

**Градов О.В.<sup>1</sup>, Шевченко Д.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

## **Энтракометрические лаборатории на чипе и энтракометрическая каталиметрия на чипах: осциллополяррографические и модуляционно-поляррографические исследования в СВЧ-поле Часть 1: Обоснование конструкции.**

*Рассматривается возможность создания СВЧ-чувствительных устройств (чипов исследовательского и аналитического назначения) для электрохимии на базе пленок каталитически-активного металла, используемых в качестве энтракометров. При этом вводится в рассмотрение новый класс ранее не исследовавшихся физических / физико-химических процессов – СВЧ-активируемые процессы на поверхности чипа.*

**Ключевые слова:** энтракометр, болометр, осциллополяррография, стробоскопическая осциллография, СВЧ электрохимия, модуляционная поляррография, радиочастотная поляррография, вольтамперометрия.

Хорошо известно, что для измерения мощности СВЧ (прежде всего – проходящей) в волноводах с использованием ваттметров при реализации «метода поглощающей стенки» используются энтракометры – термочувствительные пленочные элементы, выполняемые, в большинстве систем, на базе резистивного платинового слоя, наносимого на стеклянный носитель, размещаемый на боковой стенке волновода с центрированием чувствительного элемента по центру волновода. Это позволяет селективно поглощать небольшой процент мощности, отдаваемой в селективную нагрузку (так как сопротивление энтракометра как измерительной структуры намного менее активной компоненты сопротивления нагрузки) при включении энтракометра как резистивного элемента с тепловыми потерями в схему предварительно уравновешенного моста постоянного тока, разбалансирование которого в ходе абсорбции мощности пленкой при нагревании (относительно аналогичного элемента термокомпенсации, локализованного на внешней части волновода и включенного в схему моста) приводит к индицированию мощности.

Некоторыми авторами энтракометр нередко определяется как болометр («пленочный болометр с сетчатой структурой, размещаемый на боковой стенке волновода», «waveguide wall bolometer is also known as the enthraometer», «подобно болометру, энтракометр беруть у схему»), что соответствует его метрологической роли в температурно-опосредованном (по физическому принципу) «методе поглощающей стенки». В национальной китайской литературе 超高频功率测量仪 (судя по контекстам) обозначает как пленочные болометры с Te – Zn и др. сенсорами, так и классические Pt «коллардовские» энтракометры (первый платиновый энтракометр как измерительная структура был предложен Дж. Коллардом в 1946 году как альтернатива стандартному на тот момент электроскопу на основе золотых листков [1] для целей, связанных с измерением мощности [2], наряду с разработанным им в этот же период комплексом для измерения вольтажа в сантиметровом диапазоне [3] на базе электроскопа с золотыми листками). Дальнейшее параметрическое совершенствование

энтракометров коммерческими фирмами привело к закрытию информации по материалам и методам тонкопленочной технологии, применимым в изготовлении коммерческих типов данных сенсоров [4] (цит. по [5]), поэтому при рассмотрении энтракометрических методов в большинстве случаев возможно ограничиться классическими платиновыми структурами Колларда, описанными в цитированных выше работах.

Вместе с тем, известно, что поверхность платины является классическим материалом полярографии: электролизер Гейровского содержит одновременно и жидкометаллический ртутный анод, и платиновую проволоку; в осциллографической полярографии в качестве индикаторных электродов используют стационарные платиновые электроды (помимо Hg), что позволяет решать задачи изучения структуры соединений и адсорбционные явления; при использовании пленочных ртутных электродов в качестве инертной подложки берется платина (в тех случаях, когда нежелательно использование углеродсодержащего вещества типа графита или стеклоуглерода либо недопустимо использование серебра), на которую наносится микронный / декамикронный слой Hg; при проведении электродных измерений в инверсионных методиках наименьшим эффектом растворения подложки (следовательно – наименьшей вероятностью образования интерметаллидов при электролизе, приводящем к увеличению концентрации металла в разбавленных растворах на два-три порядка) в ряде принципиально важных случаев обладают электроды с подложкой из платины; в условиях оптимизации материала электрода по критериям растворимости в ртути и смачиваемости ею, а также химической инертности в данной среде (опять же – для уменьшения эффектов образования интерметаллических соединений с ртутью или определяемым металлом), как правило, также выбирается платина; альтернативой «ртутного дна» в полярографических методах являются инертные электроды, а лучшим из металлических инертных электродов является платина; в качестве эффективных вспомогательных электродов с высокоразвитой активной поверхностью используют платиновые электроды; альтернативой амальгамных электродов при больших плотностях тока являются окислительно-восстановительные (т.н. редокс-) электроды, к числу которых относится платиновый электрод в растворе солей Fe (II) и Fe (III); в случае неприемлемости увеличения толщины диффузионного слоя в ходе эксперимента в силу нежелательности уменьшения предельного тока используется также платиновый, но вращающийся микродисковый электрод (микроэлектрод), что достаточно часто используется в окислительной полярографии (в восстановительной это дает осадок на поверхности); для неполяризуемого, по определению, платинового электрода в водном растворе невозможно произвольно менять напряжение, не создавая существенных токов – нельзя построить аналитическую полярограмму / вольтамперограмму; это связано, кроме всего, с каталитическими (электрокаталитическими) свойствами платины. Данный весьма неполный список приложений платиновых микроэлектродов в полярографии, практически дословно приводящийся по БД «PLAT\_SPECTROPOLAR» [6], указывает на возможность совмещения ряда полярографических методик с энтракометрией в сверхвысокочастотном диапазоне.

Следует разобраться в вопросе: какую информацию можно извлечь из данных СВЧ-энтракометрии в приложении к полярографии. Основанием для данного вопроса является отсутствие прецедентов реализации аналитической полярографии непосредственно в СВЧ диапазоне. Нередко цитируемые исследователями из развивающихся стран работы с СВЧ-пробоподготовкой при полярографии являются лингвистическим казусом [7,8], так как, на самом деле, в процессе полярографии СВЧ в данном случае не участвует и даже на стадии проподготовки работает как альтернатива обычной термической обработке без учета длин волн [9]. Полярография с т.н. «быстрой» разверткой работает, классически, в диапазоне от кГц до десятков МГц [10], модуляционная полярография работает в диапазоне нескольких мегагерц [11]. В новейшем методе капельной вольтамперметрии с синхронной обработкой электромагнитным полем используется частота 55 МГц [12]. Техники электрохимической

радиочастотной очистки [13], как правило, также не работают в области СВЧ. Аналитика на основной и второй гармониках [14-18] не изменяет физического характера процесса. С позиций метрологии, точность полярографических измерений не требует СВЧ: улучшения могут быть достигнуты без увеличения частоты [19-22]. Поэтому очевидно, что внедрение СВЧ-энтракометрии в полярографию следует связывать не с потребностью измерительной части, а с дополнительными эффектами, вводимыми в систему при этом.

Как указывалось выше, имеют место прецеденты использования микроволновой (не *in situ*) СВЧ-пробоподготовки к полярографии. Однако в радиочастотной полярографии (в более низкочастотных, чем СВЧ, диапазонах) известны работы, в которых устанавливали температурную зависимость длин полярографических волн [23]. Широко цитировались до последнего десятилетия японские работы, совмещавшие низкотемпературное окисление с полярографией [24]. Сочетание этих данных с обобщениями, опубликованными недавно в «*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*» [25], позволяет видеть перспективу работы с СВЧ в полярографии как с активатором химических процессов. Наличие большого пласта данных о микроволновой активации электрохимических систем [26-28] позволяет думать, что объяснение многих из потенциально наблюдаемых в данных условиях результатов, на данный момент уже нельзя объяснить чисто термическими эффектами. Соответственно, в случае внедрения нового метода контроля параметров возбуждения будет получен новый пул данных, который сможет пролить свет на процессы, ведущие к эффектам активации.

С другой стороны, химические эффекты данных процессов также являются отраслью принципиального интереса микроволновой химии, а катализ в микроволновой химии, тем более – электрокатализ, в большинстве нестандартных систем представляет собой в целом неисследованную область. Учитывая высокие каталитические характеристики платины, о которых писалось выше, целесообразно производить исследование с учетом поверхности энтракометра и его каталитических свойств. Учитывая нарастающий интерес к катализу на платине, в том числе – в самых экзотических формах [29-35] (не считая хрестоматийно-общеизвестных примеров [36,37]), возможно использовать платиновые энтракометры для изучения образования интерметаллидов, электрохимического синтеза металлоорганических соединений, интермедиатов, аддуктов. Учитывая наличие автоколебаний в ряде реакций в газовой фазе на поверхности платины [38-43], использование платиновых энтракометров в условиях наличия протока соответствующей газовой фазы в многофазной каталитической ячейке позволит говорить об «автоволновой» либо «автоколебательной» каталитической энтракометрии на поверхности энтракометра в условиях воздействия СВЧ-поля. Это дает новые параметры для комплементарных измерений и позволяет сформулировать понимание активной среды под СВЧ-накачкой как активированного источника нестандартных, неравновесных [44,45] поверхностных каталитических процессов, в которых электрофизические характеристики подложки являются существенными [46-48].

Вполне очевидно, что для решения перечисленных фундаментальных задач следует разработать систему, интегрирующую энтракометр, полярографические модули, источник СВЧ, множество модулей анализа параметров СВЧ-сигнала, подсистему пробоподготовки и ввода / впрыска аналита и напуска газовой среды, контроллеры герметичных заслонок и пр. Нами предлагается отказаться от устаревшего модульного подхода и гибридовать на единой платформе – гибридной схеме / микросборке (в единой «лаборатории на чипе») не менее половины из вышеуказанных составляющих исследовательской установки. Рассказ об этом приводится во второй и третьей части работы.

#### Библиографический список

1. Collard J. The gold-leaf electroscope and the Enthrakometer // *Journal of the Institution of Electrical Engineers (Part IIIA: Radiolocation)*. – 1946. – Vol.93, Issue 1. – pp.209-211. [DOI: 10.1049/ji-3a-1.1946.0062]
2. Collard J. The Enthrakometer, an instrument for the measurement of power in rectangular wave guides / J. Collard // – *Journal of the Institution of Electrical Engineers (Part IIIA: Radiolocation)*. – 1946. – Vol. 93, Issue: 9. – pp. 1399-1402. [DOI: 10.1049/ji-3a-1.1946.0236]
3. Collard J. The measurement of voltage at centimetre wavelengths // *Journal of the Institution of Electrical Engineers (Part IIIA: Radiolocation)*. – 1946. – Vol. 93, Issue 9. – pp. 1393-1398, [DOI: 10.1049/ji-3a-1.1946.0235]
4. Hinton L.J.T., Burry L.F. An enthakometer for the band 26.0-40 Gc/s' // *EMI Electronics Ltd., Document CP 198, 1959.*
5. Fantom A. Radio Frequency & Microwave Power Measurement (IEE Electrical Measurement Series, Vol. 7) // *IET – Peter Peregrinus Ltd., London, 1990, 278 p.*
6. Орехов Ф.К. БД «PLAT\_СПЕКТРОПОЛАР» (описание и инструкция по эксплуатации) // *Внутр. препринт спецпрак. ИХФ РАН, ИНЭПХФ РАН. <д.с.п.> – 2014.*
7. Lan W.G., Wong M.K., Sin Y.M. Microwave digestion of fish tissue for selenium determination by differential pulse polarography // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41, Issue 1. – pp. 53-58.
8. Yi H., Zhang T.M., Cao J., Liang Y.-Z. Microwave digestion polarography for determining seven trace elements in *Salvia Miltiorrhiza* Root and compound *Salvia Miltiorrhiza* Root injection simultaneously // *Journal of Central South University of Technology*. – 2007. – Vol. 14, Issue 4. – pp. 514-519.
9. Romero R.A., Tahán J.E., Moronta A.J. Two alternative sample mineralization procedures to permit subsequent polarographic determination of total soluble aluminium in haemodialysis water // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 257, Issue 1. – pp. 147-154.
10. Jee R.D. Fast sweep a.c. polarography // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. – 1973. – Vol. 264, Issue 2. – pp. 143-146.
11. Barker G.C., McKeown D. Modulation Polarography of DNA and Some Types of RNA // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1976. – Vol. 3, Iss. 3–4. – pp. 373-392.
12. Stas' I.E., Nedyakina I.A., Shipunov B.P. Determination of Potassium and Sodium in Nonaqueous Solvents by Stripping Voltammetry in a Radio-Frequency Electromagnetic Field // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 58, Issue 10. – pp. 959-964.
13. Devanathan M.A.V., Abeyagunawardene S. Faradaic rectification studies of redox systems at radio frequencies // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1975. – Vol.62, Issue 1. – pp. 195-208.
14. McCord T.G., Smith D.E. Second harmonic alternating current polarography. Considerations of the theory of quasi-reversible processes // *Anal. Chem.* – 1968. – Vol. 40, Issue 2. – pp. 289–304
15. McCord T.G., Smith D.E. Second harmonic a.c. polarography. Theoretical predictions for systems with first-order chemical reactions following the charge transfer step // *Anal. Chem.* – 1969. – Vol. 41, Issue 11. – pp. 1423–1441.
16. Hayes J.W., Ruić I., Smith D.E., Booman G.L., Delmastro J.R. Fundamental harmonic a.c. polarography with irreversible dimerization following the charge transfer step: Theory and experimental results with the benzaldehyd system // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1974. – Vol. 51, Issue 2. – pp. 269-285.
17. Ruzic I., Sobel H.R., Smith D.E. On the theory for D.C. and fundamental harmonic A.C. polarography with the first-order consecutive ECE mechanism // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1975. – Vol. 65, Issue 1. – pp. 21–56.
18. Ogawa N., Watanabe I., Ikeda S. Analytical application of second-harmonic a.c. polarography // *Analytica Chimica Acta*. – 1982. – Vol.141. – pp. 123-129.
19. Fleet B., Jee R.D. An evaluation of integration procedures for improving the precision of a.c. polarography // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1971. – Vol. 1, Issue 4. – pp. 269-274.
20. Zheleztsov A.V. Resolving power in voltametry and polarography // *Measurement Techniques*. – 1989. – Vol. 32, Issue 12. – pp. 1211-1214.
21. Bauer K.-H. Calculation of voltammetric peaks by the transformed Heyrovsky-Ilkovič equation. Simulation of polarograms, smoothing of voltammetric peaks, separation of overlapping peaks // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1990. – Vol. 336, Issue 8. – pp. 665-671.
22. Zheleztsov A.V. A Solution Voltammetry Method // *Measurement Techniques*. – 2002. – Vol. 45, Issue 4. – pp. 445-451.
23. Kambara T., Watarai S. The Temperature Dependence of the Radio-Frequency Polarographic Wave Height // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1966. – Vol. 39, Issue 3. – pp. 521-524.
24. Tsuji K. [Studies on the suspended particles in air. I. Determination of copper, lead, cadmium and zinc in air by low temperature radio frequency oxidation apparatus and polarography] // *Eisei Shikenjo Hokoku*. – 1971. – Vol. 89. – pp. 21-24. [Japanese].

25. Šesták J., Mareš J.J. From calorimetric to stathmograph and polarography // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – Vol. 88, Issue 3. – pp. 763-768.
26. Tsai Y.C., Coles B.A., Compton R.G., Marken F. Microwave activation of electrochemical processes: enhanced electrodehalogenation in organic solvent media // *Journ. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, Issue 33. – pp. 9784-9788.
27. Sur U.K., Marken F., Coles B.A., Compton R.G., Dupont J. Microwave activation in ionic liquids induces high temperature-high speed electrochemical processes // *Chem. Commun.* – 2004. – No. 24. – pp. 2816-2817.
28. Ghanem M.A., Compton R.G., Coles B.A., Canals A., Vuorema A., John P., Marken F. Microwave activation of the electro-oxidation of glucose in alkaline media // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7, Issue 20. – pp. 3552-3559.
29. Bae S.-E., Gokcen D., Liu P., Mohammadi P., Brankovic S.R. Size Effects in Monolayer Catalysis—Model Study: Pt Submonolayers on Au(111) // *Electrocatalysis*. – 2012. – Vol. 3, Issue 3. – pp. 203-210.
30. Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 36, Issue 5. – pp. 507-522.
31. Konsolakis M., Yentekakis I.V. Insight into the Role of Electropositive Promoters in Emission Control Catalysis: An In Situ DRIFTS Study of NO Reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Over Na-Promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *Topics in Catalysis*. – 2013. – Vol. 56, Issue 1. – pp. 165-171.
32. Mirdamadi-Esfahani M., Mostafavi M., Keita B., Nadjo L., Kooyman P., Remita H. Bimetallic Au-Pt nanoparticles synthesized by radiolysis: Application in electro-catalysis // *Gold Bulletin*. – 2010. – Vol. 43, Issue 1. – pp. 49-56.
33. Sharma S., Singh P., Hegde M.S. Electrocatalysis and redox behavior of Pt<sup>2+</sup> ion in CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>: XPS evidence of participation of lattice oxygen for high activity // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15, Issue 10. – pp. 2185-2197.
34. Gasteiger H.A., Marković N.M., Ross P.N. Structural effects in electrocatalysis: electrooxidation of carbon monoxide on Pt<sub>3</sub>Sn single-crystal alloy surfaces // *Catalysis Letters*. – 1996. – Vol. 36, Issue 1. – pp. 1-8.
35. Yang Z., Miao Y., Xu L., Song G., Zhou S. Adsorption of Bi<sup>III</sup> on Pt nanoparticles leading to the enhanced electrocatalysis of glucose oxidation // *Colloid Journal*. – 2015. – Vol. 77, Issue 3. – pp.382-389.
36. Verheij L.K., Hugenschmidt M.B., Freitag M., Poelsema B., Comsa G. Deuterium-Oxygen Reaction on Pt(111) Catalysis by Defects // *NATO ASI Ser.* – Vol. 265. – pp. 445-450.
37. Bernfeld G.J., Bird A.J., Edwards R.I., Köpf H., Köpf-Maier P., Raub C.J., te Riele W.A.M., Simon F., Westwood W. Platinum-Group Metals, Alloys and Compounds in Catalysis // *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. – Part Pt. (System Nr. 68). – Suppl. Vol. A 1. – pp. 92-317.
38. Kurkina E.S., Makeev A.G. Bifurcation analysis of the mathematical model of the NO+CO/Pt(100) reaction // *Computational Mathematics and Modeling*. – 1997. – Vol. 8, Issue 4. – pp. 326-347.
39. Hartmann N., Imbihl R., Vogel W. Experimental evidence for an oxidation/reduction mechanism in rate oscillations of catalytic CO oxidation on Pt/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 28, Issue 2. – pp. 373-381.
40. Eiswirth R.M., Krischer K., Ertl G. Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces // *Applied Physics A*. – 1990. – Vol. 51, Issue 2. – pp. 79-90.
41. Chabal Y.J., Christman S.B., Burrows V.A., Collins N.A., Sundaresan S. Self-sustained Kinetic Oscillations in the Catalytic CO Oxidation on Platinum // *Springer Series in Surface Sciences*. – Vol. 8. – pp. 285-295
42. Kurkina E.S., Malykh A.V., Makeev A.G. Natural waves and chaotic structures in a distributed four-component model of the NO+CO/Pt(100) reaction // *Computational Mathematics and Modeling*. – 1999. – Vol. 10, Issue 4. – pp. 363-378
43. Kurkina E. S., Semendyaeva N.L. Oscillatory Dynamics of CO Oxidation on Platinum-Group Metal Catalysts // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – Vol. 46, Issue 4. – pp. 453-463.
44. Krylov O.V., Shub B.R. Nonequilibrium Processes in Catalysis // Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo. – CRC Press. – 1993. – 320 p.
45. Privman V., Gorshkov V., Zavalov O. Formation of nanoclusters and nanopillars in nonequilibrium surface growth for catalysis applications: growth by diffusional transport of matter in solution synthesis // *Heat and Mass Transfer*. – 2014. – Vol. 50, Issue 3. – pp. 383-392.
46. Solovyev A.L., Dmitriev V.M., Agafonov A.B. Nonequilibrium Properties of HTSC Under Microwave Irradiation // *Springer Ser. in Solid-State Sciences*. – Vol. 113. – pp. 99-103.
47. Dorozhkin S. I. Self-Oscillations of a spontaneous electric field in a nonequilibrium two-dimensional electron system under microwave irradiation // *JETP Letters*. – 2015. – Vol. 102, Issue 2. – pp. 91-95.
48. Devyatov I.A., Krutitskii P.A., Semenov A.V., Goncharov D.V. Nonequilibrium fluctuations of a thin metal diffuse film exposed to microwave radiation // *JETP Letters*. – 2008. – Vol. 88, Issue 4. – pp. 254-258.