

CHI900D/920D扫描电化学显微镜

电化学扫描显微镜(SECM)发明于1989年并获得美国专利。CH Instruments与University of Texas at Austin的化学系的Allen J. Bard教授合作实现了电化学扫描显微镜的仪器商品化，从而使得这一强有力的研究方法走进了更多的实验室。

扫描电化学显微镜与扫描隧道显微镜(STM)的工作原理类似。但SECM测量的不是隧道电流，而是由化学物质氧化或还原给出的电化学电流。尽管SECM的分辨率较STM低，但SECM的样品可以是导体，绝缘体或半导体，而STM只限于导体表面的测量。SECM除了能给出样品表面的地形地貌外，还能提供丰富的化学信息。其可观察表面的范围也大多。

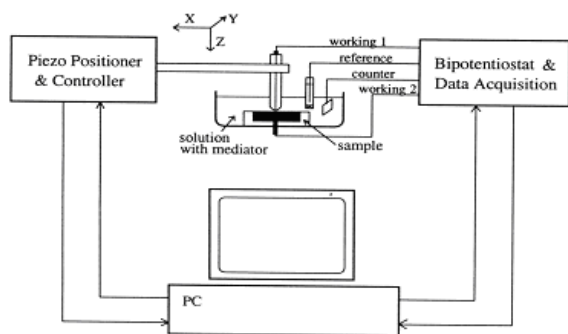
在SECM的实验中，探头先移动到非常靠近样品表面，然后在X-Y的平面上扫描。探头是双恒电位仪的第一个工作电极。如果样品也是导体，则通常作为第二个工作电极。探头的电位控制在由传质过程控制的氧化或还原的电位。而样品的电位被控制在其逆反应的电位。由于探头很靠近样品，探头上的反应产物扩散到样品表面又被反应成为原始反应物并回到探头表面再作用，从而造成电流的增加。这被称为"正反馈"方式。正反馈的程度取决于探头和样品间的距离。如果样品是绝缘体，当探头靠近样品时，反应物到电极表面的扩散流量受到样品的阻碍而造成电流的减少。这被称为"负反馈"方式。负反馈的程度亦取决于探头和样品间的距离。探头电流和探头与导体或绝缘体样品间的距离的关系可通过现有理论计算得到。

基于以上特性，SECM已在多个领域发现了许多应用。SECM能被用于观察样品表面的化学或生物活性分布，亚分子层吸附的均匀性，测量快速异相电荷传递的速度，一级或二级随后反应的速度，酶-中间体催化反应的动力学，膜中离子扩散，溶液/膜界面以及液/液界面的动力学过程。SECM还被用于单分子的检测，酶和脱氧核糖核酸的成像，光合作用的研究，腐蚀研究，化学修饰电极膜厚的测量，纳米级刻蚀，沉积和加工，等等。SECM的许多应用或是其他方法无法取代的，或是用其他方法很难实现的。

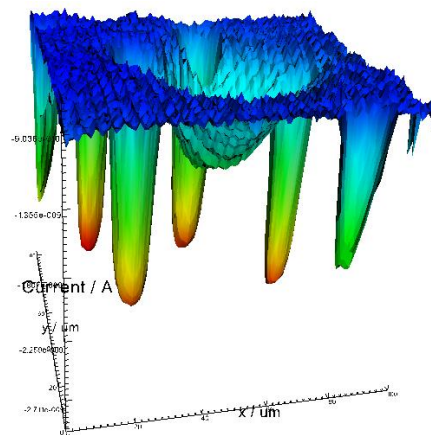
CHI900D/920DSECM是CHI900C/920C的改进型。仪器由双恒电位仪/恒电流仪，高分辨的三维定位装置，和样品/电解池架子组成。三维定位装置采用步进电机(CHI900D)或者步进电机与压电晶体的组合(CHI920D)，可允许50毫米的运行距离并达到纳米的空间分辨。与CHI900B/910B采用的步进电机相比，新的步进电机的线性度和分辨率都明显改善。步进电机移动平台的分辨率可达8纳米。这使得大部分SECM的应用可以仅用步进电机定位器(CHI900D)来实现。从而进一步降低了仪器的价格。在需要不断调整定位器以达到电流控制或其它控制的情况下，可采用步进电机与压电晶体闭环控制定位器的组合(CHI920D)。CHI920D的压电晶体闭环控制定位器为XYZ三维空间。

双恒电仪集成了数字信号发生器和高分辨数据采集系统。电位范围为 $\pm 10V$ ，电流范围为 $\pm 250mA$ 。仪器的噪声极低，其电流测量可低于 $1pA$ 。两个工作电极的电位可单独控制，也允许同步扫描或阶跃。与CHI900B相比，CHI900D在保持低噪声的条件下，速度大为提高。信号发生器的更新速率为 $10MHz$ ，数据采集采用两个同步16位高分辨低噪声的模数转换器，双通道同时采样的最高速率为 $1MHz$ 。循环伏安法的扫描速度为 $1000V/s$ 时，电位增量仅 $0.1mV$ ，当扫描速度为 $5000V/s$ 时，电位增量为 $1mV$ 。仪器增加了交流测量方法，如交流阻抗的测量频率可达 $1MHz$ ，交流伏安法的频率可达 $10KHz$ 。CHI900D仍具备恒电流仪，正反馈iR降补偿，用于旋转电极转速控制的模拟电压输出信号(0-10V)，外部信号输入通道，以及一个16位高分辨高稳定的电流偏置电路。

除了SECM成像以外，仪器还提供探头扫描曲线，探头逼近曲线和表面成像处理。探头可沿X，Y，或Z的方向扫描，探头和第二工作电极的电位可独立控制并分别测量两个通道的电流。当电流达到某一设定值时，探头会停止扫描。探头逼近表面时采用PID控制，可自动调节移动步长使得快速逼近但又避免探头碰撞样品表面。仪器的控制软件是多用户界面的视窗程序，十分友好易用。仪器的其他特点还包括灵活的实验控制，数据分析，并集成了三维图形。除了电流检测方式，探头的电位也能被检测，从而允许用电位法做SECM。仪器还允许多种常规电化学测量方法。



扫描电化学显微镜示意图



扫描电化学显微镜三维成像图

硬件参数指标

高分辨的三维定位装置:

步进电机XYZ分辨率: 8nm (CHI900D)
步进电机加闭环压电晶体XYZ分辨率: 1.6nm (CHI920D)
XYZ移动距离: 50 mm

恒电位仪/双恒电位仪

- 零阻电流计
- 2, 3, 4电极结构
- 浮动地线或实地
- 两个通道最大电位范围: ± 10 V
- 最大电流: ± 250 mA 连续(两个通道电流之和), ± 350 mA 峰值
- 槽压: ± 13 V
- 恒电位仪上升时间: < 1 μ s, 通常 0.8 μ s
- 恒电位仪带宽 (~ 3 分贝): 1 MHz
- 所加电位范围: ± 10 mV, ± 50 mV, ± 100 mV, ± 650 mV, ± 3.276 V, ± 6.553 V, ± 10 V
- 所加电位分辨: 电位范围的 0.0015%
- 所加电位准确度: ± 1 mV, 满量程的 $\pm 0.01\%$
- 所加电位噪声: < 10 μ V 均方根植
- 测量电流范围: ± 10 pA 至 ± 0.25 A, 12量程
- 测量电流分辨: 电流量程的 0.0015% , 最低 0.3 fA
- 电流测量准确度: 电流灵敏度大于等于 $1e-6$ A/V时为 0.2% , 其他量程 1%
- 输入偏置电流: < 20 pA

恒电流仪

- 恒电流范围: 3 nA – 250 mA
- 所加电流分辨率: 电流范围的 0.03%
- 测量电位范围(V): ± 0.025 , ± 0.1 , ± 0.25 , ± 1 , ± 2.5 , ± 10
- 测量电位分辨率: 测量范围的 0.0015%

Electrometer: 电位计

- 参比电极输入阻抗: $1e12$ 欧姆
- 参比电极输入带宽: 10 MHz
- 参比电极输入偏置电流: ≤ 10 pA @ 25°C

波形发生和数据获得系统

- 快速信号发生更新速率: 10 MHz, 16位分辨
- 快速数据采集系统: 16位分辨ADC, 双通道同步采样, 采样速率每秒1,000,000 点
- 外部信号记录通道最高采样速率 1M Hz

其他特点

- 自动或手动iR降补偿
- 电流测量偏置: 满量程, 16位分辨, 0.003% 准确度
- 电位测量偏置: ± 10 V, 16位分辨, 0.003% 准确度
- 外部电位输入
- 电位和电流的模拟输出
- 可控电位滤波器的截止频率: 1.5 MHz, 150 KHz, 15 KHz, 1.5 KHz, 150 Hz, 15 Hz, 1.5 Hz, 0.15 Hz
- 可控信号滤波器的截止频率: 1.5 MHz, 150 KHz, 15 KHz, 1.5 KHz, 150 Hz, 15 Hz, 1.5 Hz, 0.15 Hz
- 旋转电极控制电压输出: $0-10$ V 对用于 $0-10000$ rpm 的转速, 16位分辨, 0.003% 准确度, 需要某些旋转电极装置
- 通过宏命令可以控制数字输入输出线
- 内闪存储器可迅速更新程序

实验技术

扫描探头技术:

表面成象处理 (SPC)
探头扫描曲线 (PSC, X, Y, Z方向)
探头逼近曲线 (PAC)
扫描电化学显微镜 (SECM)
Z探针恒电流控制
PSC和SECM允许恒高度、恒电流、电位计、阻抗模式

电位扫描技术:

循环伏安法 (CV)
线性扫描伏安法 (LSV)
TAFEL图 (TAFEL)

电位阶跃和脉冲技术:

阶梯伏安法 (SCV)
计时电流法 (CA)
计时电量法 (CC)
差分脉冲伏安法 (DPV)
常规脉冲伏安法 (NPV)
差分常规脉冲伏安法 (DNPV)
方波伏安法 (SWV)

交流技术:

交流伏安法 (ACV)
二次谐波交流伏安法 (SHACV)
傅里叶变换交流伏安法 (FTACV)
交流阻抗 (IMP)
交流阻抗-电位 (IMPE)
交流阻抗-时间 (IMPT)

恒电流技术:

计时电位法 (CP)
电流扫描计时电位法 (CPCR)
多电流阶跃 (ISTEP)
电位溶出分析 (PSA)

其它电化学测量技术:

时间-电流曲线 (i-t)
差分脉冲安培法 (DPA)
双差分脉冲安培法 (DDPA)
三脉冲安培法 (TPA)
积分脉冲电流检测 (IPAD)
扫描-阶跃混和方法 (SSF)
多电位阶跃 (STEP)
流体力学调制伏安法 (HMF)
控制电位电解库仑法 (BE)
电化学噪声测量 (ECN)
开路电位-时间曲线 (OCPT)
各种溶出伏安法
电位计

实验参数

- CV和LSV扫描速度: 0.000001 V/s 至 $10,000$ V/s, 双通道同步扫描
- 扫描时的电位增量: 0.1 mV (当扫速为 $1,000$ V/s时)

- USB口数据通讯
- 电解池控制：通氮,搅拌,敲击（需要特殊电解池系统）
- 实时绝对和相对距离显示
- 实时探针和基底电流显示
- 双通道模式：CV, LSV, CA, DPV, NPV, SWV, i-t
- CV数字模拟器和拟合器，用户定义反应机理
- 交流阻抗模拟器和拟合器
- 最大数据长度：256K-16,384K可选择
- 仪器尺寸：两个 37 cm (宽) × 23 cm (深) × 12 cm (高)
- 仪器重量：7 kg
- CA和CC的脉冲宽度：0.0001 至 1000 sec
- CA的最小采样间隔：1 μ s，双通道同步
- CC的最小采样间隔：1 μ s
- CC模拟积分器
- DPV和NPV的脉冲宽度：0.001 至 10 sec
- SWV频率：1 Hz至 100 kHz
- i-t 的最小采样间隔：1 μ s，双通道同步
- ACV频率范围：0.1 Hz 至 10 kHz
- SHACV频率范围：0.1 Hz 至 5 kHz
- FTACV频率范围：0.1 Hz 至 50Hz，可同时获取基波，二次谐波，三次谐波，四次谐波，五次谐波，六次谐波的ACV数据
- 交流阻抗：0.00001 Hz 至 1 MHz
- 交流阻抗波形幅度：0.00001 V 至 0.7 V 均方根值

