozijo, dokler ne nastane poškodba premaza, kjer del kovine postane izpostavljen agresivnemu okolju. Pri organskih premazih nastanejo zaradi majhne anodne površine izpostavljene kovine (neprekrute s premazom, npr. pri poškodbah) in velike katodne površine premaza zelo visoke lokalne korozijske hitrosti. Če pa prevleka deluje kot pasivna katodna zaščita, velja obratno. SVET-metoda omogoča merjenje lokalnih korozijskih tokov v bližini mest z napako in na površini [1].

### Korozijski inhibitorji

S SVET-tehniko lahko pridobimo podatke o inhibicijski učinkovitosti korozijskih inhibitorjev glede na porazdelitev lokalnih korozijskih tokov blizu površine podlage. Metoda je posebej uporabna, ko želimo ugotoviti vpliv korozijskega inhibitorja na lokalno korozijo [1].

## 2 VRSTIČNA ELEKTROKEMIJSKA MIKROSKOPIJA

Vrstična elektrokemijska mikroskopija je metoda za merjenje lokalnih korozijskih tokov in potencialov na prehodu med trdno snovjo in tekočino, med dvema tekočinama ali med tekočino in plinom [4]. Metoda za svoje delovanje izkorišča redokso reakcijo, ki poteka med konico sonde in opazovano površino. Hitrost reakcije je regulirana s potencialom sonde in razdaljo med sondo in mestom opazovanja.

Kot prvi je leta 1989 uporabil izraz SECM (angl. *Scanning Electrochemical Microscopy*) in metodo karakteriziral Allen J. Bard [5], ki je prikazal več različnih načinov uporabe metode za merjenje porazde-

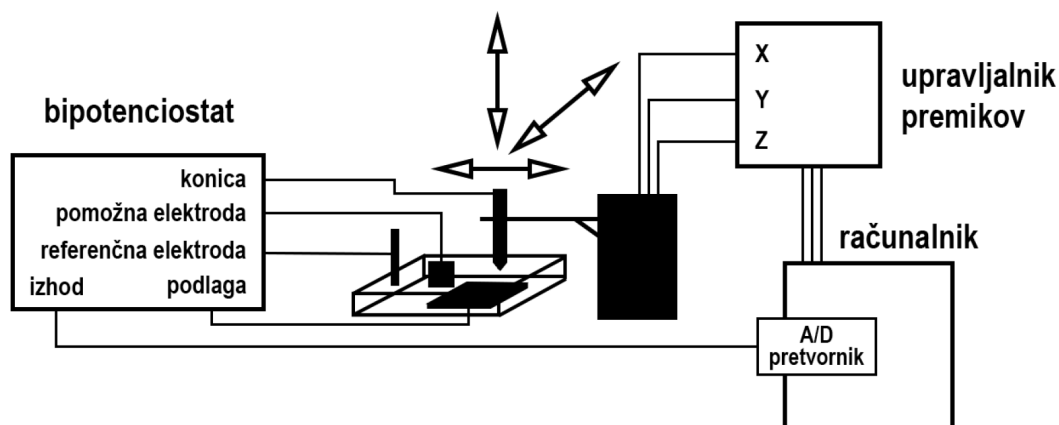
litve potencialov po površini kovinske elektrode. Že takrat je bilo znano, da se bo tehnika lahko uporabila tudi za meritev topografije površine vzorca. Do leta 1994 je bila metoda relativno malo uporabljena v raziskovalne namene [6], nato pa je letno število člankov na temo SECM začelo naraščati, tudi po zaslugi prve komercialne naprave v letu 1999 [4].

### 2.1 Postavitev naprav in delovanje

Ultramikroelektroda, ki se je kot sonda prvič pojavila pri vrstičnih tunelskih mikroskopih in nekaj let kasneje pri SECM, je elektroda z nekaj mikrometrov široko konico. Prednosti uporabe take elektrode so zmanjšana ohmska upornost pri meritvah v elektrolitu, hitra vzpostavitev ravnovesnega stanja korozijskega potenciala in majhna velikost, ki omogoča meritve na mikroskopski ravni z visoko ločljivostjo. Najpogostejše elektrode so valjaste oblike iz platine in zaključene z ravno zbrušeno površino v obliki diska, najpomembnejša parametra pa sta polmer izpostavljene kovinske konice  $a$  in polmer elektrode skupaj z zunanjo izolacijo  $r_g$ . Razmerje  $r_g/a$  je v večini primerov manjše ali enako 10 [4].

Obstajajo tudi konice premera nekaj nanometrov, ki pa so zaradi majhne površine manj primerne za ugotavljanje kinetičnih procesov in se uporabljajo za ugotavljanje topografije površine. Pri SECM je ultramikroelektroda (angl. *ultramicroelectrode* – UME) pritrjena na napravo za fino prostorsko premikanje sonde, ki je preko krmilnika povezana in upravljana z računalnikom. Shematsko so komponente za izvajanje SECM-meritev prikazane na **sliki 5**.

Za nastavljanje pozicije UME z nanometrsko natančnostjo skrbijo piezoelektrični pretvorniki, prikazani v prejšnjem poglavju na **sliki 1**. Pri premikanju vertikalno na opazovano površino je potrebna visoka natančnost, saj razdalja med konico in površino vpliva na izračun korozijskih tokov. Za bolj grobo premikanje sonde, predvsem v smereh horizontalno na



**Slika 5:** Shematska postavitve naprav, potrebnih za delovanje SECM-metode

opazovano površino, so piezoelektričnim pretvornikom pogosto dodani še koračni (angl. *inchworm*) motorji. Potencial na sondi ali opazovani podlagi je reguliran preko bipotenciostata (angl. *bipotentiostat*) glede na referenčno nasičeno kalomelovo elektrodo, pri čemer se ločeno merita tok na sondi in opazovani površini. Miza za držanje vzorca je pogosto izolirana pred vibracijami in obdana s Faradayevo kletko, saj so lahko merjeni tokovi velikostnega razreda femtoampera in premiki sonde velikostnega razreda nanometra.

S tako postavitvijo naprav je mogoče opravljati SECM-meritve na različne načine [4], ki bodo v nadaljevanju podrobneje opisani. To so način povratne zanke (angl. *feedback mode*), način proizvodnje na konici, zbiranja na podlagi (angl. *tip generation/substrate collection mode* – TG/SC), način proizvodnje na podlagi, zbiranja na konici (angl. *substrate generation/tip collection mode* – SG/TC), način penetracije (angl. *penetration mode*) in način povratne zanke preko izmenjave ionov (angl. *ion transfer feedback mode*).

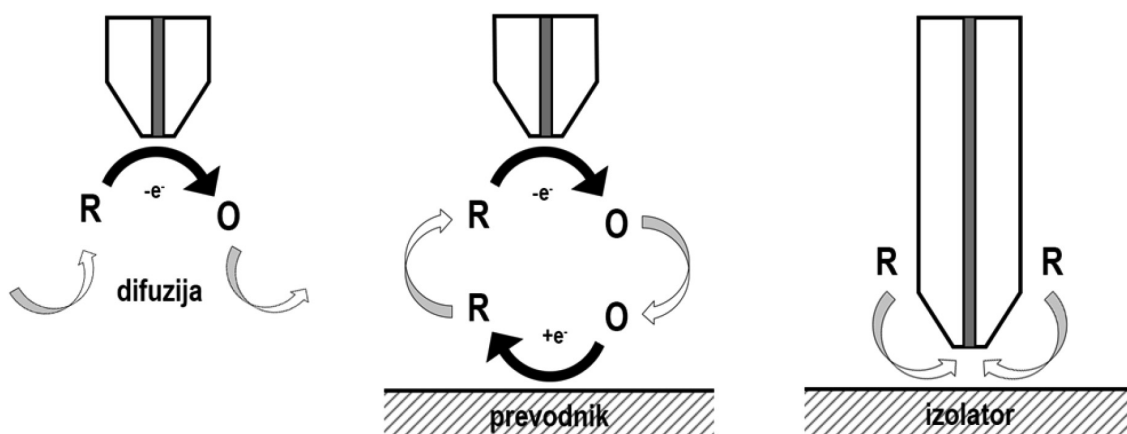
#### Način povratne zanke

V tem načinu delovanja je konica sonde potopljena v elektrolit, ki vsebuje dovolj visoko koncentracijo reducenta R. Pritisnjen potencial na sondi bo povzročil oksidacijo reducenta po enačbi (6), pri čemer bo hitrost reakcije omejena z difuzijo reducenta do konice.



Ko je konica dovolj oddaljena od površine prevodnika ali izolatorja (razdalja vsaj nekajkrat polmera sonde) je tok na konici  $i_{T,\infty}$  opisan z enačbo (7), kjer je  $F$  Faradayeva konstanta,  $n$  število prenesenih elektronov,  $D$  difuzijski koeficient,  $c$  koncentracija reducenta v raztopini in  $a$  polmer elektrode [4].

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (7)$$



**Slika 6:** Tri mogoče situacije merjenja toka v načinu povratne zanke. Levo je hitrost odvisna od difuzije, v sredini hitrost regulira pozitivna povratna zanka in desno hitrost regulira negativna povratna zanka. R je reducent in O oksidant.

V bližini prevodne površine se tok zaradi pozitivne povratne zanke (angl. *positive feedback*) poveča. Ob dovolj majhni razdalji med konico in prevodnikom se namreč oksidanti na površini prevodnika reducirajo po enačbi (8). Lokalno povečana koncentracija reducenta v bližini konice pospeši oksidacijo in poveča tok v elektrodi. Ta je tako odvisen od razdalje med konico elektrode in površino prevodnika in od reaktivnosti prevodne površine.

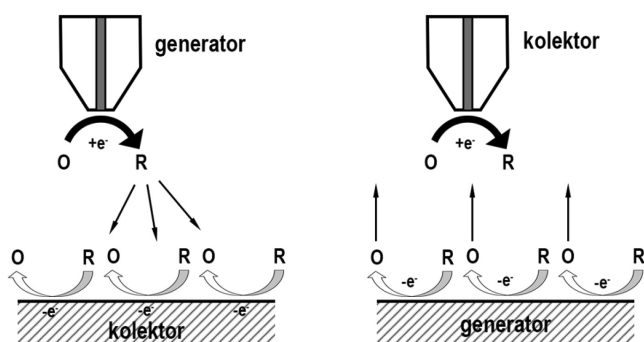


Obraten proces se zgodi, ko konica pride dovolj blizu izolirane površine. Tam proces redukcije ni mogoč, hkrati pa je tudi preprečena difuzija reducenta do elektrode. Na konici nastane zmanjšanje toka, ki s krajšanjem razdalje limitira proti 0. Proces se imenuje negativna povratna zanka (angl. *negative feedback*) in je skupaj s prej omenjenima procesoma shematsko predstavljen na **sliki 6**.

#### Način proizvodnje na konici, zbiranja na podlagi

Nasprotno od načina delovanja s povratno zanko se pri obeh proizvodnih metodah potencial vzdržuje tako na konici kot tudi na površini vzorca oziroma podlagi. V prvem primeru se pri določenem negativnem potencialu na konici reducira oksidant po enačbi (8), pri čemer se meri tok elektronov  $i_T$ . Na drugem koncu pozitivni potencial na vzorcu oksidira nastali reducent. Tudi tukaj se ločeno spremlja tok  $i_S$ . Razmerje obeh tokov  $i_S/i_T$  pove, kakšen delež generiranega reducenta na konici pride do podlage. Čim manjša je razdalja med elektrodo in vzorcem, tem manjša količina reducenta uide iz vrzeli in bližje je razmerje deležu 1. **Slika 7** shematsko prikazuje oba načina delovanja SECM s proizvodnjo na konici in proizvodnjo na podlagi.

Razmerje pogosto poda tudi informacijo o kinetiki elektrokemijske reakcije. Delež nastalega reducenta lahko že pred prihodom do podlage nepovratno reagira



Slika 7: Levo je prikazan način proizvodnje na konici, zbiranje na podlagi in desno način proizvodnje na podlagi, zbiranje na konici. V obeh primerih se meri tok na konici in tok na podlagi. R je reducent in O oksidant.

v produkt, ki ni več elektrokemijsko aktiven. Pri počasnih reakcijah bo proces difuzije nadziral hitrost oksidacije na vzorcu in izmerjeni tokovi se bodo vedli, kot je opisano zgoraj. Pri hitrih homogenih reakcijah pa bo tudi pri majhnih razdaljah izmerjeni tok  $i_s \ll i_T$ . S kombiniranjem tega podatka in podatka o razdalji med elektrodo in podlago je mogoče določiti korozijsko aktivnost površine vzorca.

#### Način proizvodnje na podlagi, zbiranja na konici

Delovanje načina proizvodnje na podlagi z zbiranjem na konici je enako kot prejšnji primer s to razliko, da sta vlogi konice elektrode in opazovane površine zamenjani. Tokrat se podlaga uporablja kot vir proizvodnje oksidanta, konica pa ga pretvarja nazaj v reducent. Ta način je zaradi večje občutljivosti za šum in težjega vzdrževanja razdalje med elektrodo in podlago manj pogosto uporabljen. Večinoma je namenjen za merjenje lokalnih koncentracij oksidanta po površini vzorca.

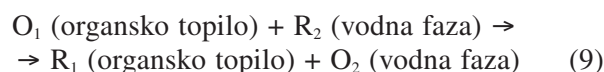
#### Način penetracije

Pri načinu penetracije je uporabljena koničasta elektroda, ki penetrira v mikrostrukturo organskega ali polimernega vzorca v obliki tanke plasti. Ta je pogosto debeline manj kot  $1 \mu\text{m}$  in predhodno vsebuje ustrezne reducente in oksidante. Vzorec je postavljen na prevodno ali izolativno podlago in deluje po podobnem principu kot način povratne zanke. S spreminjanjem potenciala na konici se opazuje porazdelitev elektroaktivnih snovi v notranjosti vzorca.

#### Način povratne zanke preko izmenjave ionov

Zadnji način je varianta povratne zanke za preučevanje prehodov med dvema tekočinama, ki se med sabo ne mešata. Najpogosteje so to določena organska topila in voda. Ko je konica sonde s pritisnjenim pozitivnim potencialom potopljena v zgornjo tekočino, tam poteče reakcija (6) in pri tem iz reaktanta  $R_1$  nastane oksidant  $O_1$ . V bližini fazne meje tekočin začne  $O_1$  reagirati z reaktantom  $R_2$  iz spodnje tekočine,

kjer poteče bimolekulska redokсна reakcija (9) (angl. *bimolecular redox reaction*). Sprememba toka  $i_T$  s spremembo oddaljenosti konice od fazne meje tekočin je analogna že opisani spremembi v primeru pozitivne povratne zanke.



## 2.2 Obdelava rezultatov

Izmerjen tok na konici elektrode je posledica dveh parametrov: oddaljenosti od merjene podlage in lokalne korozijske aktivnosti na vzorcu. Za pravilno interpretacijo rezultatov je treba poznati zvezo med oddaljenostjo konice in izmerjenim tokom pri stabilnem potencialu podlage, brez lokalnih nihanj. V ta namen je bilo razvitih več analitičnih in numeričnih rešitev [4]. Od analitičnih rešitev se najpogosteje uporablja model difuzijsko omejene heterogene reakcije, ki je pri načinu merjenja SECM s povratno zanko. Pri tem modelu se predpostavi neskončno velika površina podlage v primerjavi s površino konice, ravna konica sonde v obliki diska in enaka difuzijska koeficienta blizu podlage in konice. Zveza za prevodno podlago med oddaljenostjo konice sonde in tokom na konici  $I_T^c$ :

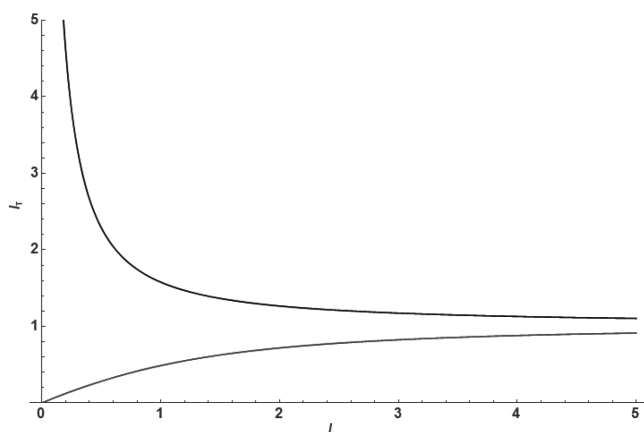
$$I_T^c(L) = \frac{i_T}{t_{T,\infty}} = \frac{0,78377}{L} + 0,3315e^{-\frac{1,0672}{L}} + 0,68 \quad (10)$$

je podana v brezdimenzijskih enotah, kjer je  $L = d/a$  kvocient razdalje med podlago in polmerom elektrode,  $I_T^c$  pa je definiran kot kvocient izmerjenega toka  $i_T$  in difuzijsko omejenega toka  $i_{T,\infty}$ . Enačba (10) je določena empirično in ima 0,7-odstotno napako pri ujemanju z meritvami. Konkreten primer velja za situacijo, ko je razmerje med zunanjim polmerom elektrode (skupaj z izolacijo) in notranjim polmerom  $RG = r_g/a$  večje ali enako 3. Za bolj ostre konice obstajajo podobne enačbe, kjer so vrednosti empirično pridobljenih koeficientov podane v tabeli za različne vrednosti  $RG$ . Podobno velja tudi za zvezo v primeru izolativne podlage. V tem primeru ima enačba obliko:

$$I_T^{ins}(L) = \frac{i_T}{t_{T,\infty}} = \frac{1}{A + \frac{B}{L} + Ce^{D/L}} + \frac{EL}{F + L} \quad (11)$$

kjer so  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  in  $F$  empirični koeficienti, odvisni od razmerja  $RG$ . Obe krivulji sta prikazani na sliki 8. Pri drugi zvezi so bile vzete vrednosti za  $RG = 10$ .

Medtem ko analitične rešitve podajo točne rezultate za preproste in dobro definirane elektrokemijske sisteme z ravno podlago, je treba pri kompleksnejši geometriji konice ali podlage in kompleksnih procesih



**Slika 8:** Odvisnost med oddaljenostjo konice od podlage  $L$  in izmerjenim tokom na konici  $I_t$ . Zgornja krivulja podaja zvezo za prevodno podlago in spodnja za izolativno podlago. Dimenzije dolžine in toka so relativne glede na radij konice in difuzijsko omejen tok.

uporabiti numerične simulacije z računalnikom. V primeru ostrih in tankih konic, kakršne se uporabljajo pri penetracijskem načinu delovanja SECM, se karakterizira njihovo delovanje s primerjavo eksperimentalnih rezultatov in rezultatov, dobljenih z numerično simulacijo. Za uporabo SECM pri zapleteni geometriji vzorca je bila uporabljena numerična metoda (angl. *boundary element method* – BEM) [7]. Ta metoda lahko simulira tokovni odziv za različne konice ob upoštevanju vpliva kompleksne in hitro spreminjajoče se geometrije na difuzijo.

### 2.3 Primeri uporabe

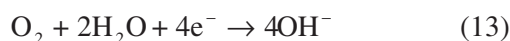
#### Meritev prenosa elektronov

Meritev prenosa elektronov med trdo in tekočo snovjo potrebuje dovolj visok masni prenos (angl. *mass transfer rate*) in dovolj nizko ohmsko upornost v elektrolitu, da merilne naprave lahko zaznajo majhne spremembe. Način SECM-merjenja s povratno zanko zadosti obema pogojema. Z manjšanjem razdalje se zaradi pozitivne povratne zanke poveča masni pretok v elektrolitu in izmenjava elektronov kot posledica redoksnih reakcij. Dovolj majhna razdalja med sondo in površino omogoči uporabo voltometrije za opazovanje kinetike elektronov med elektrodo in vzorcem, tudi za zelo hitre reakcije. Pogosto se opazujejo tudi lokalni korozijski procesi, ki povzročijo jamičasto korozijo (angl. *pitting corrosion*), in koncentracija določene snovi, ki sodeluje pri redoksnih reakcijah. Takrat se SECM uporablja v načinu proizvodnje na konici, zbiranja na podlagi, kjer je potencial na konici konstanten.

#### Elektrokataliza

S SECM je mogoče opazovati aktivnost katalitskih procesov na površini podlage [4]. Najpogosteje opa-

zovana procesa sta oksidacija vodika (angl. *hydrogen oxidation reaction*) in redukcija kisika (angl. *oxygen reduction reaction*) zaradi pomembnosti obeh procesov pri gorivnih celicah. Opisana sta z enačbama (12) in (13). Hitrosti obeh reakcij sta močno odvisni od katalitske sposobnosti podlage.



Oksidacijski proces je v kislih ali nevtralnih elektrolitih mogoče opazovati z načinom povratne zanke, medtem ko je za redukcijo kisika potreben način proizvodnje na konici in zbiranja na podlagi. V nasprotnem primeru nastali hidroksidni ioni reagirajo z vodikovimi ioni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), preden pridejo do podlage. V tem načinu je konica nastavljena na potencial, pri katerem voda oksidira do kisika, medtem ko je na podlagi vzdrževan potencial, ki nastali kisik reducira. Hitrost slednje reakcije poda katalitske lastnosti podlage. Ker s premikanjem SECM-elektrode lahko pregledujemo površino, je tehnika uporabna za hitro pregledovanje katalitskih lastnosti večjega števila kovin.

#### Souporaba z mikroskopom na atomsko silo

Poleg souporabe SECM in SVET, ki je podrobneje opisana v poglavju 3, se vrstična elektrokemijska mikroskopija najpogosteje kombinira z mikroskopom na atomsko silo (angl. *atomic force microscopy* – AFM). Analitična metoda je pogosto zapisana pod kratico AFM-SECM in poda tako podatke o topografiji vzorca kot tudi o lokalni korozijski aktivnosti na površini.

Glavna prednost tehnike je zmožnost natančnega pozicioniranja elektrod zelo blizu površine in vzdrževanja te razdalje s premikanjem elektrode po podlagi. Pri površini s kompleksno topografijo ali neenakomerno porazdelitvijo reaktivnosti se s tem prepreči zatikanje konice ob vzorec in poškodovanje podlage. Za ta namen obstajata dva tipa konic. Za preučevanje prevodnih podlag je konica na koncu izolirana, kar prepreči neposreden električni kontakt med konico in podlago. Konica je torej narejena iz dveh materialov. Za preučevanje neprevodnih podlag je konica lahko iz enotnega prevodnega materiala.

#### Obdelava površine

SECM se lahko uporabi za nanos kovinskega materiala ali jedkanje podlage na željeno debelino. Obstajata dva načina: direktni in s povratno zanko. Pri prvem načinu [8] je konica pozicionirana blizu podlage, med njima pa je vzpostavljena napetost, ki sproži željeno reakcijo na podlagi. S tem se lahko linijsko nanese kovina na podlago z vmesno prevleko, sestavljeno iz ionov kovine, ki jo nanašamo. Kadar

jedkamo kovine z direktnim načinom, se podlaga vzdržuje na bolj pozitivnem potencialu v primerjavi s potencialom konice. Natančnost jedkanja je slabša kot v primeru nanosa kovine, saj je električno polje na podlagi bolj razpršeno, z manjšo gostoto toka kot na konici. V splošnem je natančnost jedkanja ali nanosa odvisna od velikosti konice, globine jedkanja oziroma debeline nanosa, toka na konici in hitrosti premikanja elektrode.

Drugi način uporablja povratno zanko [9]. V tem načinu je potrebna prisotnost mediatorja (angl. *mediator*) v raztopini, ki reagira na podlagi in konici. Pri jedkanju se mediator na podlagi reducira, pri čemer pride do raztapljanja kovine. Pri nanašanju je prisotna ionska prevleka med konico in prevodno podlago, kjer se kovinski ioni reducirajo v kovino, mediator pa oksidira. Prednost načina povratne zanke pred direktnim načinom je, da se na konici ne formirajo mehurčki plina in ne pride do nalaganja kovine, ki spremeni obliko konice.

### Preučevanje bioloških sistemov

Z uporabo SECM se lahko reakcije, ki vključujejo prenos naboja, preučuje na celicah, encimih, DNK in proteinih [4]. Na primer pri celicah se z načinom proizvodnje in zbiranja lahko s konico spremlja koncentracija in tok oksidantov ali reductentov, ki jih generirajo ali porabljajo celice, medtem ko način povratne zanke lahko poda topografijo celice ali njeno reaktivnost za redoksne reakcije. Pri encimih so raziskave koncentrirane na njihovo katalitsko aktivnost in sposobnost nalaganja na podlago v obliki mikro-vzorcev (angl. *micropatterning*).

## 3 SOUPORABA OBEH METOD

Medtem ko se SVET v elektrokemiji bolj ali manj uporablja za določanje porazdelitve katodnih in anodnih tokov v raztopini ali na površini elektrode, SECM dopolni rezultate s podatki o koncentracijah snovi, na primer koncentracije kisika in pH. V raziskavah se kombinacija obeh metod pojavi v dveh aplikacijah: preučevanje galvanske korozije in preučevanje premazov z defekti.

### Galvanska korozija

Simoes s sodel. [3] je uporabil kombinacijo SVET in SECM za opazovanje lokalnih procesov na površini cinkove in železove elektrode, ko sta bili v prvem delu eksperimenta galvansko ločeni, v drugem delu pa povezani. Šlo je za opazovanje korozije v realnem primeru, brez polarizacije vzorcev. Izpostavljena površina vzorca je bila v obeh primerih  $1 \text{ mm}^2$  v raztopini  $0,1 \text{ M NaCl}$ . Pri metodi SVET je bila uporabljena platinasta konica s premerom  $20 \mu\text{m}$ , ki je vibrirala z

amplitudo prav tako  $20 \mu\text{m}$ . Od površine vzorca je bila oddaljena  $200 \mu\text{m}$ . Konverzija izmerjenih potencialov v gostoto toka na površini je bila izvedena po prvem postopku, opisanem v prejšnjem poglavju.

Pri SECM-metodi je bila uporabljena platinasta konica v obliki diska, premera  $10 \mu\text{m}$ . Potential konice je bil nastavljen na dovolj veliko negativno ali pozitivno vrednost, da je potekla želena reakcija. Metoda je delovala v načinu generacije na konici, zbiranja na podlagi, kjer se predpostavi, da je tok na konici omejen z difuzijo po enačbi (7). Hitrost izmerjenega toka je torej odvisna od koncentracije reaktantov, ki sodelujejo pri proizvodnji reductenta ali oksidanta. Prav z namenom merjenja koncentracije kisika in železovih ionov se v tem primeru SECM-metoda tudi uporablja.

Rezultati obeh metod so pokazali dobro ujemanje. Kjer je SVET izmeril visok anodni tok, je SECM pokazal višjo koncentracijo kovinskih ionov. V bližini katodnih tokov je bila manjša koncentracija kisika zaradi redukcije po enačbi (13). Pri merjenju nesklepljenih elektrod je cinkova elektroda imela bolj izrazito jamičasto korozijo, s čimer so se ujemale rezultati obeh metod. Po galvanski sklenitvi je cink deloval pretežno kot anoda in železo kot katoda. SECM-metoda se je v tem primeru za majhne oddaljenosti od površine izkazala za bolj občutljivo pri meritvah redukcije kisika na železu, medtem ko je bila SVET-metoda bolj občutljiva pri meritvah anodnih tokov na cinku. Tam je bil ob manjših oddaljenosti tok bolj izrazito lokaliziran, medtem ko je ob oddaljevanju elektrode od vzorca porazdelitev anodnega toka postala bolj enakomerna.

Zelo podobna raziskava je bila ponovljena [10] z uporabljenim manj agresivno raztopino  $0,01 \text{ M NaCl}$  in drugimi razdaljami med konico in vzorcem. Ugotovitve so bile podobne. Ob galvanski sklenitvi je bila na cinku zaznana korozija, na železu pa je potekala redukcija kisika. Šele ko so avtorji približali SVET-elektrodo vzorcem in s tem izboljšali ločljivost, je metoda pokazala prisotnost jamičaste korozije na cinku in manjše katodno mesto. S tem so se rezultati SECM in SVET bolj točno ujemale.

### Premazi

Za opazovanje lokalnih korozijskih aktivnosti poškodovanih in nepoškodovanih premazov sta bila SVET in SECM v kombinaciji uporabljena v dveh primerih.

Prvi primer je polimerni premaz, obogaten z magnezijem, ki katodno in fizično ščiti aluminij [11, 12]. V raziskavi sta bila narejena dva galvansko ločena vzorca iz aluminija v isti epoksidni masi. Eden je bil premazan z omenjenim premazom, drugi ne. Izpostavljena površina vsakega vzorca je bila  $2 \text{ mm}^2$  v



0,35-odstotni  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 0,05-odstotni raztopini NaCl. SVET- in SECM-parametri so bili enaki kot v primeru galvanske korozije. Ena SVET-meritev površine je trajala približno 10 min, pri čemer se je merila mreža točk  $20 \times 20$ . Po nekaj urah izpostave se je na površini nezaščitenega aluminija ustvarilo lokalno anodno mesto, preostali del elektrode je bil enakomerno katoden. Po galvanski sklenitvi s premazanim aluminijem, kar naj bi simuliralo poškodovan del na sicer zaščitenem aluminiju, je s časom anodno mesto začelo prehajati v katodno, dokler ni aluminij po treh urah od sklenitve postal popolnoma katoden.

Na drugi strani so se SECM-meritve izvedle nad aluminijevo in magnezijevo elektrodo. Kot prej se je merila koncentracija kisika na podlagi njegove redukcije po enačbi (13). Pred galvansko sklenitvijo obeh kovin je metoda pokazala skoraj konstantno koncentracijo kisika nad aluminijevo elektrodo. Po sklenitvi z magnezijem pa je blizu sredine elektrode koncentracija kisika močno upadla, kar nakazuje na potek katodne reakcije, s čimer so rezultati obeh metod skladni.

Drugi primer je uporaba SVET in SECM za ugotavljanje mikrostrukture in korozijske odpornosti polimernega premaza na zlitini magnezija [13]. Z metodo SVET so avtorji vsakih 30 min izmerili korozijske tokove na  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  veliki elektrodi, ki je bila čez polovico prekrita s prevleko. Uporabili so raztopino 0,01 M NaCl, platinasto konico, amplitudo  $30 \mu\text{m}$  in frekvenco vibriranja 80 Hz. SECM je bil uporabljen v načinu proizvodnje na podlagi, zbiranja na konici, s konstantnim potencialom. Izmerjeni tok na konici je bil sorazmeren koncentraciji  $\text{H}_2$ , ki je v dotiku z mikroelektrodo oksidiral. Poleg tega so SECM uporabili za meritve lokalnih koncentracij pH. Rezultati obeh metod so pokazali, da je kmalu po začetku izpostavitve del brez prevleke anoden, v 24 h pa je korozijski produkt prevleko uničil. Takrat so po vsej površini začele nastajati lokalne koncentracije anodnih tokov, medtem ko sta bila pH in  $\text{H}_2$  relativno enakomerno porazdeljena po merjeni površini.

## 4 SKLEP

Tehnika vrstične vibrirajoče elektrode (SVET) je metoda za merjenje lokalnih potencialov v elektrolitu. Uporaba je omejena predvsem na korozijske raziskave, saj se da izmerjeni potencial preračunati v gostoto toka na površini podlage blizu elektrode. S tem se poda površinska porazdelitev anodnih in katodnih tokov. Po drugi strani vrstična elektrokemijska mikroskopija (SECM) meri izmenjavo naboja pri elektrokemijskih reakcijah in ima več aplikacij. V kombinaciji s SVET se uporablja za merjenje lokalnih koncentracij kisika ali pH, drugače pa se uporablja tudi za elektrokatalizo, jedkanje ali nanašanje materiala, merjenje topografije površine in merjenje lokalnih ionskih transportov v organizmih. Obe tehniki sta močno odvisni od oddaljenosti konice od opazovanega procesa, kar v večini primerov določa natančnost meritev. Metodi sta komplementarni in z meritvijo različnih fizikalnih količin podajata raziskovalcu skladne informacije o opazovanem procesu.

## 5 LITERATURA

- [1] P. Marcus, F. Mansfeld, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton, 2006
- [2] H. S. Isaacs, *Corrosion Science*, 28 (1988), 547–558
- [3] A. M. Simões, A. C. Bastos, M. G. Ferreira, Y. González-García, S. González, R. M. Souto, *Corrosion Science*, 49 (2007), 726–739
- [4] P. Sun, F. O. Laforge, M. V. Mirkin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007), 802–823
- [5] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Analytical Chemistry*, 61 (1989), 132–138
- [6] G. Wittstock, P. D. K. Wandelt, P. D. S. Thurgate, *Solid - Liquid Interfaces*, Springer Berlin Heidelberg, 2003
- [7] Q. Fulian, A. C. Fisher, G. Denuault, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999), 4387–4392
- [8] D. H. Craston, C. W. Lin, A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (1988), 785–786
- [9] D. Mandler, A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989), 3143–3144
- [10] J. Izquierdo, L. Nagy, S. González, J. J. Santana, G. Nagy, R. M. Souto, *Electrochemistry Communications*, 27 (2013), 50–53
- [11] A. Simões, D. Battocchi, D. Tallman, G. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008), 260–266
- [12] A. M. Simões, D. Battocchi, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, *Corrosion Science*, 49 (2007), 3838–3849
- [13] U. M. Tefashe, P. Dauphin-Ducharme, M. Danaie, Z. P. Cano, J. R. Kish, G. A. Botton, J. Mauzeroll, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015), C536–C544