

Des outils pour de nouvelles perspectives en électrochimie analytique

Laurent Thouin

Résumé	Les propriétés des ultramicroélectrodes ne sont plus à démontrer. Elles permettent non seulement d'atteindre des performances exceptionnelles en termes de résolution temporelle et de résolution spatiale, mais aussi de donner accès à des milieux de mesure souvent considérés comme extrêmes. Ces propriétés résultent pour partie de leurs conditions d'emploi. Ce sont précisément ces dernières qui permettent d'envisager de nouveaux concepts et domaines d'application en électrochimie analytique.
Mots-clés	Microélectrodes, électrodes couplées, réseaux, microfluidique, transport de masse.
Abstract	Tools for new concepts in analytical electrochemistry Ultramicroelectrodes properties are well established. They allow not only achievement of exceptional performances in terms of temporal resolution and spatial resolution but they also give access to measurements which are often considered as extreme. These properties result in part from their conditions of use. It is precisely these latter that allow considering new concepts and applications areas in electroanalytical chemistry.
Keywords	Microelectrodes, coupled electrodes, arrays, microfluidics, mass transport.

Le développement de nouvelles techniques en électrochimie analytique est en partie lié à l'impact des ultramicroélectrodes et à leurs propriétés exceptionnelles [1]. En effet, les ultramicroélectrodes peuvent être utilisées pour accroître la sensibilité des détections électrochimiques jusqu'à pouvoir atteindre une résolution de quelques milliers de molécules. Il est possible, grâce à leur emploi, d'effectuer sans grandes difficultés des mesures précises dans des milieux résistifs, non nécessairement dilués ou ne contenant aucun électrolyte support. En d'autres termes, ces électrodes étendent considérablement les frontières classiques de l'électrochimie vers de nouveaux domaines d'espace, de temps et de milieux. Leurs propriétés dépendent à la fois de la forme et de la taille des électrodes, mais aussi de la gamme de temps explorée. À cela s'ajoutent des effets imputés aux conditions d'emploi, c'est-à-dire à la nature du milieu (transport par migration), au régime hydrodynamique local (transport par convection) et à l'environnement proche (contraintes géométriques et effets de confinement). À ce niveau, peuvent aussi intervenir des interactions à courtes distances avec des électrodes avoisinantes. Ce sont clairement ces différents aspects qui sous-tendent de nouveaux fondements, concepts ou domaines d'application en électrochimie analytique. Ils offrent autant de possibilités d'élargir le cadre classique des méthodologies électrochimiques.

Sondes locales de concentration

En absence de convection forcée, le transport de masse au voisinage des ultramicroélectrodes y est considérablement amplifié. Il est exempt des effets de la convection spontanée pour peu que la taille de la couche de diffusion reste inférieure à l'épaisseur de la sous-couche dite visqueuse. C'est cette propriété qui permet de préserver la qualité des mesures pour des applications analytiques. Les conditions d'emploi des électrodes doivent satisfaire pour cela certains critères expérimentaux en termes de taille, de forme et d'échelle de temps. Des diagrammes de zones peuvent être établis pour délimiter ces conditions (voir *figure A*) [2]. L'ensemble des applications est alors fondé sur leurs faibles dimensions et sur la résolution spatiale des analyses. Le rapport signal sur bruit y est plus élevé, ce qui favorise la capacité à mesurer des quantités extrêmement faibles mais

déterminantes à ces échelles. Une application consiste à effectuer des cartographies de profils de concentration avec l'emploi, en tant que sondes locales, d'électrodes de taille nanométrique (*figure B*) [3]. Ce principe est proche de celui utilisé pour la cartographie tridimensionnelle d'objets passifs ou actifs en microscopie électrochimique.

Électrodes appariées, réseaux d'électrodes

Actuellement, il est facile de réaliser par lithographie des dispositifs comportant un certain nombre d'électrodes. L'un des intérêts est de pouvoir alors constituer avec plusieurs d'entre elles un réseau pour amplifier les courants [4]. Deux conditions doivent néanmoins être remplies : d'une part l'absence de couplage entre électrodes, et d'autre part l'immunité du réseau vis-à-vis des effets de la convection spontanée. Lorsque c'est le cas, le gain est alors directement lié au nombre d'électrodes, à rapport signal sur bruit constant. S'il y a couplage avec recouvrement partiel, voire total des couches de diffusion (*figure C*), l'amplification est moindre mais le rapport signal sur bruit est amélioré [3].

Un autre avantage est de pouvoir aussi envisager des applications particulières sur la base d'interactions spécifiques à courtes distances suivant la polarisation des électrodes. Les électrodes peuvent être employées pour initier mais aussi pour analyser tous les processus engendrés localement à cette échelle. En mode générateur-collecteur, une première électrode peut servir à générer un intermédiaire réactionnel à courte durée de vie et une seconde à le détecter. Ce couple d'électrodes peut être multiplié à l'infini pour constituer un réseau d'électrodes dites alternées. Un autre intérêt est de pouvoir établir des couplages diffusionnels forts et d'instaurer des taux de collecte bien plus élevés par rapport à une électrode tournante disque-anneau. Mais à temps court et sans couplage notoire, il est aussi possible d'estimer le temps de transit d'une espèce réactive entre deux électrodes et d'évaluer son coefficient de diffusion. Partant de ce principe, les électrodes peuvent ainsi communiquer entre elles, transférer une information de façon sélective ou encore faire réagir des intermédiaires hautement réactifs. Un exemple est la génération d'électroluminescence résolue spatialement à l'échelle micro-métrique entre deux microélectrodes adjacentes (*figure D*) [5].

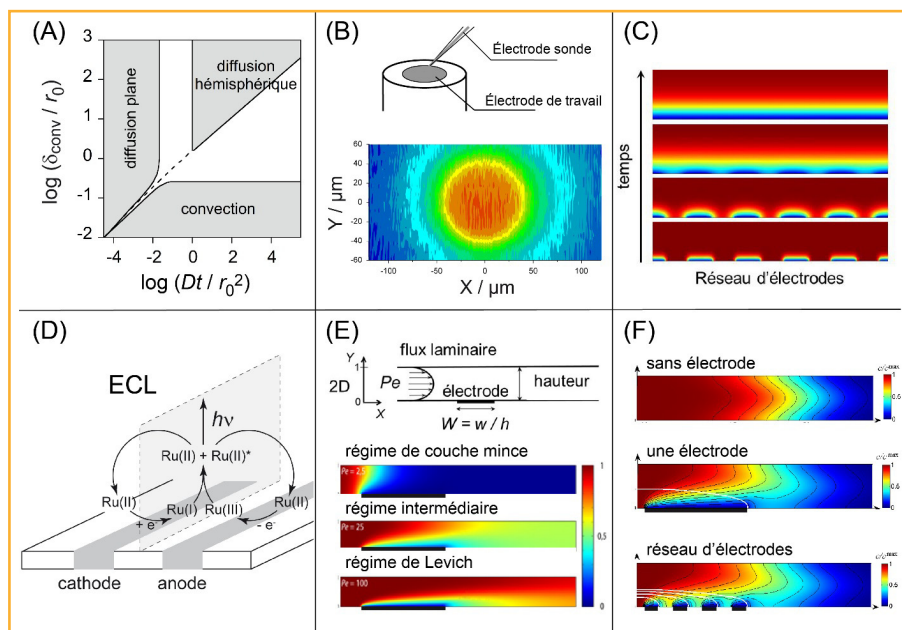


Figure - (A) Diagramme de zones représentant à 10 % près les différents régimes du transport de masse au voisinage d'une électrode disque de rayon r_0 sous influence de la convection spontanée d'amplitude δ_{conv} . Les zones grises correspondent aux régimes spécifiques de diffusion plane, diffusion hémisphérique, ou encore diffusion plane contrôlée par la convection. Les zones blanches indiquent les régimes intermédiaires. La ligne en pointillé délimite dans la partie basse du diagramme les effets de la convection sur la réponse de l'électrode. Sous conditions usuelles $200 < \delta_{\text{conv}} < 250 \mu\text{m}$. (B) Principe de cartographie de profils de concentration à l'aide d'une nanoélectrode sonde. (C) Développement des couches de diffusion en fonction du temps au voisinage d'un réseau d'électrodes en solution semi-infinie. Dans cet exemple de configuration, les régimes passent successivement de la diffusion plane, à la diffusion hémisphérique, puis à la diffusion plane sous contrôle de la convection spontanée. (D) Principe d'un fonctionnement de type générateur-générateur entre deux électrodes appariées pour la génération d'électroluminescence. Solution contenant Ru(II). La zone grise représente le plan de symétrie du dispositif où la lumière est émise par réaction d'annihilation entre Ru(I) et Ru(III) électrogénérés. (E) Principaux régimes du transport de masse à l'état stationnaire au voisinage d'une électrode dans un microcanal fluidique. Même géométrie de dispositif à deux dimensions, pour trois vitesses de flux caractérisées par un nombre de Peclet Pe égal à 2.5, 25 et 100. Écoulement allant de la gauche vers la droite. (F) Passage dans un microcanal d'un front de concentration et sa détection en présence d'une électrode ou d'un réseau d'électrodes. Les lignes blanches délimitent les hauteurs de solutions sondées par chaque électrode.

Systèmes microfluidiques

Un domaine en plein essor est le développement de microdispositifs d'analyse intégrant les fonctionnalités connues d'un laboratoire de taille conventionnelle. Sans énoncer les bénéfices apportés par la microfluidique et la miniaturisation des dispositifs sur une chaîne d'analyse, il va sans dire que les méthodes électrochimiques, à l'instar des méthodes optiques, font partie des quelques méthodes de détection totalement intégrables. Elles peuvent en effet être mises en œuvre par simple implantation d'électrodes à l'intérieur de microcavités ou le long de canaux microfluidiques avec l'ensemble du dispositif de mesure (potentiostat ou galvanostat). Dans ce cadre, l'intérêt d'une détection électrochimique réside ainsi dans sa capacité à pouvoir analyser des échantillons de très petits volumes correspondant à de faibles quantités de produit. De surcroît, la simplicité et la facilité de mise en œuvre des techniques électrochimiques, alliées à une augmentation du rapport surface sur volume, peuvent réduire considérablement le temps des analyses et augmenter leur fiabilité.

Réaliser des mesures en milieu confiné nécessite toutefois de connaître précisément les contraintes imposées par la géométrie des dispositifs et par le régime hydrodynamique local sur les réponses des électrodes. La connaissance des différents régimes du transport de masse, qu'ils soient stationnaires ou non, est un élément clé pour la mise en place d'une détection adaptée. Au premier abord, une détection électrochimique, en absence de flux mais en milieu confiné, permet d'effectuer des mesures sans induire de consommation excessive d'échantillon. Ceci est d'autant plus bénéfique lorsqu'il s'agit d'employer des molécules d'intérêt biologique ou à fortes valeurs ajoutées. Un écoulement permet quant à lui de suivre des processus dynamiques rapides mais aussi de dégager de nouveaux concepts. Ainsi, une électrode placée à l'intérieur d'un microcanal peut analyser tout ou partie des espèces arrivant en amont. Cela dépend à la fois des caractéristiques géométriques du microdispositif

et de la vitesse du flux (figure E). En flux laminaire, un régime stationnaire dit de couche mince présente l'avantage de pouvoir effectuer localement une électrolyse totale des quantités passant au-dessus de l'électrode. Cela peut être bénéfique dans une chaîne de mesure pour la détermination de quantités, voire l'appauvrissement en amont d'espèces.

Certaines stratégies pour accroître la sélectivité et la sensibilité des mesures consistent dès lors à modifier des électrodes ou à les placer en série (figure F). Des conditions optimales de fonctionnement ont pu notamment être définies sur la base de considérations théoriques et de validations expérimentales [6]. Dans cet environnement, les électrodes peuvent être couplées aisément. Une électrode située en amont du canal peut servir à éliminer certains interférents avant qu'une seconde électrode placée en aval ne collecte les espèces à titrer. De la même façon, un mode de fonctionnement de type générateur-collecteur entre deux électrodes peut être mis en place pour la réalisation de détections électrochimiques indirectes.

Un autre exemple est la possibilité d'évaluer par le temps de vol entre deux électrodes un flux moyen à l'intérieur d'un microcanal. Pour des systèmes microfluidiques, le concept de sondes locales de concentration est tout aussi déterminant. En présence d'un écoulement, une électrode doit être en effet capable de suivre le passage d'un front de concentration avec une résolution temporelle suffisamment élevée, c'est-à-dire sans délai de temps entre le passage des espèces et leur détection. Des conditions optimales en termes de géométrie de dispositif et de vitesse de flux ont pu être établies afin de minimiser les effets dus à la convection du transport de masse par diffusion-convection [7].

Enfin, une électrode peut aussi être employée pour générer en aval des gradients de concentration sur la section transversale du microcanal. Ce concept a pu être récemment introduit et validé sur la base des régimes de diffusion-convection clairement identifiés. Ces quelques exemples démontrent sans ambiguïté les potentialités exceptionnelles offertes par ces outils dans ce domaine.

Références

- [1] Amatore C., *Electrochemistry at ultramicroelectrodes*, in *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein (ed.), M. Dekker, New York, **1995**, p. 131.
- [2] Amatore C., Pebay C., Thouin L., Wang A.F., Warkocz J.S., Difference between ultramicroelectrodes and microelectrodes: influence of natural convection, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, p. 6933.
- [3] Pebay C., Sella C., Thouin L., Amatore C., Mass transport at infinite regular arrays of microband electrodes submitted to natural convection: theory and experiments, *Anal. Chem.*, **2013**, *85*, p. 12062.
- [4] Szunerits S., Thouin L., *Microelectrode arrays*, in *Handbook of Electrochemistry*, C. Zoski (ed.), Elsevier, **2006**, p. 391.
- [5] Amatore C., Pebay C., Servant L., Sojic N., Szunerits S., Thouin L., Mapping electrochemiluminescence as generated at double-band microelectrodes by confocal microscopy under steady state, *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, p. 1322.
- [6] Amatore C., Da Mota N., Sella C., Thouin L., Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flow. 3. Electrochemical detection at electrode arrays under steady state, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, p. 2434.
- [7] Amatore C., Lemmer C., Perrodin P., Sella C., Thouin L., Theory and experiments of microelectrodes performing as concentration probes within microfluidic channels with high temporal resolution, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, p. 1459.



Laurent Thouin

est directeur de recherche CNRS, UMR 8640 PASTEUR, École normale supérieure - PSL Research University*.

* ENS - PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Université Paris 6, CNRS UMR 8640 PASTEUR, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris. Courriel : laurent.thouin@ens.fr