

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2025 512**
(22) Paraiškos padavimo data: **2025-03-31**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2025-10-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2025-11-10**

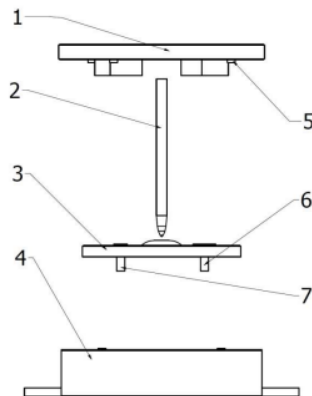
(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Inga MORKVĖNAITĖ-VILKONČIENĖ, LT
Laisvidas STRIŠKA, LT
Arūnas RAMANAČIUS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

LT 7168 B

(54) Pavadinimas:
Elektrocheminė celė, skirta matavimams skenuojančiu elektrocheminiu mikroskopu

(57) Referatas:

Išradimas priklauso elektrocheminių matavimų sričiai, būtent elektrocheminiams matavimams atlikti, naudojant skenuojantį elektrocheminį mikroskopą. Celė apima dėžės pavidalo korpusą, kurio viduje yra išdėstyti palyginamasis elektrodas (8), pagalbinis elektrodas (9), skenuojančio elektrocheminio mikroskopo darbinis elektrodas (2), turintis galimybę skenuoti mėginio paviršių trimis kryptimis (x, y, z) ir priemonė tiriamajam mėginiui padėti. Korpuso (4) vidus užpildytas elektrolitu (12). Siekiant padidinti elektrocheminio matavimo tikslumą, priemone tiriamajam mėginiui padėti yra plokščias pagrindas (3) ant kurio plokštumos jos kraštuose vienas prieš kitą yra užnešti palyginamasis elektrodas (8) ir pagalbinis elektrodas (9), kurie išdėstyti vienoje tiesėje su viduriniąja pagrindo (3) dalimi, skirta tiriamajam mėginiui padėti bei nutolę nuo vidurinėsios pagrindo (3) dalies vienodu atstumu, o minėtas darbinis elektrodas (2) išdėstytas statmenai pagrindo (3) plokštumai ties jo viduriu.



1 pav.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas priklauso elektrocheminių matavimų sričiai, būtent elektrocheminiams matavimams atlikti naudojant skenuojantį elektrocheminį mikroskopą. Tokie matavimai yra skirti tirti elektrocheminėms reakcijoms mėginio paviršiuje ir yra naudojami elektrochemijos, biochemijos ir gretimose srityse.

TECHNIKOS LYGIS

Straipsnyje „Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles, Bard, Allen J., Fan, Fu Ren F., Kwak, Juhyoun, Lev, Ovadia. Analytical Chemistry, 1989, 61 (2), 132-138 aprašyta elektrocheminio mikroskopo (SECM) matavimo įranga, kurioje naudojama elektrocheminė celė, skirta skenuojančiu elektrocheminiu mikroskopu su darbinio elektrodo matavimams atlikti, kur minėta elektrocheminė celė turi pagalbinį, palyginamąjį elektrodus, kaip individualius elementus, kurių išdėstymo padėtys celėje nėra fiksuotos, o yra keičiamos, todėl minėti elektrodai nėra vienodu atstumu nuo mėginio visų matavimų metu, o tai sukelia matavimų netikslumą ir kintamą matavimo kokybę. Be to, minėtų elektrodų pozicionavimas yra sudėtingas, nes jų padėtis priklauso nuo matavimo įrangoje esančių jautrių mechaninių elementų, tokių kaip pjezoelektriniai varikliai ar diferencialinės spyruoklės, o tai apsunkina matavimo įrangos kalibravimą ir stabilumą. Kadangi pagalbiniai ir palyginamieji elektrodai gaminami kaip individualios dalys, todėl jų gamybai reikia daugiau medžiagų. Sudėtingas elektrodų prijungimas prie išorinių įrenginių, kadangi SECM įrangos konstrukcijose laidų išdėstymas gali būti sudėtingas, ypač kai matavimo celėje yra keli laidai, kurie trukdo patogiai atlikti eksperimentą. Žinomoje SECM įrangoje stabilus palyginamasis elektrodas dažnai būna nepakankamai atskirtas nuo pagalbinio elektrodo, todėl gali kilti sunkumų užtikrinant stabilų potencialą.

IŠRADIMO ESMĖ

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama padidinti elektrocheminio matavimo tikslumą, naudojant skenuojantį elektrocheminį mikroskopą ir celę bei supaprastinti ir atpiginti celės

konstrukciją ir matavimo procesą.

Išradimo esmės atskleidimas

Uždavinio sprendimo esmė, kad elektrocheminėje celėje, skirtoje matavimams skenuojančiu elektrocheminiu mikroskopu, apimančioje dėžės pavidalo korpusą, kurio viduje yra išdėstyti palyginamasis elektrodas, pagalbinis elektrodas, skenuojančio elektrocheminio mikroskopo darbinis elektrodas, turintis galimybę skenuoti mėginio paviršių trimis kryptimis (x, y, z) ir priemonė tiriamajam mėginiui padėti, kur korpuso vidus pritaikytas užpildymui skystu elektrolitu taip, kad elektrolitas būtų fiziniame kontakte su minėtais palyginamuoju ir pagalbinio elektrodais, elektrocheminio mikroskopo darbinio elektrodu ir priemone tiriamajam mėginiui padėti, kur priemonė tiriamajam mėginiui padėti yra plokščias pagrindas iš elektrolitui atsparios medžiagos, ant kurio plokštumos jos kraštuose vienas priešais kitą yra užnešti palyginamasis elektrodas ir pagalbinis elektrodas ir išdėstyti vienoje tiesėje su viduriniąja pagrindo dalimi, skirta tiriamajam mėginiui padėti, bei nutolę nuo vidurinėsios pagrindo dalies vienodu atstumu, o minėtas darbinis elektrodas išdėstytas statmenai pagrindo plokštumai ties jo viduriu; kur celės korpusas turi dangtelį, skirtą plokščiam pagrindui su palyginamuoju elektrodu ir pagalbinio elektrodu fiksuoti korpuse per sandarinimo elementą; kur pagalbinio elektrodo paviršiaus plotas yra žymiai didesnis už darbinio elektrodo aktyvųjį plotą, užtikrinant tolygų srovės pasiskirstymą ir stabilų potencialą celėje bei didesnis už palyginamojo elektrodo paviršiaus plotą; kur palyginamojo elektrodo ir pagalbinio elektrodo atitinkami išvadai yra išvesti per pagrindą į apatinę jo pusę.

Korpusas yra cilindrinės dėžės pavidalo, o plokščiasis pagrindas yra disko pavidalo.

Elektrolitui atspari medžiaga iš kurios pagamintas plokščiasis pagrindas yra stiklas.

Pagalbinio elektrodo paviršiaus plotas yra 3–10 kartų didesnis už darbinio elektrodo aktyvųjį plotą.

Pagalbinio elektrodo paviršiaus plotas yra didesnis už palyginamojo elektrodo paviršiaus plotą ne daugiau nei 10 kartų.

Pagalbinis elektrodas yra pagamintas iš aukso arba platinos.

Palyginamasis elektrodas yra pagamintas iš sidabro, padengto sidabro chloridu.

Išradimo naudingumas

Siūlomas išradimas užtikrina fiksuotą pagalbinio ir palyginamojo elektrodų padėtį celėje vienodu atstumu nuo mėginio visų matavimų metu, todėl gaunamas signalas yra nepriklausomas nuo atstumo tarp elektrodų, nes kiekvieną kartą matuojant elektrodų atstumas išlieka toks pat, o tai padidina matavimų tikslumą ir matavimų kokybę. Be to, pagalbinis ir palyginamasis elektrodai yra gaunami užgarinant plonu sluoksniu atitinkamo elektrodo medžiagą ant plokščio pagrindo, kurio medžiaga yra chemiškai atspari elektrolitui. Tokiu pagrindu gali būti bet koks elektrocheminio mikroskopo stikliukas. Elektrodų formavimui ant plokščio pagrindo užgarinimo būdu reikia žymiai mažiau medžiagos nei pagaminti tokio paties aktyvaus ploto elektrodą kaip individualų elementą. Elektrodų kontaktai yra išvesti per plokščią pagrindą (mikroskopo stikliuką) į jo apačią ir gali būti prijungiami prie išorinių įrenginių, tokių kaip potenciostatas, elektroporatorius ar elektrinės pilnutinės varžos matavimo įtaisai. Elektrodų prijungimas iš vienos elektrocheminio mikroskopo stikliuko pusės leidžia celę patogiai prijungti prie išorinių įrenginių, išvengiant laidų aplinkui matavimo celę. Fiziškai atskiras, aiškiai apibrėžtas palyginamasis elektrodas (pvz., Ag/AgCl) leidžia palaikyti tikslesnį ir stabilesnį palyginamąjį potencialą, lyginant su bendrai prijungtu pagalbiniu/palyginamuoju elektrodu.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

1 pav. pavaizduotas elektrocheminės celės sudedamųjų dalių vaizdas iš šono;

2 pav. pavaizduotas elektrocheminės celės sudedamųjų dalių aksonometrinis vaizdas;

3 pav. pavaizduotas elektrocheminės celės sujungimo schema.

IŠRADIMO REALIZAVIMO PAVYZDYS

Elektrocheminė celė, skirta matavimams skenuojančiu elektrocheminiu mikroskopu apima šiuos elementus: dangtelį 1, elektrocheminio mikroskopo darbinį elektrodą 2, disko pavidalo stiklo pagrindą 3, cilindrinės dėžės pavidalo korpusą 4,

magnetus 5, išdėstytus dangtelio 1 apatinėje pusėje, elektrodų išvadus 6, 7 praeinančius per stiklo pagrindą 3 ir atitinkamai prijungtus prie palyginamojo elektrodo 8 ir pagalbinio elektrodo 9, keturis fiksavimo magnetus 10, pritvirtintus ant korpuso 4 atvirojo viršutiniojo galo, skirtus sąveikauti su magnetais 5, fiksuojant dangtelį 1 prie korpuso 4 per sandarinimo gumą 11, elektrolitą 12, ampermetrą 13, maitinimo šaltinį 14, voltmetrą 15.

Elektrocheminės celės korpusas 4 yra cilindro pavidalo dėžė, ant kurios atviro viršutiniojo galo yra pritvirtinti keturi fiksavimo magnetai 10. Korpuso 4 viduje ant sandarinimo gumos 11 patalpintas disko pavidalo stiklo pagrindas 3, kuriuo gali būti elektrocheminio mikroskopo stikliukas, su ant jo užneštais (užgarintais) palyginamuoju elektrodu 8 ir pagalbinio elektrodu 9. Palyginamasis elektrodas 8 ir pagalbinis elektrodas 9 yra išdėstyti ant stiklo pagrindo 3 viršutinės plokštumos (elektrocheminio mikroskopo stikliuko) jos kraštuose vienas priešais kitą taip, kad būtų vienoje tiesėje su tiriamuoju mėginiu ir nutolę nuo jo vienu atstumu. Elektrodų 9, 8 atitinkami išvadai 6, 7 yra išvesti per stiklo pagrindą 3 į apatinę jo pusę ir gali būti prijungiami prie išorinių įrenginių, tokių kaip potenciostatas, elektroporatorius ar elektrinės pilnutinės varžos matavimo įtaisas. Cilindro pavidalo korpuso 4 vidus pritaikytas skystam elektrolitui 12 užpildyti taip, kad elektrolitas būtų fiziniame kontakte su minėtais elektrodais 8, 9, kurie yra užnešti ant stiklo pagrindo 3, ir elektrocheminio mikroskopo darbinio elektrodu 2. Elektrocheminio mikroskopo darbinis elektrodas 2 praeina per celės dangtelį 1 statmenai stiklo pagrindo 3 plokštumai ties stiklo pagrindo 3 viduriu, kur yra talpinamas tiriamasis mėginys. Elektrocheminio mikroskopo darbinis elektrodas 2 turi galimybę skenuoti mėginio paviršių trimis kryptimis (x, y, z) bei yra skirtas matavimams tarp palyginamojo elektrodo 8 ir pagalbinio elektrodo 9 atlikti. Dangtelis 1 magnetų 5 ir 10 pagalba yra fiksuojamas prie celės korpuso 4 taip, kad dangtelis 1 prispaustų stiklo pagrindą 3 su ant jo esančiais elektrodais 8 ir 9 prie celės korpuso 4 per sandarinimo gumą 11. Tiriamasis mėginys yra matuojamas jį skenuojant elektrocheminio mikroskopo darbinio (trečiuoju) elektrodu 2, kurį pozicionuoja elektrocheminis mikroskopas (brėžinyje neparodytas). Mikroskopo darbinis elektrodas 2 taip pat yra jungiamas prie išorinių įrenginių. Palyginamasis elektrodas 8 turi užtikrinti stabilų potencialą ir gali būti sidabras, padengtas sidabro chloridu. Pagalbinis elektrodas 9 turi būti žymiai, maždaug 3–10 kartų, didesnio paviršiaus ploto už darbinio elektrodo 2 aktyvųjį plotą. Pagalbinio elektrodo (9) paviršiaus plotas yra didesnis už palyginamojo

elektrodo (8) paviršiaus plotą, bet ne daugiau nei 10 kartų. Pagalbinis elektrodas 9 yra pagamintas iš platinos arba aukso.

Veikimo būdas

Prijungus potenciostatą (brėžinyje neparodytas) prie išvadų 6, 7 ir mikroskopo darbinio elektrodo 2, gaunama trijų elektrodų sistema. Įtampa potenciostatu yra palaikoma tarp palyginamojo elektrodo 8 išvado 7 ir darbinio elektrodo 2, bei matuojama voltmetru 15. Maitinimo šaltinis 14 per išvadą 6 prijungiamas prie pagalbinio elektrodo 9 ir darbinio elektrodo 2. Srovė, matuojama ampermetru 13, teka uždara grandine, kurią sudaro maitinimo šaltinis 14, išvadas 6, pagalbinis elektrodas 9, elektrolitas 12, tiriamasis mėginys, elektrodas 2 ir vėl šaltinis 14. Paviršius yra skenuojamas elektrodu 2 jį judinant x , y ašimis esant pastoviam z atstumui nuo bandinio paviršiaus. Matavimo rezultatas yra srovės stiprio pasiskirstymas mėginio paviršiuje (x , y) kryptimis, arba srovės priklausomybės nuo atstumo (z) tarp elektrodo 2 galo ir mėginio. Tai leidžia įvertinti lokalius mėginio paviršiaus elektrocheminio aktyvumo pokyčius.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Elektrocheminė celė, skirta matavimams skenuojančiu elektrocheminiu mikroskopu, apimanti dėžės pavidalo korpusą (4), kurio viduje yra išdėstyti palyginamasis elektrodas (8), pagalbinis elektrodas (9), skenuojančio elektrocheminio mikroskopo darbinis elektrodas (2), turintis galimybę skenuoti mėginio paviršių trimis kryptimis (x, y, z) ir priemonė tiriamajam mėginiui padėti, kur korpuso (4) vidus pritaikytas užpildymui skystu elektrolitu (12) taip, kad elektrolitas (12) būtų fiziniame kontakte su minėtais elektrodais (8), (9), elektrocheminio mikroskopo darbinio elektrodu (2) ir priemone tiriamajam mėginiui padėti, **b e s i s k i r i a n t i** tuo, kad priemone tiriamajam mėginiui padėti yra plokščias pagrindas (3) iš elektrolitui atsparios medžiagos, ant kurio plokštumos jos kraštuose vienas priešais kitą yra užnešti palyginamasis elektrodas (8) ir pagalbinis elektrodas (9) ir išdėstyti vienoje tiesėje su viduriniąja pagrindo (3) dalimi, skirta tiriamajam mėginiui padėti bei nutolę nuo vidurinėsios pagrindo (3) dalies vienodu atstumu, o minėtas darbinis elektrodas (2) išdėstytas statmenai pagrindo (3) plokštumai ties jo viduriu;

kur celės korpusas (4) turi dangtelį (1), skirtą pagrindui (3) su užneštais palyginamuoju elektrodu (8) ir pagalbinio elektrodu (9) fiksuoti korpuse (4) per sandarinimo elementą (11);

kur pagalbinio elektrodo (9) paviršiaus plotas yra žymiai didesnis už darbinio elektrodo (2) aktyvųjį plotą, užtikrinant tolygų srovės pasiskirstymą ir stabilų potencialą celėje bei didesnis už palyginamojo elektrodo (8) paviršiaus plotą;

kur palyginamojo elektrodo (8) ir pagalbinio elektrodo (9) atitinkami išvadai (7) ir (6) yra išvesti per pagrindą (3) į apatinę jo pusę.

2. Celė pagal 1 punktą, **b e s i s k i r i a n t i** tuo, kad korpusas (4) yra cilindrinės dėžės pavidalo, o plokščiasis pagrindas (3) yra disko pavidalo.

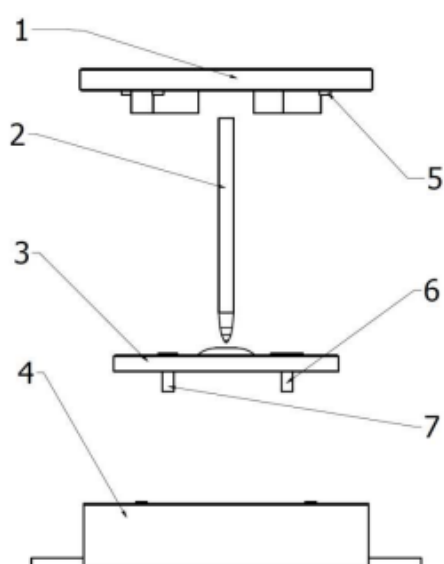
3. Celė pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, **b e s i s k i r i a n t i** tuo, kad elektrolitui atspari medžiaga iš kurios pagamintas plokščiasis pagrindas (3) yra stiklas.

4. Celė pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad pagalbinio elektrodo (9) paviršiaus plotas yra 3–10 kartų didesnis už darbinio elektrodo (2) aktyvųjį plotą.

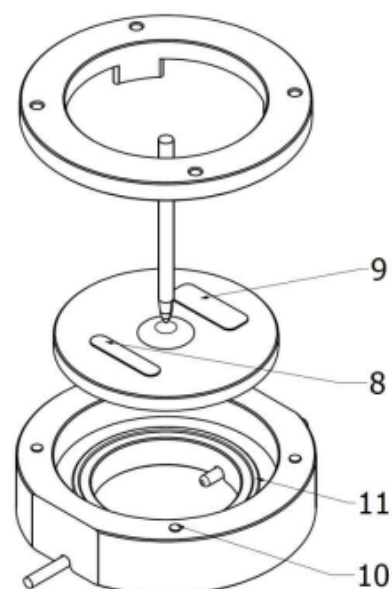
5. Celė pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad pagalbinio elektrodo (9) paviršiaus plotas yra didesnis už palyginamojo elektrodo (8) paviršiaus plotą ne daugiau nei 10 kartų.

6. Celė pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad pagalbinis elektrodas 9 yra pagamintas iš aukso arba platinos.

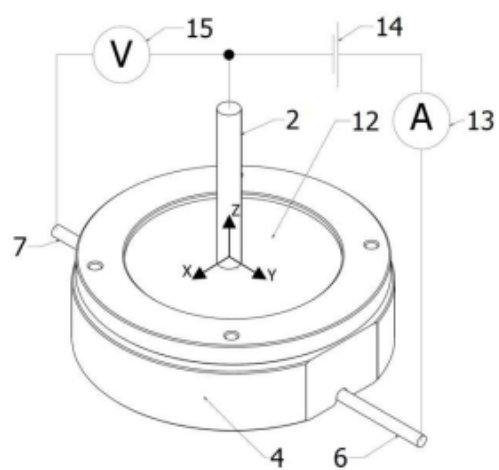
7. Celė pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad palyginamasis elektrodas (8) yra pagamintas iš sidabro, padengto sidabro chloridu.



1 pav.



2 pav.



3 pav.