

Dispositif électrochimique à sonde locale

Microscopie électrochimique

quand la sonde interagit avec la surface pour modifier des grandeurs physiques / chimiques

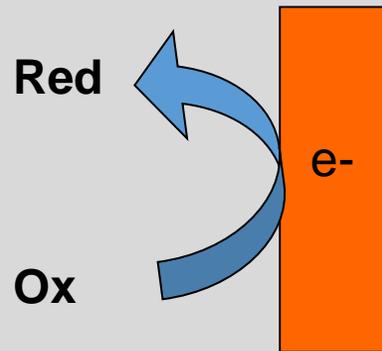
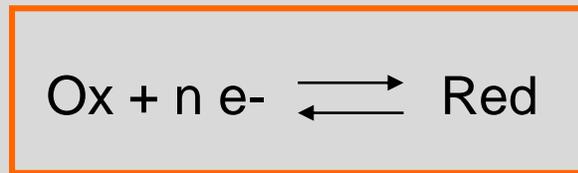
Corinne LAGROST – Institut des Sciences Chimiques de Rennes – Equipe MaCSE
Courriel: corinne.lagrost@univ-rennes1.fr

Plan

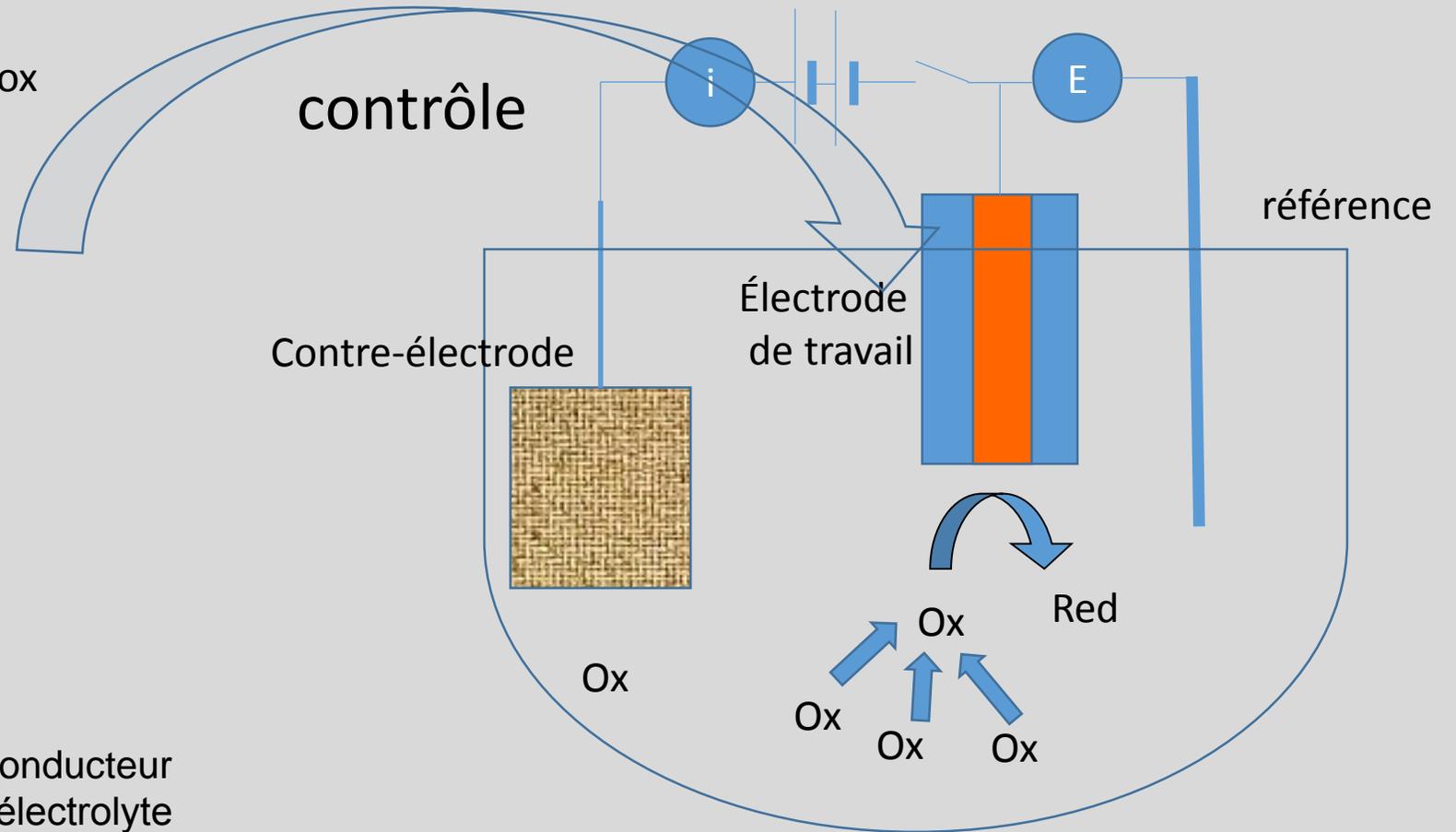
- Qu'est ce que la sonde dans le cas particulier de l'électrochimie ?
- Miniaturisation des électrodes : comportement électrochimique particulier?
 - Dispositif de microscopie électrochimique (SECM)
 - Quelques exemples d'applications du SECM

Microscopie électrochimiquebasée sur les techniques électrochimiques

Réaction électrochimique = réaction redox



À l'interface entre une électrode (i.e un conducteur électronique tq métal) et une solution d'électrolyte contenant les espèces chimiques Red ou/et Ox



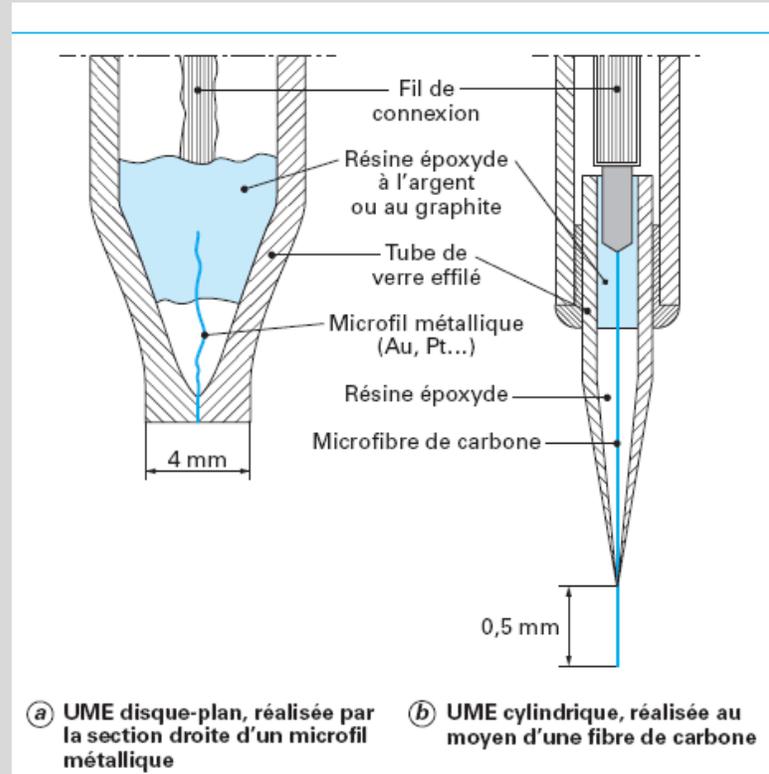
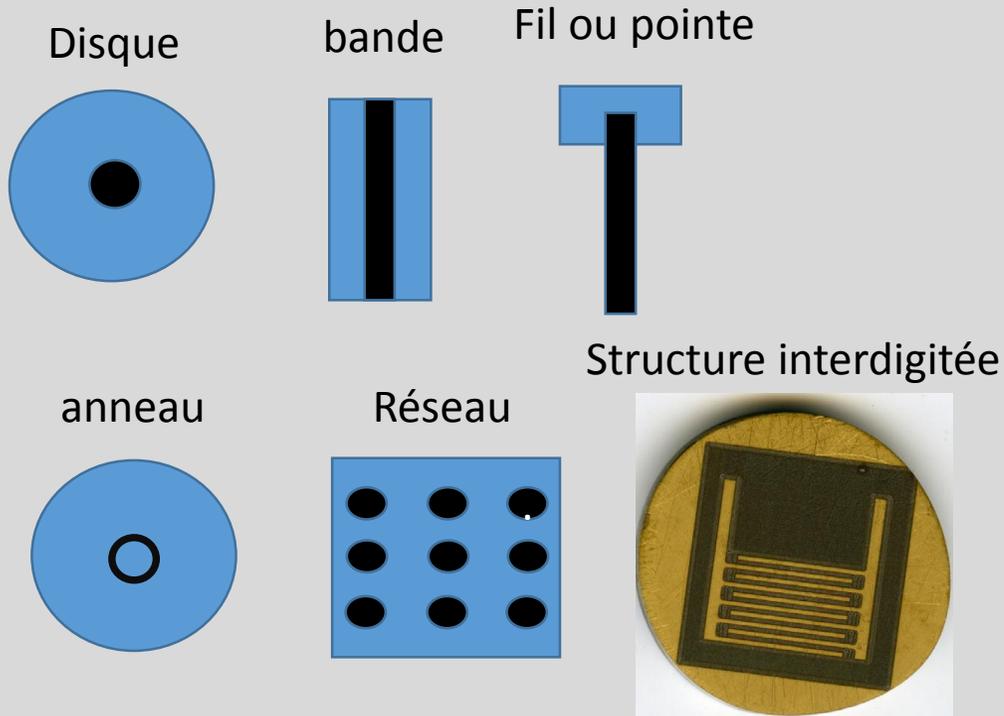
$E \Rightarrow$ réaction de réduction \Leftrightarrow courant

...En utilisant des électrodes miniaturisées Ultramicroélectrodes

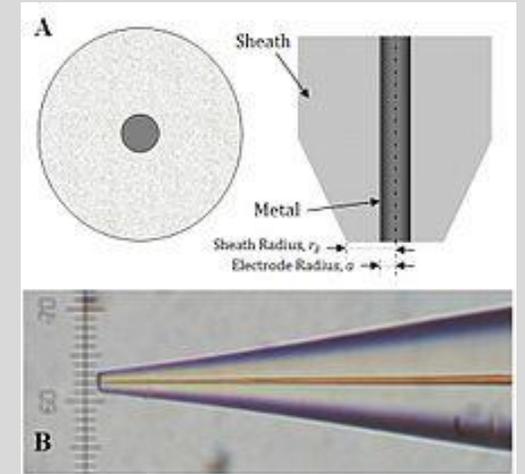
Electrodes de petites tailles.

En réalité un seul paramètre géométrique doit être micrométrique

Typologie variée

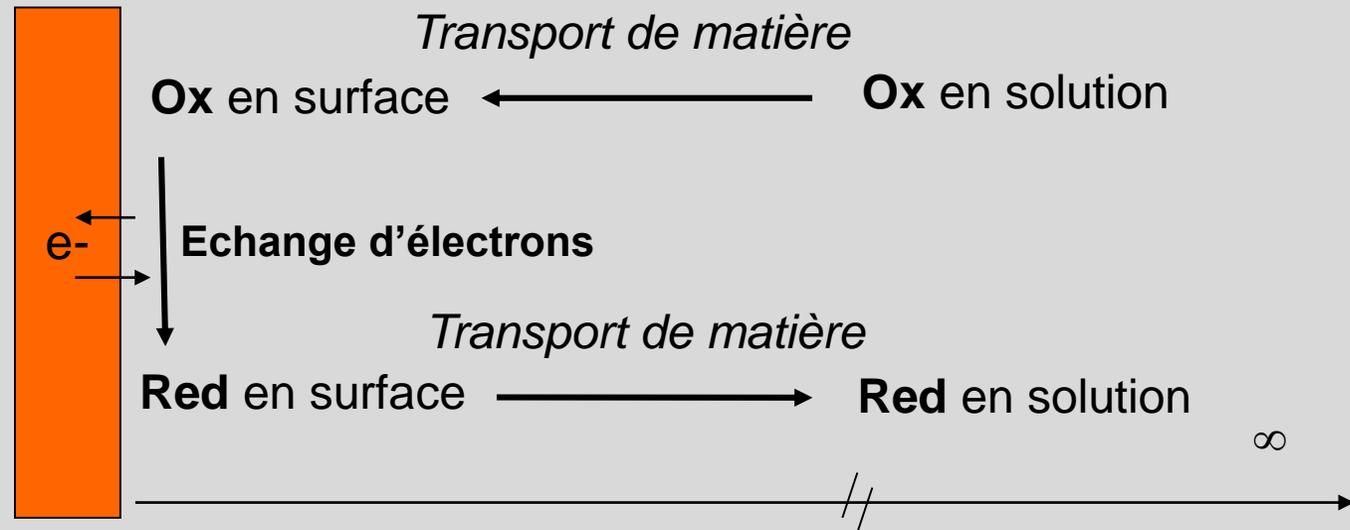
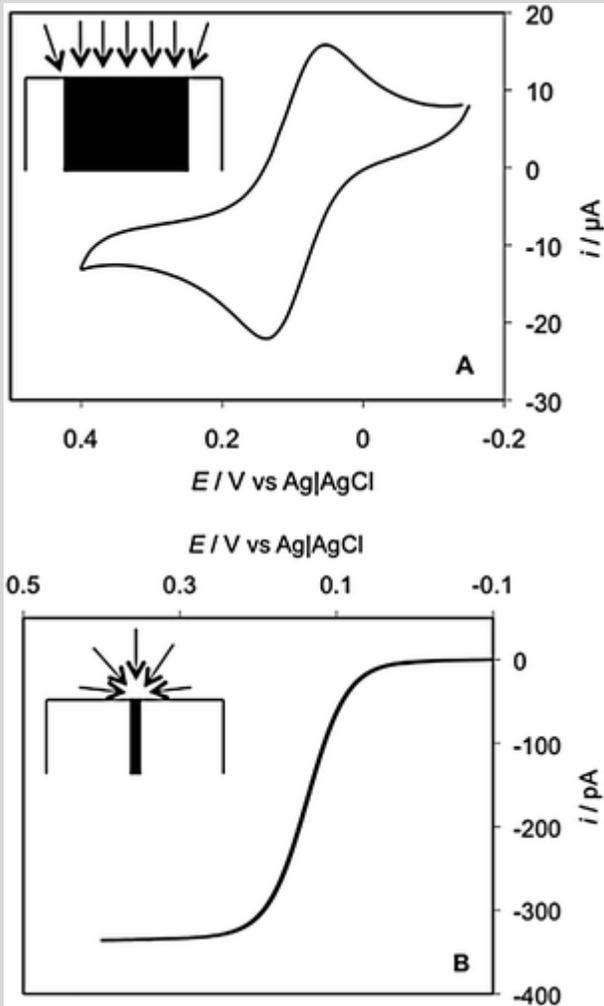


Disque



...En utilisant des électrodes miniaturisées Ultramicroélectrodes

Intérêt : établissement rapide de conditions stationnaires



Transport de matière non limitant

↪ apport continu d'espèces à l'électrode

Transport de matière

□ **La diffusion** : il s'agit d'un mouvement des espèces chimiques sous l'action d'un gradient de concentration entre l'interface et le « bulk » de la solution.

C'est un mode individuel.

Elle ne concerne que les espèces électroactives car on admet que les autres espèces conservent une concentration uniforme dans toute la solution. La diffusion d'une espèce dépend de ses caractéristiques propres (sa mobilité, son rayon hydrodynamique) mais aussi des caractéristiques du milieu (viscosité).

□ **La convection** : il s'agit d'un mouvement d'ensemble du fluide.

-convection naturelle : due à l'existence de gradients de densité, de température, de pression au sein du fluide → en général on peut la négliger

-convection forcée : le mouvement du fluide est imposé par l'expérimentateur (on agite la solution ou on fait tourner l'électrode).

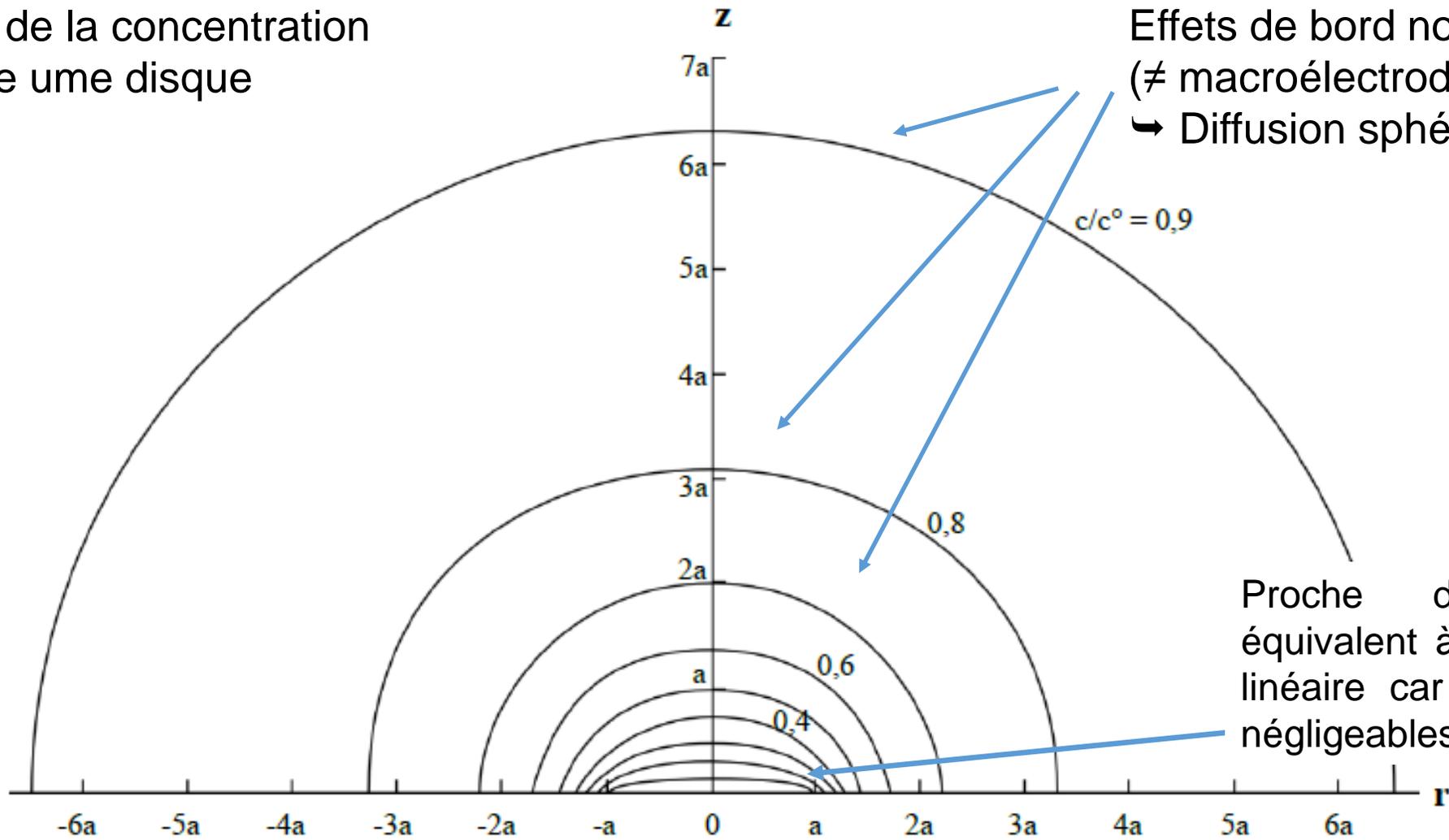
□ **La migration** : il s'agit du mouvement des espèces sous l'action d'un champ électrique (gradient de potentiel électrostatique).

C'est un mode individuel mais ne concerne que les espèces chargées. La migration peut exister dans la zone interfaciale (cas particulier cpdt syst. type électrophorèse). Elle est supprimée via l'utilisation d'un sel support (électrolyte) en excès par rapport aux espèces électroactives.

Ultramicroélectrodes

Cas particulier de diffusion

Distribution de la concentration
autour d'une uime disque



Effets de bord non négligeables
(\neq macroélectrode)
→ Diffusion sphérique

Proche de l'ume =
équivalent à diffusion plane
linéaire car effets de bord
négligeables

Amatore et al;
Anal. Chem. 2010, 16, 6933

Ultramicroélectrodes

cas particulier de diffusion

(El. Hémisphérique)

$$\text{Flux de } Ox \prec \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right]$$

Diffusion plane semi-infinie

Diffusion sphérique

Si rayon de l'électrode petit et/ou si le temps d'observation est long

⇒ un courant stationnaire qui dépend de r_0 même en l'absence de convection forcée

⇒ ⇒ Expression du courant stationnaire: $i_L = 4nFDC_{Ox} r_0$ (électrode à disque plan)

Rayon de l'électrode (μm)	Tps pour atteindre l'état stationnaire (s)
1	0,01
5	0,25
25	6,3
1 cm	280 h

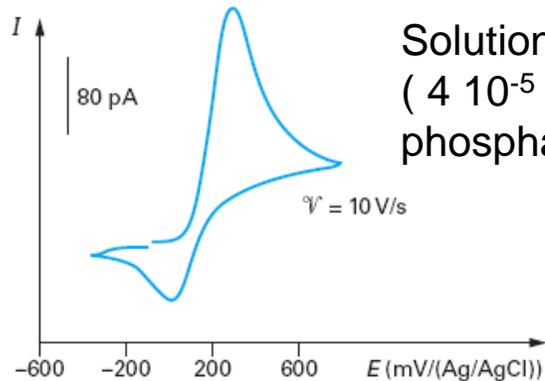
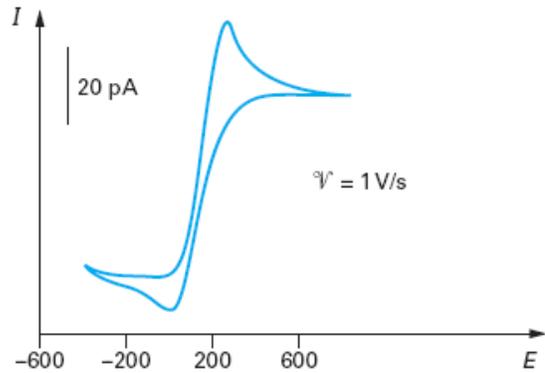
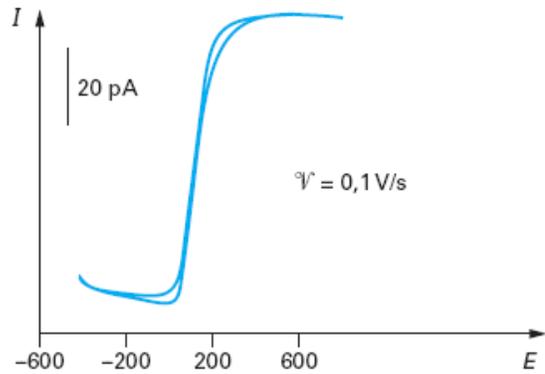
Ultramicroélectrodes

Effet de la vitesse de balayage

À vitesses de balayages + élevées, on retrouve l'allure obtenue sur électrode millimétrique i.e. un régime transitoire.

Il existe une conditions sur la vitesse de balayage (dépendant de r_0) pour observer un régime stationnaire.

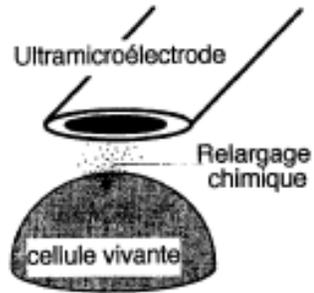
$$v \ll \frac{RT}{nF} \frac{D}{r_0^2}$$



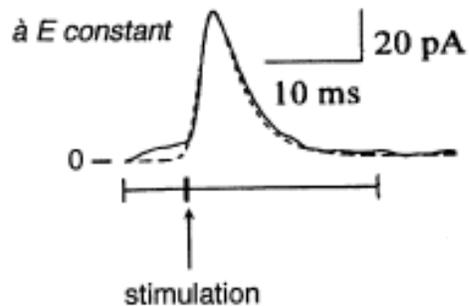
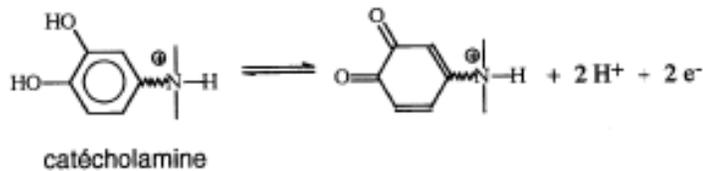
Solution de dopamine
($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), tampon
phosphate

Exemple d'une "synapse" semi-artificielle

(C. Amatore, C. R. Acad. Sci. Paris, Série II b, 323 (1996) 757-771)



Détection d'adrénaline



Ultramicroélectrodes

- Possibilité de mesurer de très petits courants

⇒ « concentration de flux »

Comparaison avec une électrode tournante (convection forcée)

Densité de courant J_L mesurée

$$J_L (\text{ume, disque}) = 4 n F D C / \pi r$$

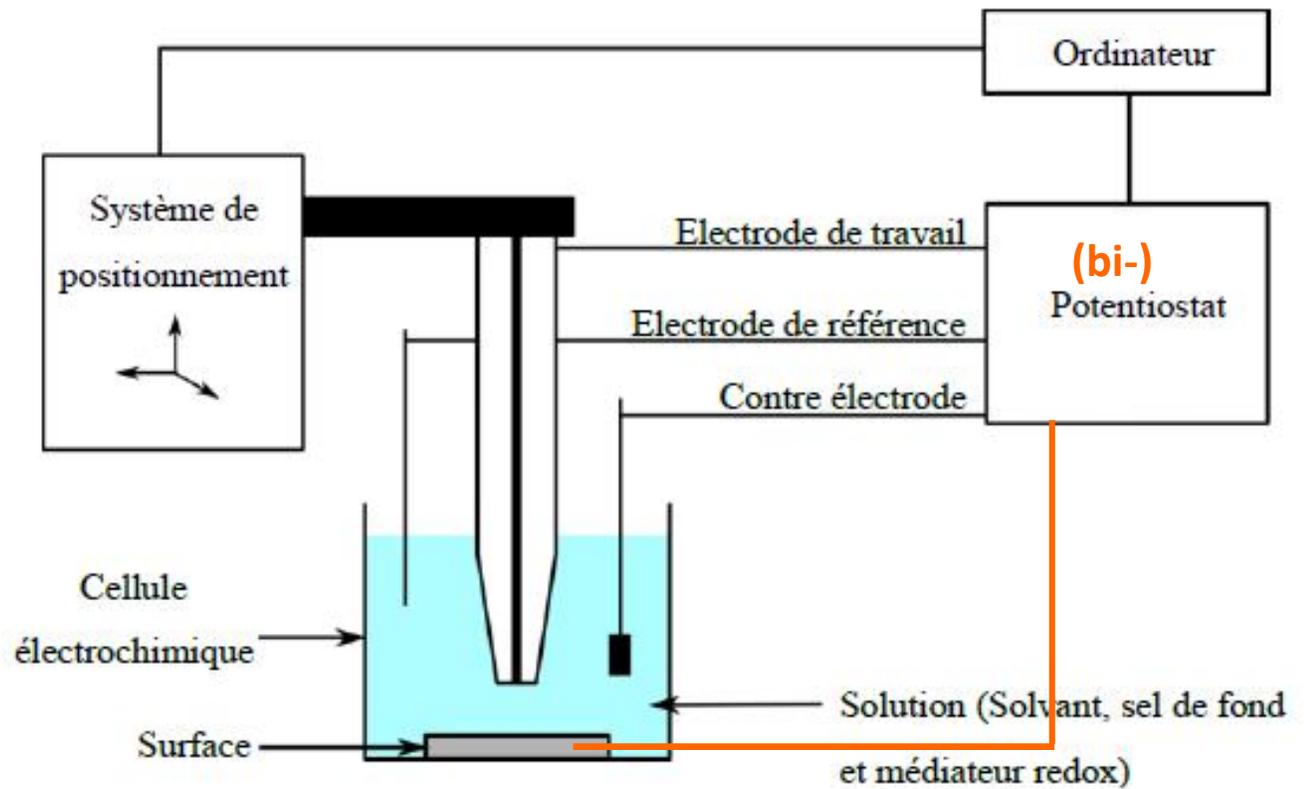
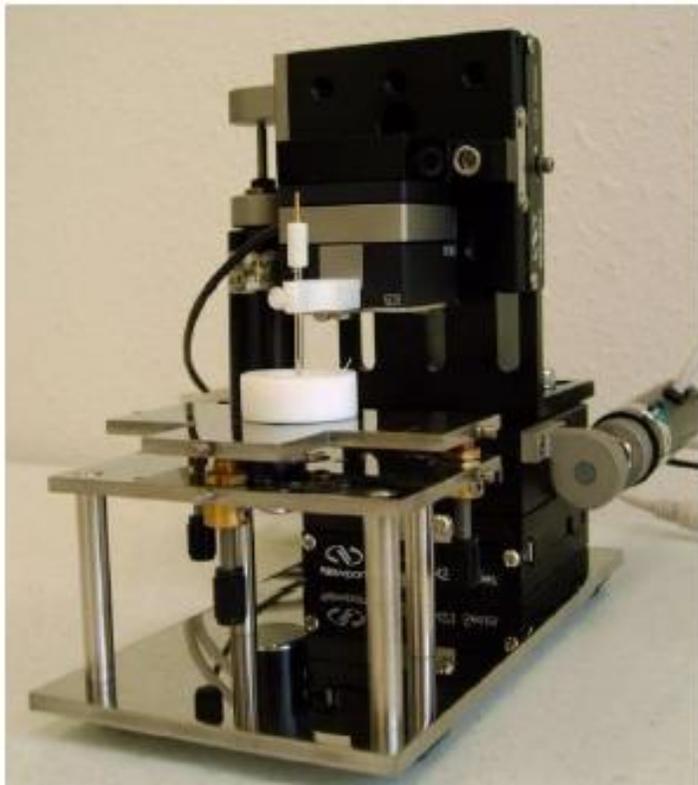
$$J_L (\text{EDT}) = 0.2 n F D^{2/3} C \nu^{-1/6} \omega^{1/2}, \text{ si } D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ et } = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J_L @ \text{ume} (10 \mu\text{m}) \approx J_L @ \text{EDT} \text{ ssi } \omega \sim 4000 \text{ tr/min}$$

$$J_L @ \text{ume} (1 \mu\text{m}) \approx J_L @ \text{EDT} \text{ ssi } \omega \sim 400\,000 \text{ tr/min}$$

- Utilisation dans des milieux peu conducteurs (ex toluène, huile, etc)

Microscope électrochimique



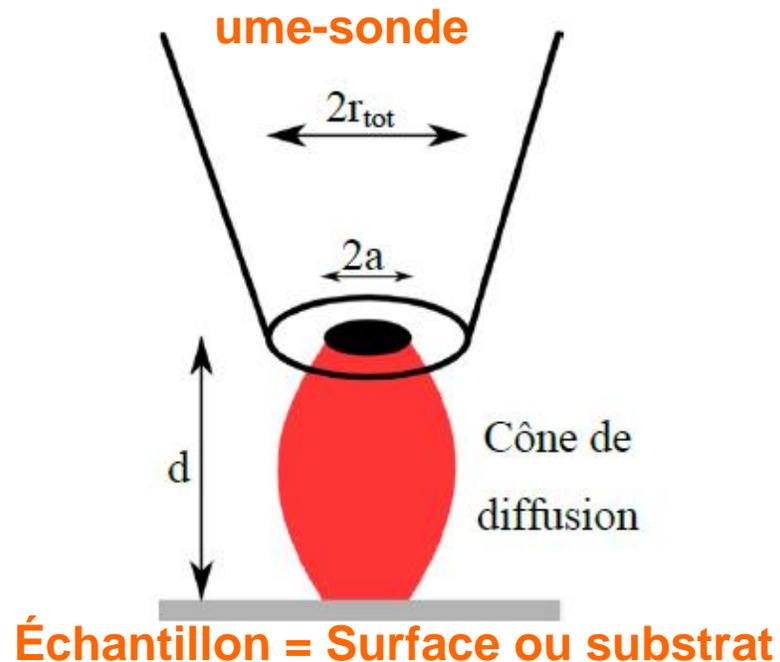
Microscope électrochimique

- u_{me} = sonde (tip)
 - ↳ Mesure du courant de réduction (ou d'oxydation) de l'espèce redox (ox) traversant l' u_{me}
 - ↳ Positionnement de l' u_{me} proche de la surface (d faible)
 - ↳ balayage de la surface (imagerie)
- Interaction de la couche de diffusion hémisphérique avec surface
 - ↳ Perturbation du courant stationnaire à l' u_{me}

Résolution limitée par la taille de l' u_{me}
Sensibilité limitée par le courant minimal détectable

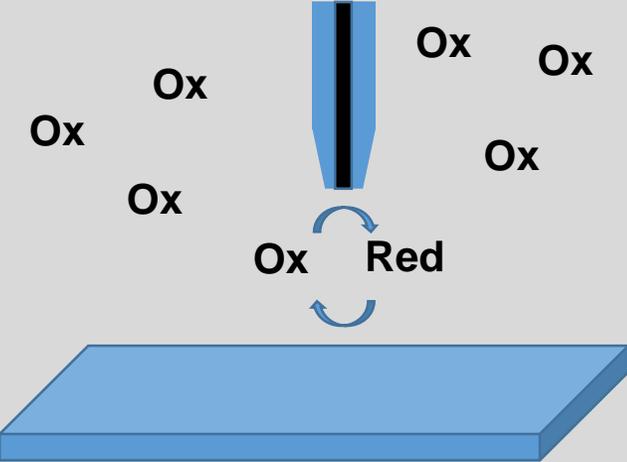
Observation d'une variation de courant fonction de

- Distance u_{me} -échantillon
- Conductivité de surface de l'échantillon
- Réactivité électrochimique
- Rugosité de l'échantillon

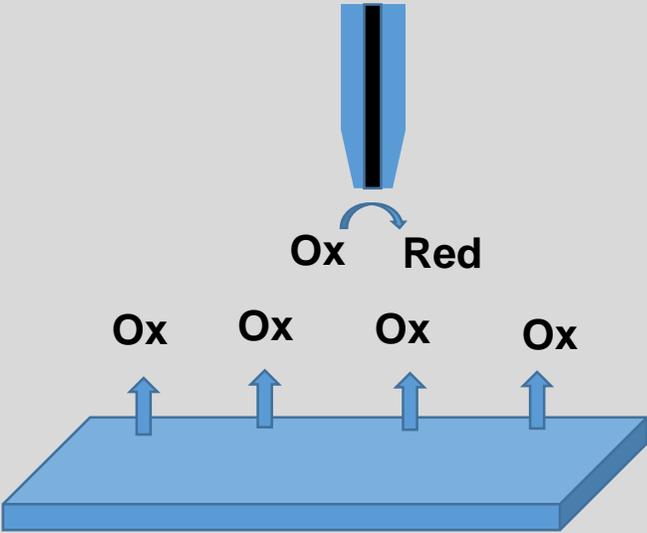


Microscope électrochimique

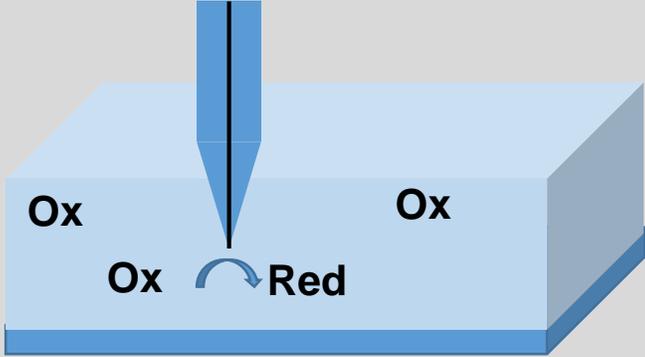
Trois modes principaux d'utilisation



Mode feedback



Mode génération/collecte



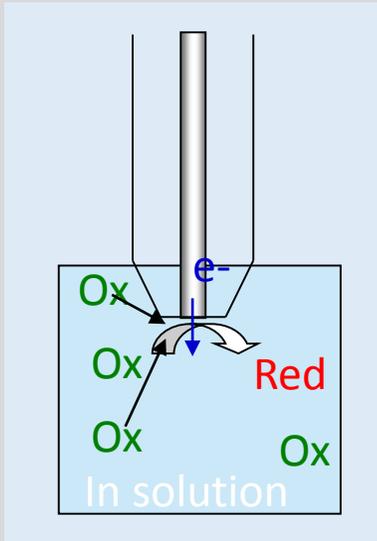
Mode pénétration

Nécessité d'utiliser un couple redox réversible : médiateur redox

Exemples de médiateurs redox

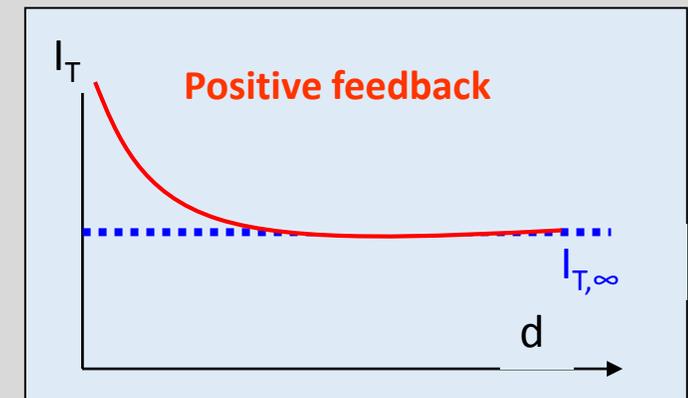
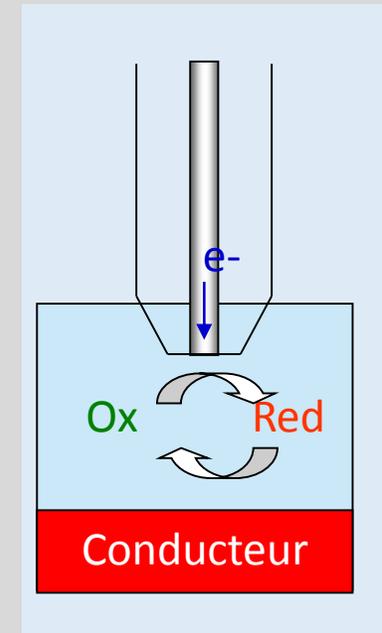
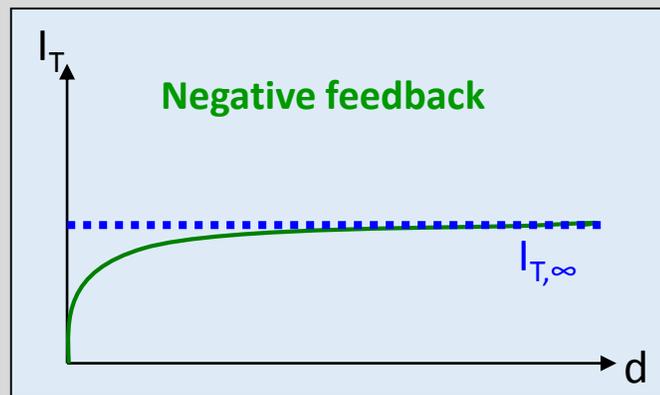
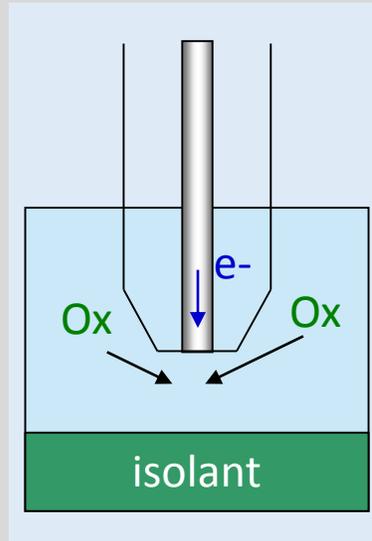
Médiateur redox	Couple redox impliqué	E° (V/ ECS)	D (cm ² /s)	
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Fe(CN) ₆ ^{3-/4-}	0.18	6 x 10 ⁻⁶	1 M KCl
Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+}	-0.18	5.5 x 10 ⁻⁶	Tampon phosphate pH = 7
FcCH ₂ OH	Ferrocenemethanol ⁺⁰	0.15	7.6 x 10 ⁻⁶	1 M KCl
			1.2 x 10 ⁻⁵	ACN + 0.1 M TBAP
Fc	Ferrocene ⁺⁰	0.405	2.4 x 10 ⁻⁵	ACN + 0.1 TBAP
Dopa	Dopamine/o-quinone	0.48	9.3 x10 ⁻⁶	0.5 M H ₂ SO ₄

Microscope électrochimique mode feedback



Etat stationnaire
 $I_T = I_{T,\infty} = 4 n F D C a$

En général on représente $I_N = I_T / I_{T,\infty}$

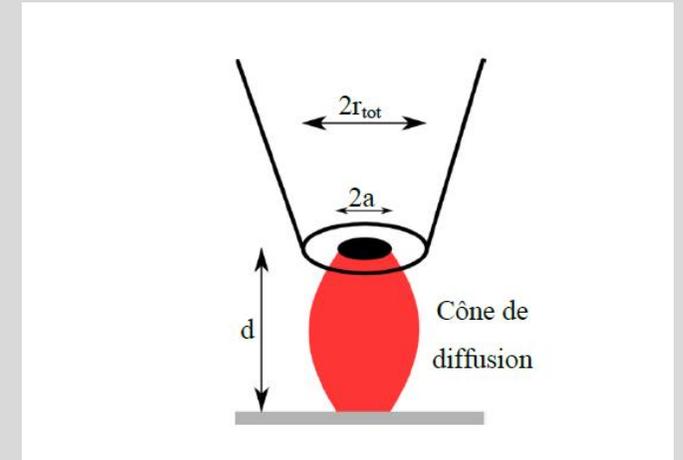


Mode Feedback

Courbes d'approches précédentes = Cas limites

Conducteur : contre réaction redox est contrôlée par la diffusion

Isolant : espèce générée à l'ume (Red) n'est pas convertie en Ox

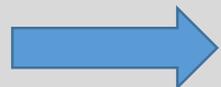


Expression analytique mathématique unique pour ces deux cas limites

Exemple pour un rapport $Rg = \frac{r_{tot}}{a} = 10$

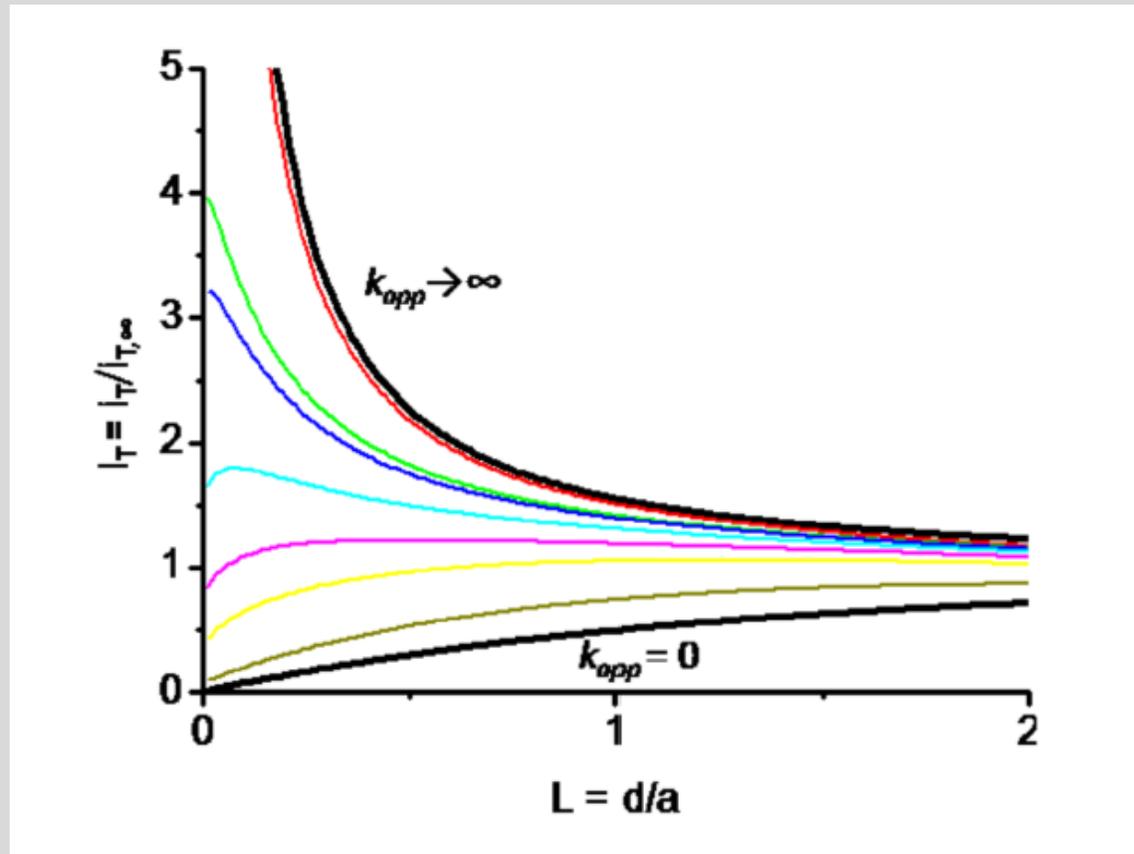
$$I_N(\text{conducteur}) = 0,68 + \frac{0,784}{L} + 0,331 \exp\left(\frac{1,067}{L}\right) \quad \text{Avec } L = d/a$$

$$I_N(\text{isolant}) = \frac{1}{0,457 + \frac{1,460}{L} + 0,431 \exp\left(\frac{-2,350}{L}\right)} - \frac{0,145L}{5,576 + L}$$



permet de déterminer la distance entre la pointe et l'échantillon pour un courant donné

Mode Feedback ...en réalité



Allure des courbes d'approche
- cinétique de régénération du médiateur
- géométrie de l'électrode

$$I_N \text{ (cas « pratiques »)} = f(Rg, L, \kappa)$$

où $\kappa = \frac{k_{app} a}{D}$

➔ Mesure de la cinétique de régénération
analyse de la réactivité en surface

Microscope électrochimique

Mode Feedback

❑ Connexion du substrat (conducteur): pas indispensable

Pourquoi ?

Le potentiel d'un substrat conducteur non polarisé est relié directement aux activités (concentrations) de Ox et Red

La solution ne contient que Ox. La quasi-totalité de la surface (\gg surface de l'ume) est exposée à Ox.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$[Red] \approx 0$ ainsi $E - E^\circ \gg 0$  Red à la surface se transforme en Ox

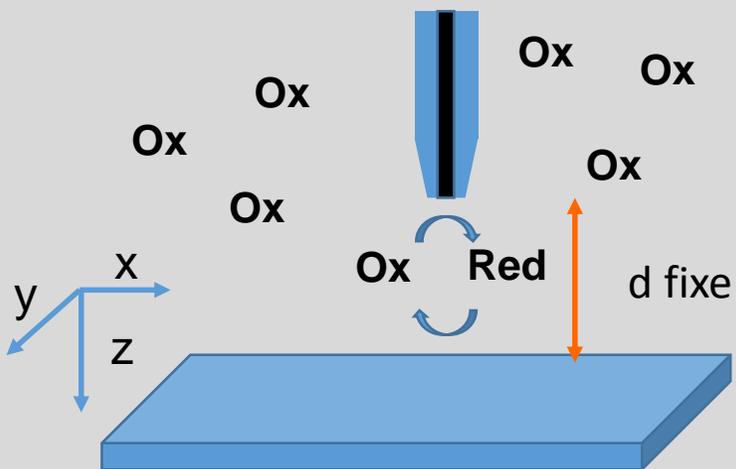
Intérêt : ne perturbe pas la surface (notamment si surface modifiée par des entités redox)

Limite : calcul d'un k_{app} , pas de mesure quantitative des cstes standards

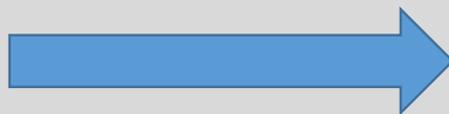
❑ Connexion du substrat (conducteur):

Intérêt : Permet un contrôle de la vitesse de régénération du médiateur (oxydation de Red)

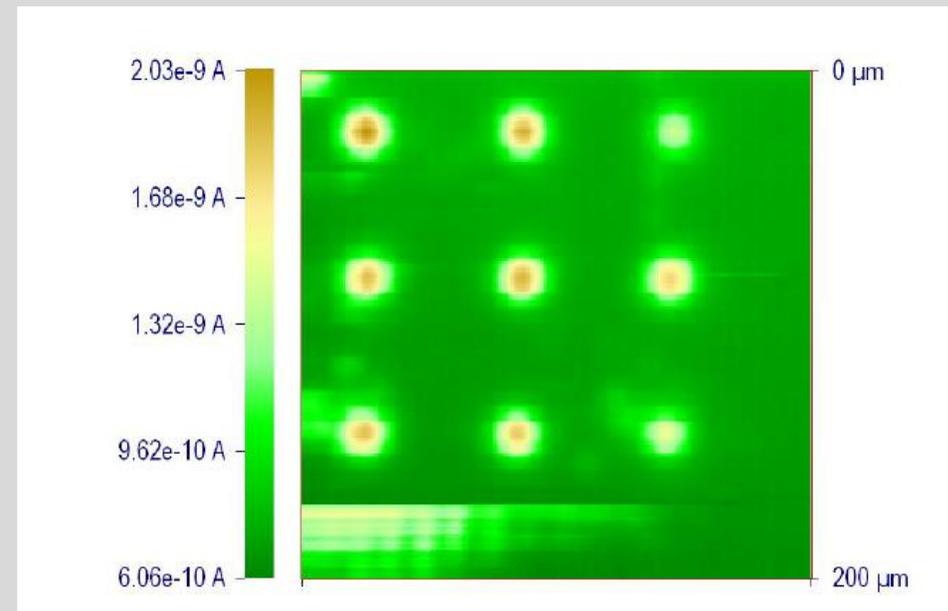
Imagerie Mode feedback



Variation du courant
en fonction des
coordonnées (x,y)



une puce de la surface
(perturbation couche de
diffusion)



Topographie et/ou réactivité électrochimique

Résolution latérale

- ↳ Vitesse du balayage (↑), taille puce (petite)
- ↳ Contraste : positionnement puce (proche)

Imagerie

Résolution latérale

Le médiateur redox doit être adapté à la taille de l'ume

Si taille ume \searrow , cinétique de transfert de charge du médiateur (k_s) élevée pour conserver une bonne sensibilité

ks requises							
a (μm)	12,5	5	1	0,5	0,1	0,05	0,005
k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,0012	0,003	0,015	0,03	0,15	0,3	3

Wittstock, G;Burchardt, M.; et al. Angewdte Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1548

Positionnement de la sonde au voisinage de la surface

le point délicat !

❑ Au contact

Lorsque que l'ume est en contact avec la surface, le courant n'évolue plus (point de rupture visible sur la courbe d'approche)

Limites : surface et ume parfaitement parallèles , nécessité de connaître parfaitement les paramètres géométriques de l'ume

❑ Méthodes physiques

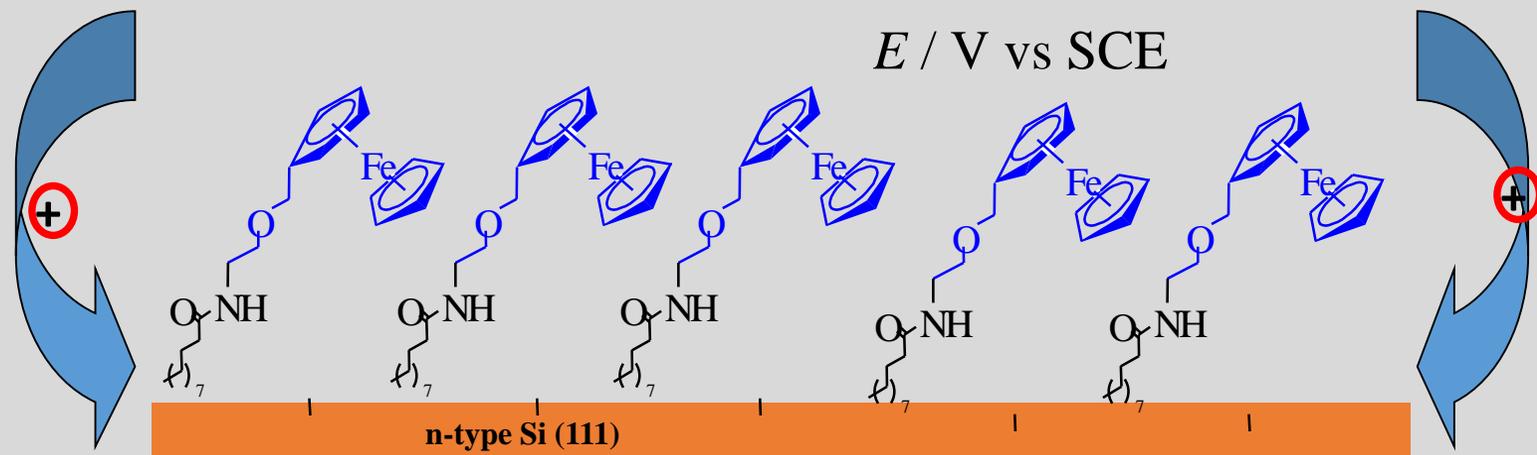
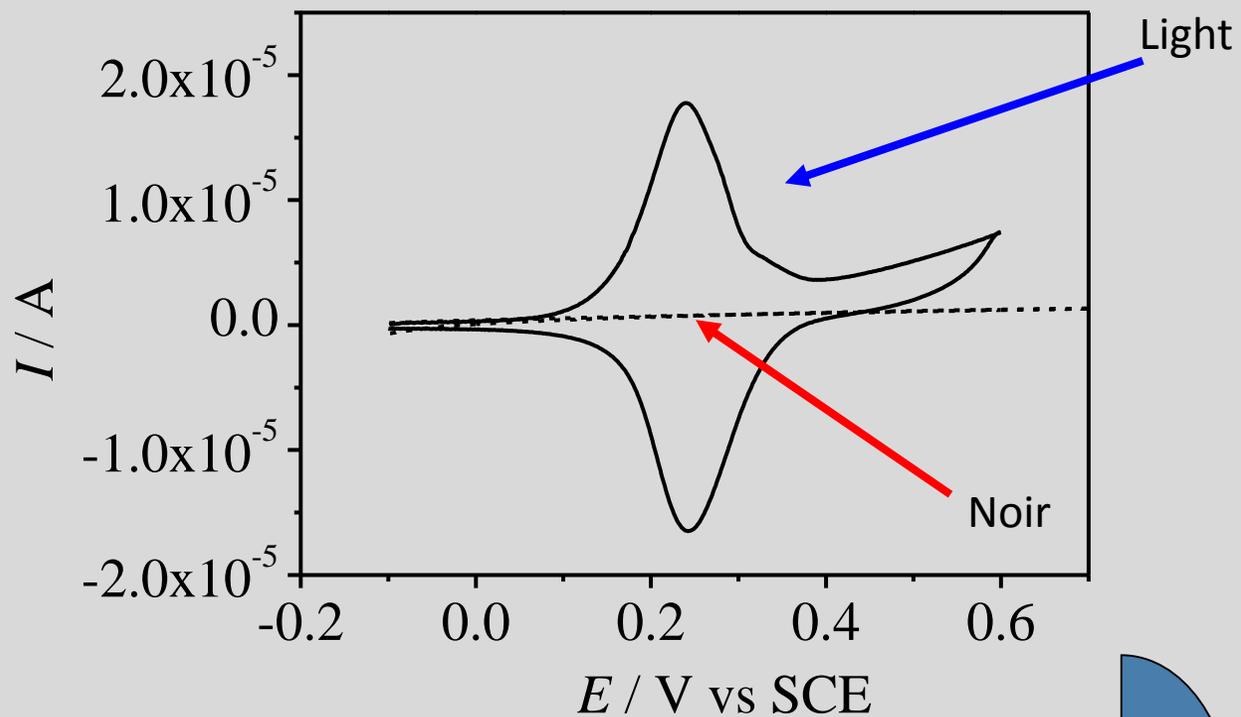
-Forces de cisaillement en faisant vibrer l'ume (via un piézoélectrique qqes Hz à qqes 100 Hz)

Vibration ⇒ mouvement de l'électrolyte. Proche de la surface ⇒ mouvement ralenti

-Pointe SECM/AFM (fil conducteur) : AFM permet de détecter une force pointe-échantillon

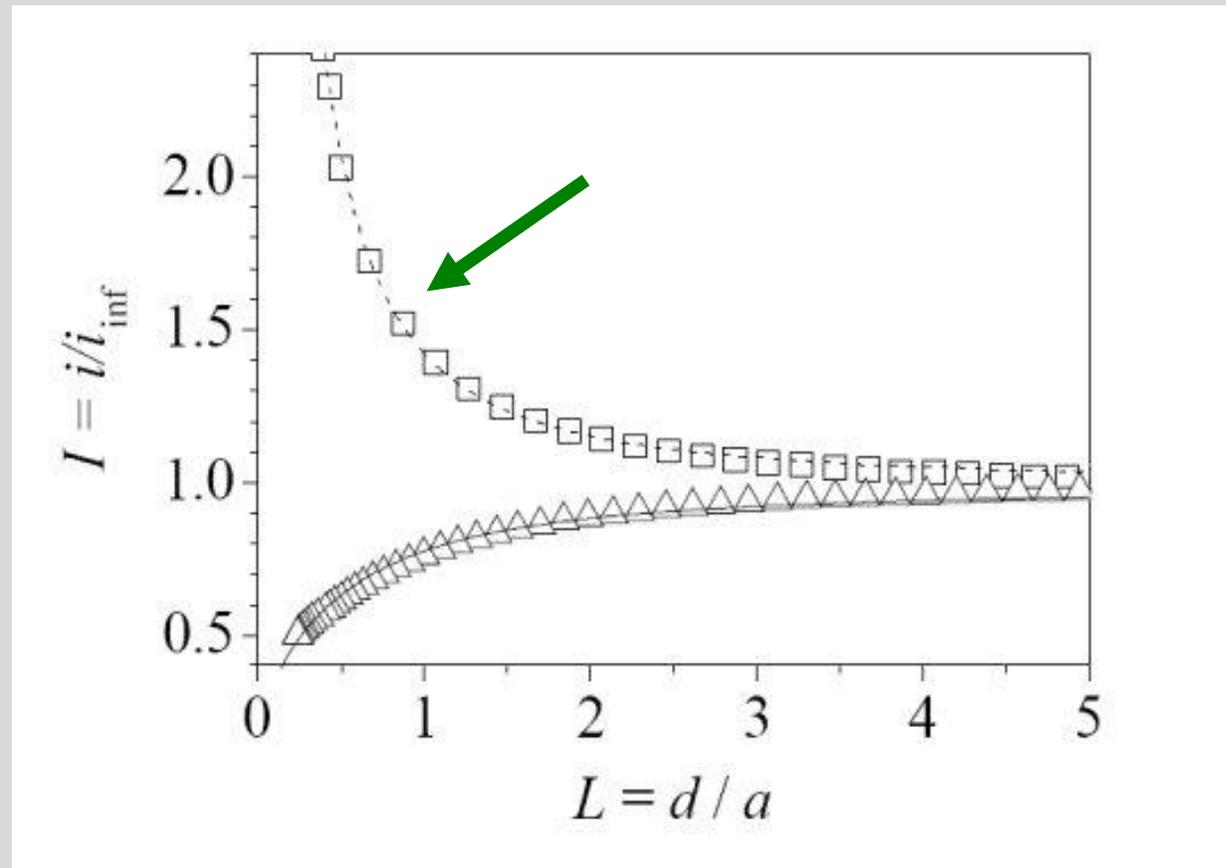
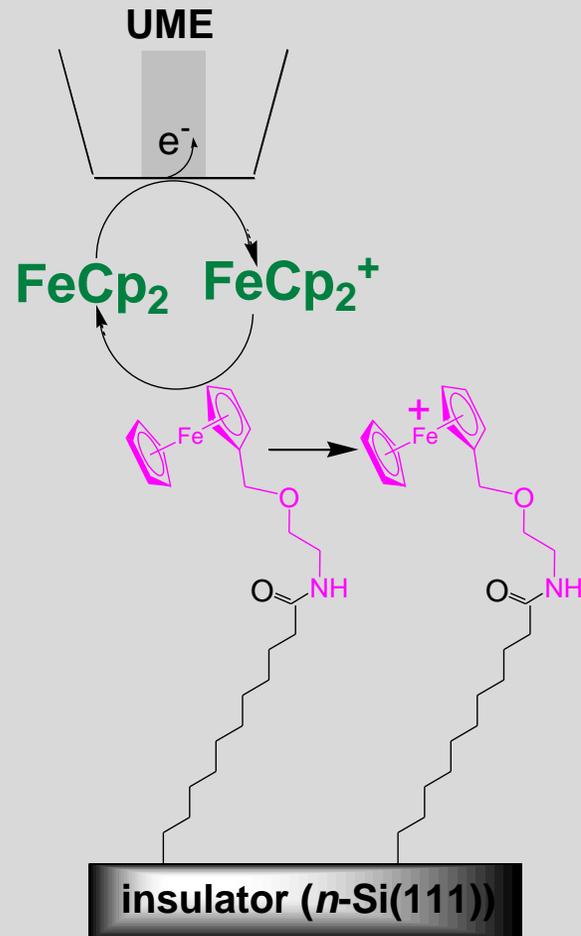
Exemple d'applications

Electrochimie sur isolant



Hauquier, F.; Ghilane, J.; Fabre, B.; Hapiot, P. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130, 2748.

Dans le noir,

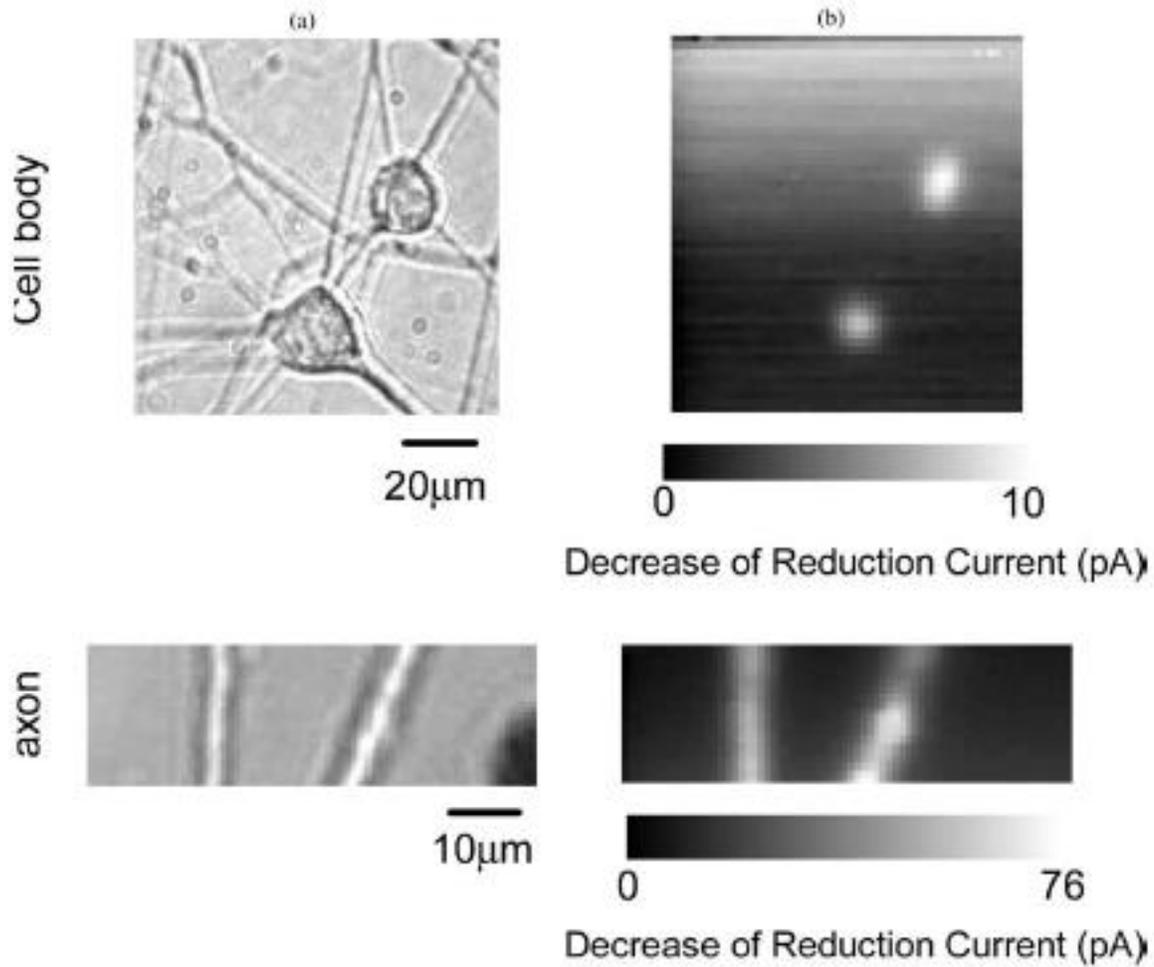


$$E^\circ(\text{FeCp}_2) = 0.45 \text{ V/SCE} > E^\circ_{\text{Fe Greffés}}$$

Imagerie de neurones

optique

SECM

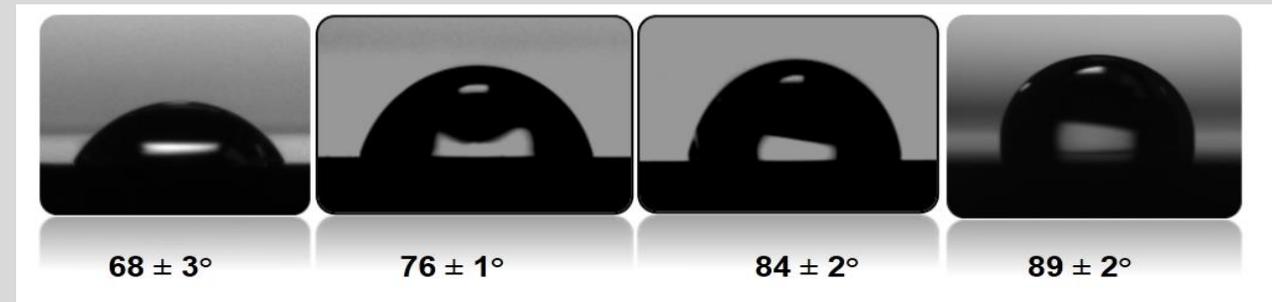
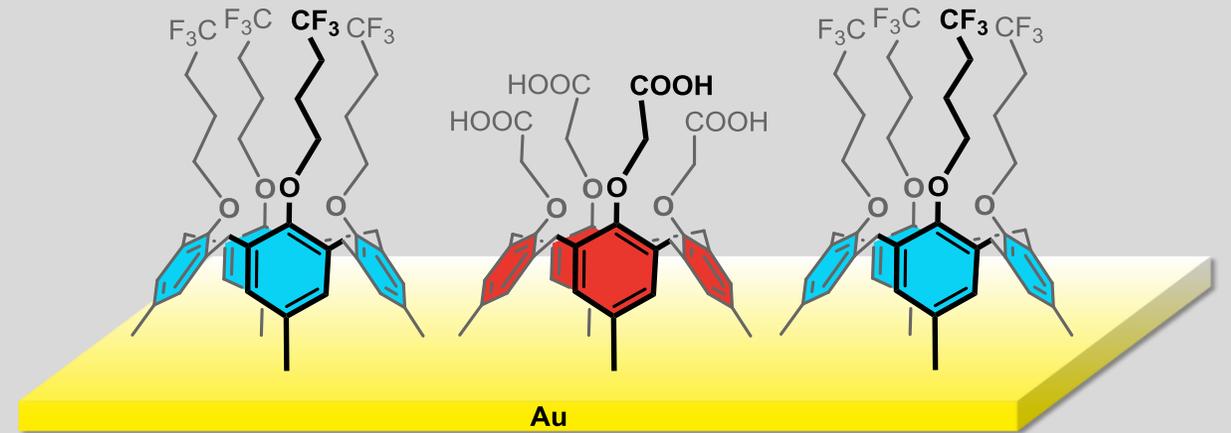
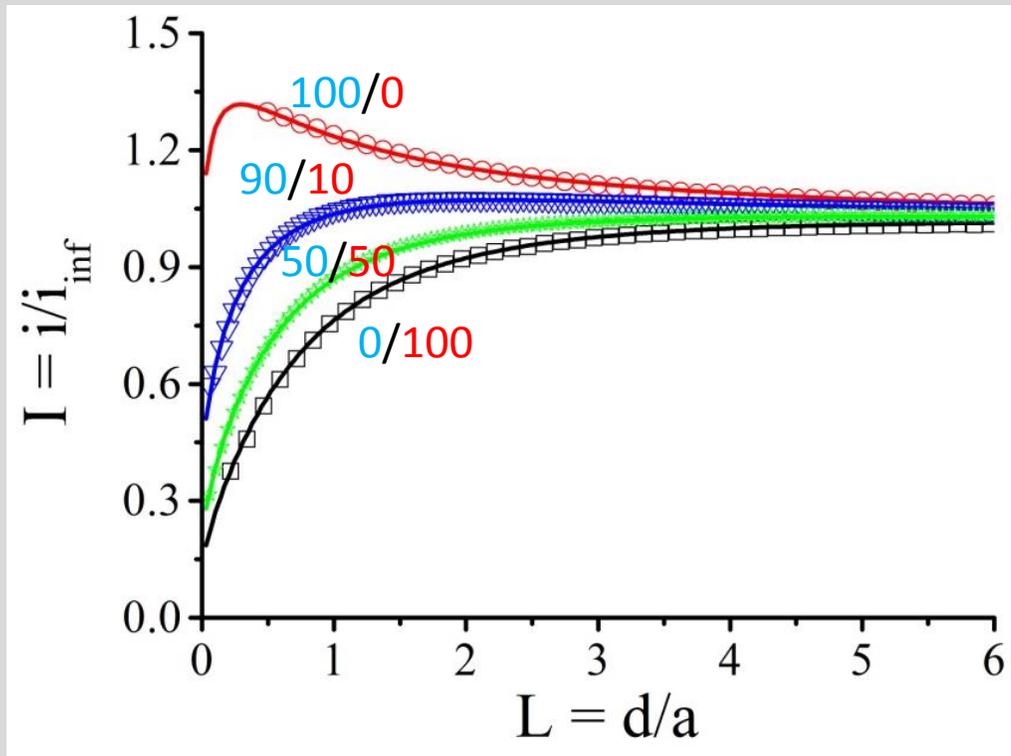


Respiration neuronale

Mesure du courant de réduction du dioxygène

Y. Takii, et al. *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 3381

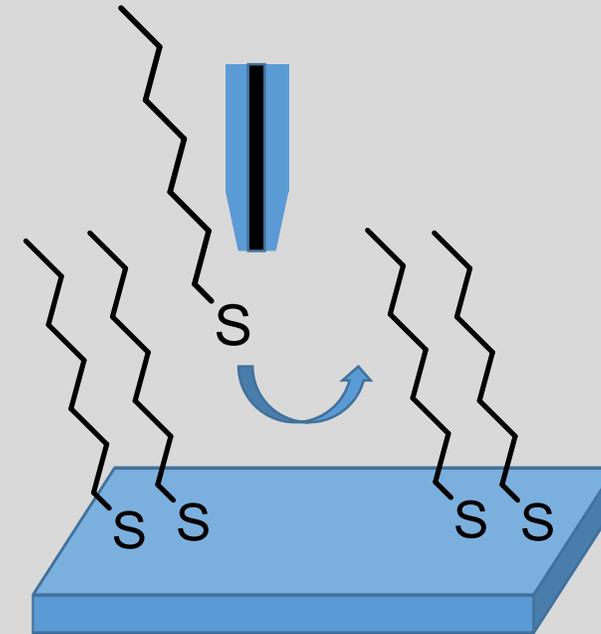
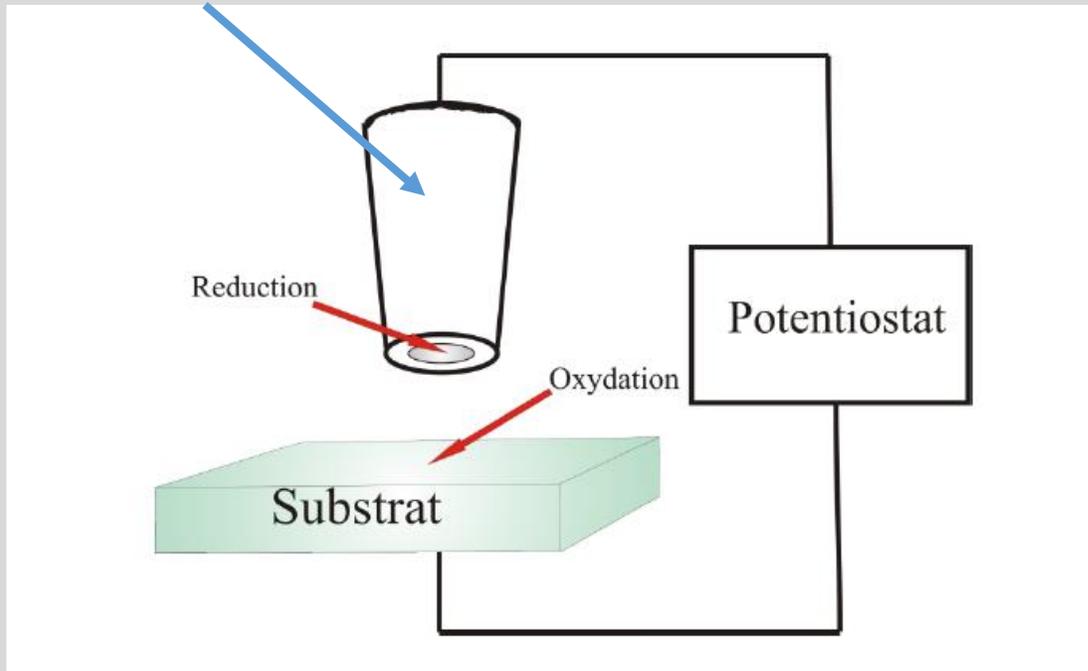
Surfaces modifiées avec une couche mixte



100 / 0 50 / 50 10 / 90 0 / 100

Modification localisée : Mode direct

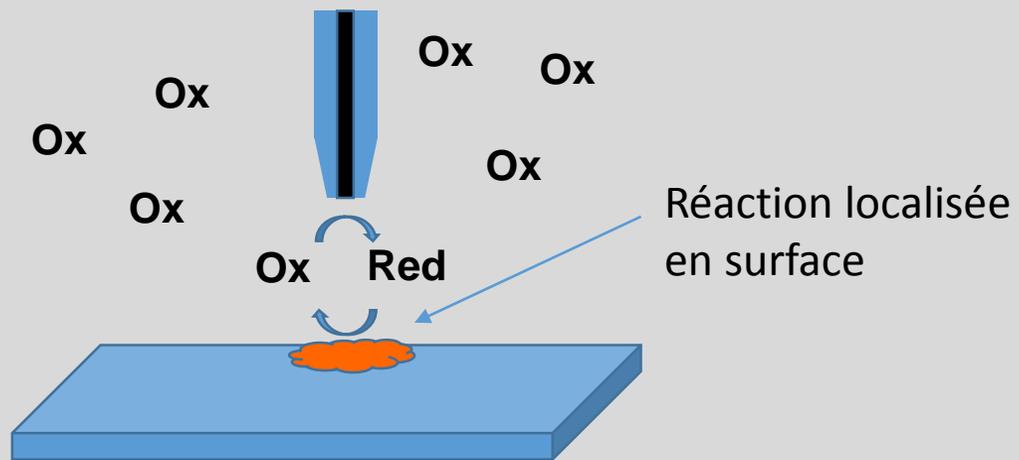
une joue le rôle de contre-électrode



Désorption de thiols

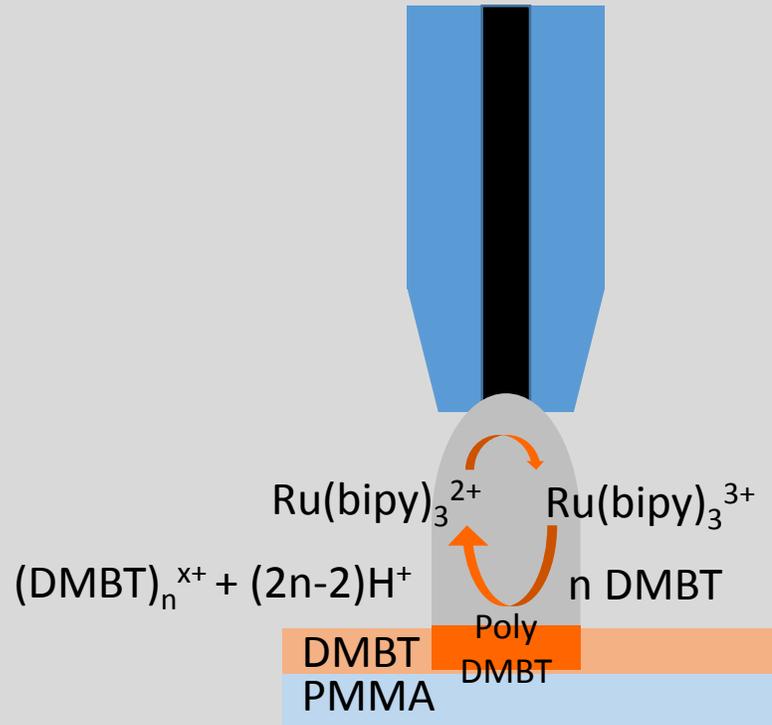
D.F. Yang, et al. Langmuir, 1996, 12, 6570

Modification localisée : mode feedback

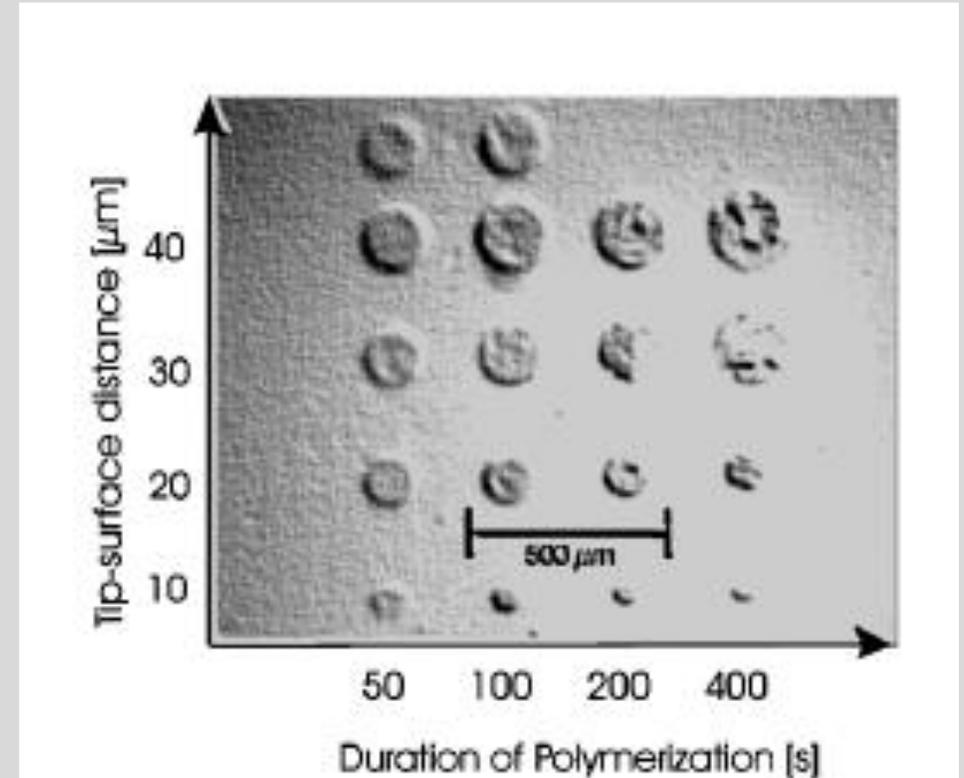


Méthode très polyvalente (substrat isolant et conducteur)

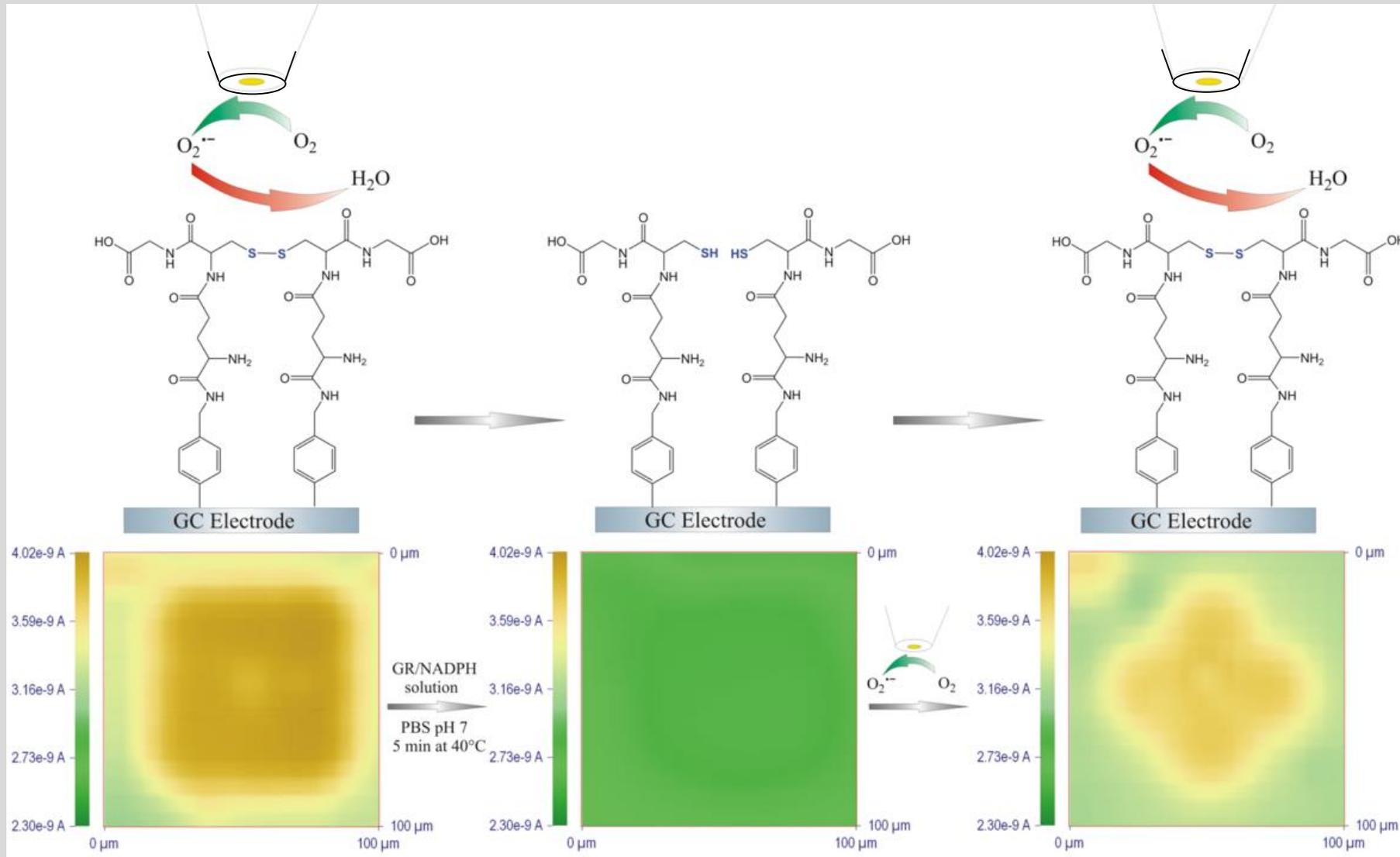
Modification localisée : microdépôt



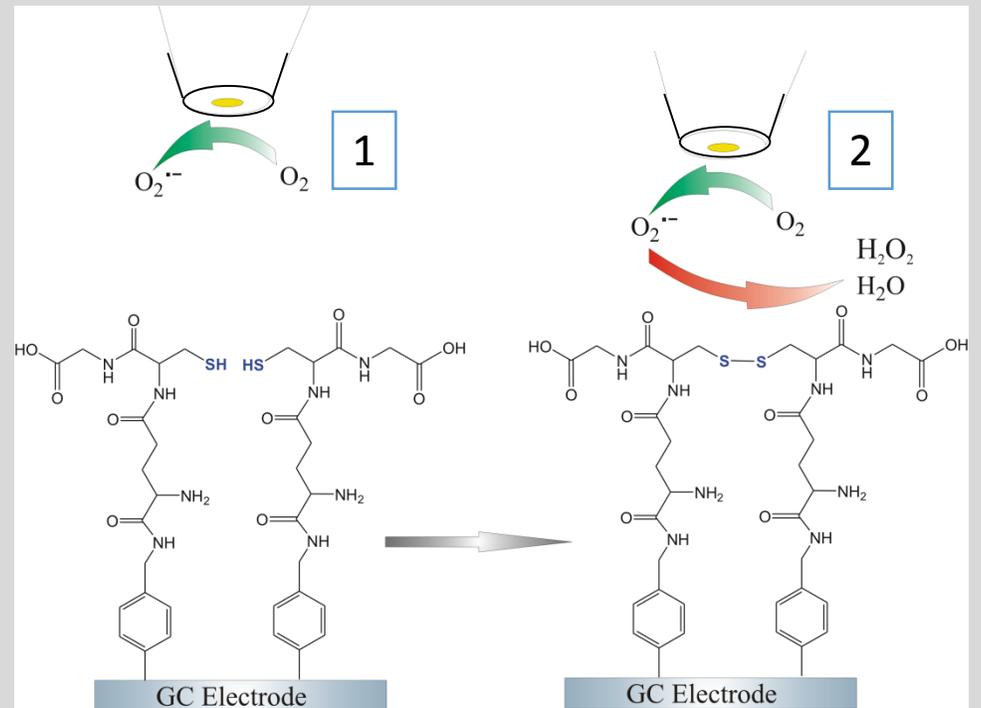
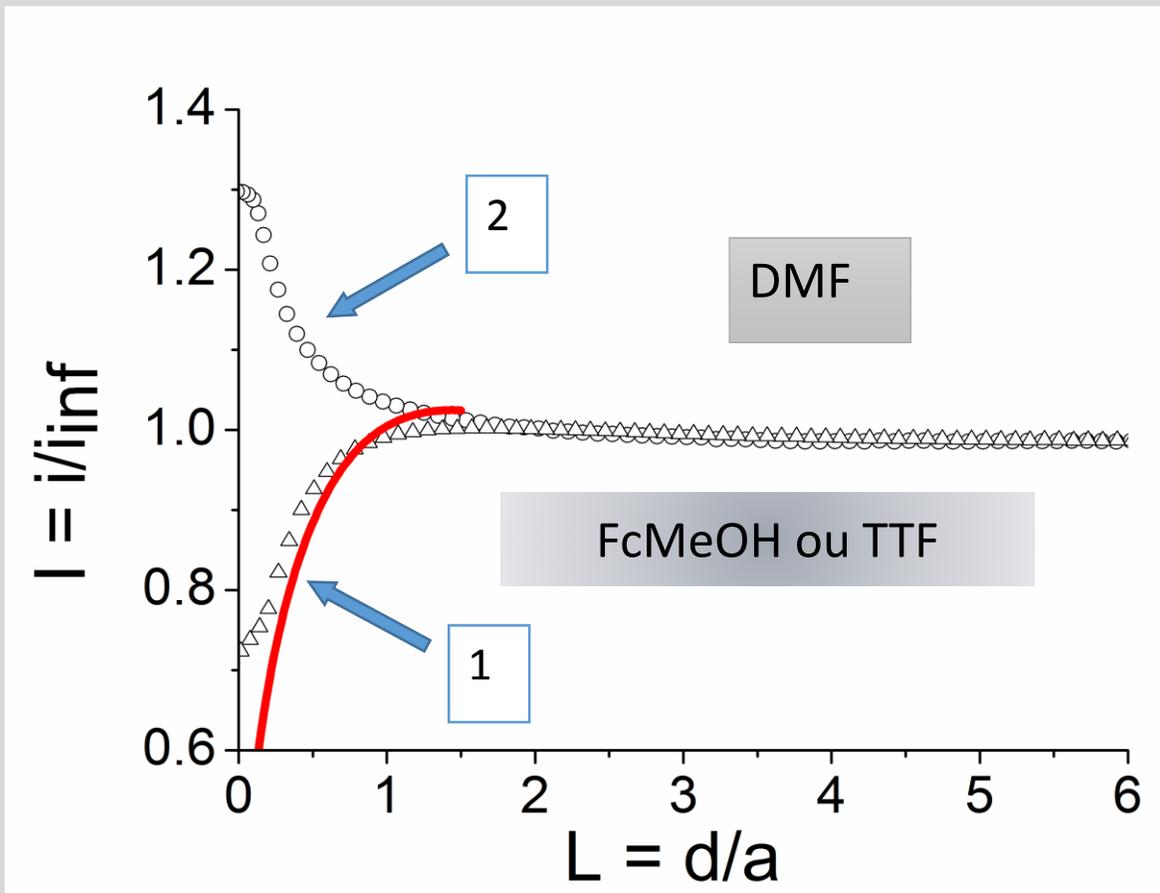
$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ (oxydant) est généré localement et oxyde DMBT qui polymérise



Surface réinscriptible

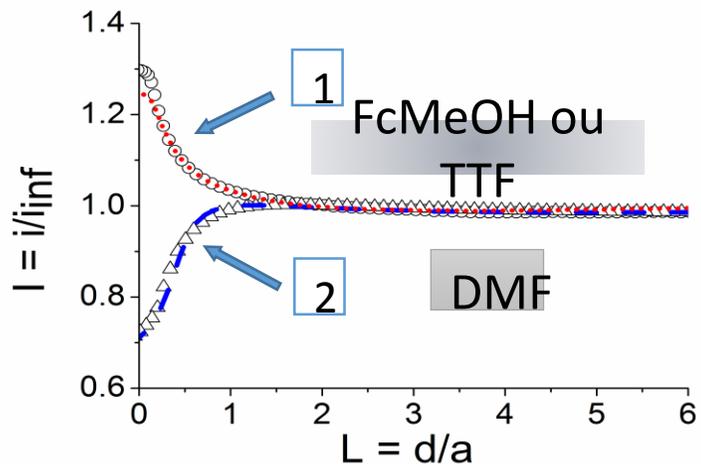


A. Latus, J.-M. Noël, E. Volanschi, C. Lagrost, P. Hapiot, *Langmuir* 2011, 27, 11206-11211



- Feedback négatif avant interaction avec $O_2^{\bullet-}$
- Feedback positif après interaction avec $O_2^{\bullet-}$ 10 s
 → Nouveaux chemins de conduction créés dans la couche

Modification localisée : mode feedback



➤ Feedback négatif après interaction avec l'enzyme GR + NADPH (5 min)

→ Chemins de conduction liés à l'oxydation de GSH en GSSG

Pour en savoir plus

- H.-Y. Liu, F.-R. F. Fan, C. W. Lin and A. J. Bard, "Scanning Electrochemical and Tunneling Ultramicroelectrode Microscope for High-Resolution Examination of Electrode Surfaces in Solution," *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3838
- C. Lefrou, "A very easy kinetics determination for feedback curves with a microdisk SECM tip and rather rapid substrate reactions, *J. Electroanal. Chem.* 2007, 601, 94
- Scanning electrochemical microscopy*; Bard, A. J.; Mirkin, M. V., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2001.