

# Imageries électrochimiques et surfaces fonctionnelles

Sophie Griveau et Frédéric Kanoufi

<b>Résumé</b>	La préparation de surfaces fonctionnelles contrôlées à l'échelle micro- voire nanoscopique est à la base d'applications variées telles que le développement de surfaces intelligentes, de capteurs, de dispositifs électroniques souples pour le stockage d'information ou la conversion d'énergie. Cet article présente des approches électrochimiques récentes permettant la création et l'imagerie de telles surfaces fonctionnelles, selon des stratégies de type « écriture-lecture ».
<b>Mots-clés</b>	<b>Surfaces fonctionnelles, microscopies électrochimiques, microélectrodes, fonctionnalisation locale, techniques couplées.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Electrochemical imageries and functional surfaces</b> Functional surfaces controlled at the micro- to the nanometric scale are essential for several applications such as development of smart surfaces, sensors, soft electronic devices for informations storage or energy conversion. This article focuses on electrochemical approaches allowing the creation and imagery of such surfaces, by the use of "write-read" strategies.
<b>Keywords</b>	<b>Functional surfaces, electrochemical microscopies, microelectrodes, local surface fonctionnalization, coupled techniques.</b>

## Pourquoi préparer des surfaces fonctionnelles à l'échelle micro- ou nanoscopique ?

La maîtrise de la décoration de surfaces par des couches minces organiques et fonctionnelles est à la base d'applications aussi variées que le développement de surfaces intelligentes, de capteurs, de dispositifs permettant le stockage d'information ou encore la conversion d'énergie. Un des apports considérables des nanosciences à ces domaines est le contrôle de la méso- ou nanostructuration des interfaces, qui permet d'augmenter les surfaces actives et de faciliter les processus de transport. L'efficacité des dispositifs structurés fonctionnels repose alors sur l'optimisation du couplage (électro)chimique entre interfaces structurées et agent fonctionnel. Il est alors essentiel de savoir préparer et analyser de telles interfaces.

## Comment réaliser des imageries électrochimiques d'interfaces ?

L'émergence des surfaces fonctionnelles a entraîné le développement de nouveaux outils adaptés à l'observation et/ou au contrôle de phénomènes physico-chimiques locaux aux interfaces à l'échelle micrométrique, voire à l'échelle de nano-objets uniques. Les stratégies privilégiées utilisent le concept de « lecture-écriture » : il s'agit d'interroger ces objets par la génération locale d'un stimulus tout en analysant quasi simultanément son effet. L'électrochimie est la discipline par excellence pour étudier les transferts de charges ou de masse aux interfaces. La microscopie électrochimique désigne l'ensemble des techniques capables d'imager des processus électrochimiques locaux avec une résolution micro- ou nanométrique. Deux modes d'imagerie sont envisageables : en mode balayage ou par observation plein champ.

### Microscopie électrochimique à balayage

La SECM (« Scanning ElectroChemical Microscopy ») consiste à balayer, dans le champ proche d'une interface, une

sonde capable de récolter une information électrochimique ou redox locale [1-2]. Dans sa configuration la plus populaire, nommée mode de régénération (« feedback mode »), la sonde SECM est une ultramicroélectrode (UME) de dimension nano- ou micrométrique positionnable dans les trois directions de l'espace. Le courant traversant l'UME rend compte de la régénération d'une espèce redox entre la sonde (où elle est consommée : Red sur la *figure 1a*) et l'interface (où elle est régénérée) et permet de lire la réactivité chimique de l'interface. C'est un outil de choix pour imager des réactions électrochimiques locales se produisant à diverses interfaces (sol/liq, liq/liq...) pendant leur fonctionnement (*in operando*), comme des interfaces molles fonctionnelles (e.g. vésicules ou gels, *figure 1a*).

Le développement du SECM dans les années 1990 est lié à la fabrication reproductible d'UME. Depuis lors, d'autres sondes locales ont été mises en œuvre tant pour la réalisation de sondes spécifiques que pour repousser les limites de résolution : les nanoélectrodes, qui permettent l'obtention d'images SECM avec une résolution submicrométrique [4], ou les sondes AFM, dont une partie infime de la pointe lit une activité électrochimique, permettant ainsi la résolution de motifs submicrométriques présentant des propriétés redox [5]. La fabrication de nanopipettes ouvre des perspectives prometteuses. Comme indiqué sur la *figure 1b*, elles permettent de former des nanocellules électrochimiques au voisinage de matériaux conducteurs pour en obtenir des images électrochimiques haute résolution [6].

### Microscopie électrochimique plein champ

Ce mode utilise une observation (lecture) plein champ d'une interface alors que celle-ci est soumise à une sollicitation électrochimique (écriture). Il concerne toutes les configurations combinant une visualisation par microscopie optique d'un phénomène électrochimique. L'imagerie de processus électrochimiques originalement obtenue par émission de fluorescence (détaillée en [7]) s'étend, depuis peu, à d'autres modes d'observation grâce au développement de détecteurs

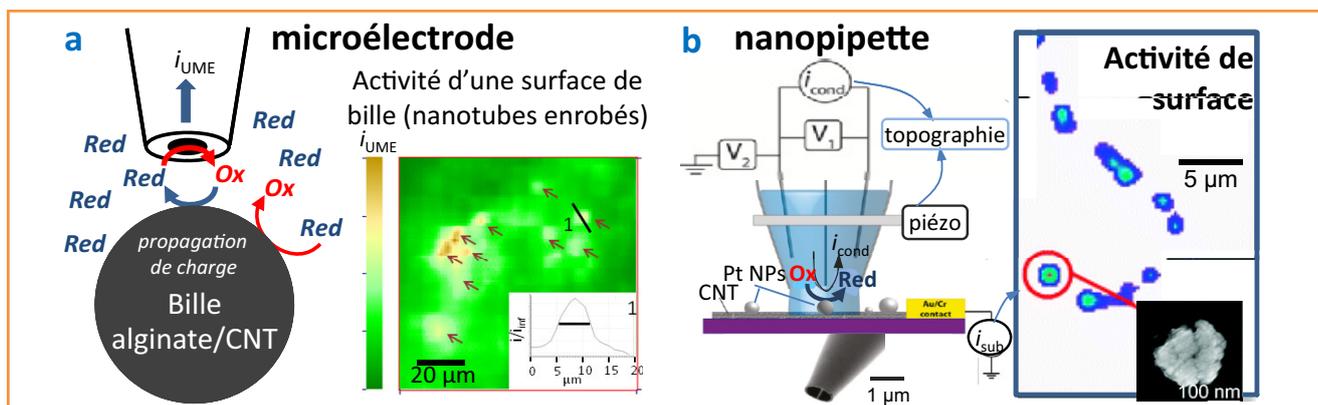


Figure 1 - Microscopies électrochimiques à balayage : (a) SECM ; (b) SECCM (par nanocellule électrochimique). Schémas de principe et applications d'imagerie d'activité électrochimique : (a) image de surface de billes d'hydrogel enrobant des nanotubes de carbone (CNT) : à forte concentration en CNT, l'image révèle la topographie de la bille ; ici, à plus faible concentration, les régions plus réactives (haut courant d'oxydation,  $i_{UME}$ , cf. flèches) révèlent l'agrégation de CNT dans des microdomaines conducteurs ; (b) activité catalytique de nanoparticules de Pt immobilisées sur un nanotube de carbone (ici pour la réduction de  $H^+$  en  $H_2$ ).

D'après [3] © 2015 Royal Society of Chemistry, et [6] © 2011 American Chemical Society, avec autorisation.

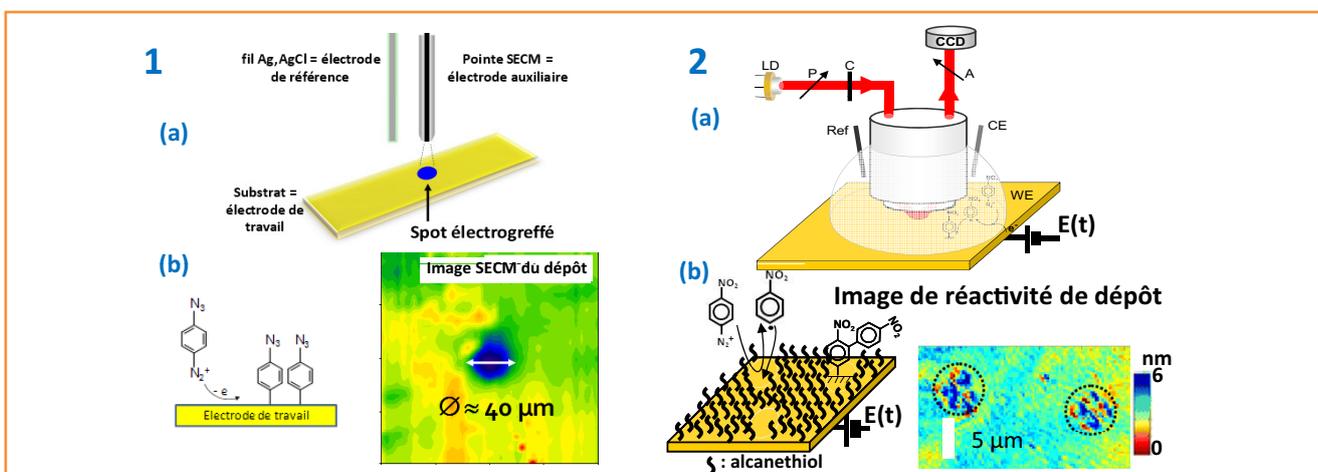


Figure 2 - Microscopies électrochimiques et modification de surface localisée par électrogréffage d'un sel de diazonium. (1) Greffage local par SECM en mode direct : (a) principe et (b) image SECM du motif. (2) Microscopie électrochimique plein champ optique : (a) principe de l'imagerie ellipsométrique et (b) image de la réactivité chimique locale sur surfaces structurées (par lithographie) par mesure de la vitesse locale de greffage sur électrode d'or recouverte d'un thiol sauf dans des plots lithographiés.

D'après [17] © 2011 Elsevier, et [9] © 2013 American Chemical Society, avec autorisation.

optiques (CCD) et de modes de détection optique avancés (superlocalisation nanométrique de trajectoires d'entités individuelles, prix Nobel de chimie 2015). L'électrochimie est ainsi couplée à des détections spectroscopiques : Raman exalté (SERS), FT-IR ou absorption UV-visible [8]. Les microscopies par résonance de plasmon de surface (SPR), interférométrie, ellipsométrie ou simplement via la variation de réflectivité de surface offrent une imagerie « label-free ». Comme schématisé sur la figure 2(2), une surface d'électrode est éclairée avec un faisceau lumineux dont le faisceau réfléchi est collecté sur une caméra CCD. La variation d'intensité lumineuse, sur chaque pixel, rend compte des changements de réflectivité et, selon les lois de Fresnel, des variations locales d'indice de réfraction à l'électrode. On image ainsi la vitesse d'écriture ou la réactivité de surface au cours de processus (électro)chimiques (corrosion, électrodépôts...). Le dépôt de couches est suivi en temps réel et *in situ* sur microélectrodes individuelles ou en réseaux, avec une résolution latérale  $< 0,3 \mu\text{m}$  et une sensibilité en épaisseur  $< 0,2 \text{ nm}$  [9-10]. Les microscopies récentes de superlocalisation offrent une lecture en 3D de processus (électro)chimiques au niveau de nanoparticules individuelles [11].

## Quelles méthodologies pour concevoir des surfaces fonctionnelles ?

Les voies chimiques pour fonctionnaliser l'ensemble d'une surface utilisent des greffons de la forme Z-R-Y, où Z est le groupement terminal fonctionnel, R un espaceur et Y le groupe réactif pour l'ancrage sur la surface. La méthodologie plus exploitée de l'auto-assemblage de monocouches (SAM) de molécules organiques forme des couches Z-R-SURF à haut degré d'organisation. L'électrochimie joue un rôle majeur car elle permet (i) d'activer l'adsorption des SAM, ou (ii) de produire des dépôts sur une plus grande variété de substrats en générant le greffon réactif à leur voisinage (figure 2). Différents greffons sont déposés, *via* des espèces radicalaires électrogénérées, à partir de sels d'aryldiazonium, d'amines, d'acides carboxyliques, de vinyliques... [12-14]. Enfin, l'électrochimie fournit des solutions lithographiques originales en utilisant la SECM ou des gabarits (templates) [15-16].

### Méthodes utilisant la SECM

Deux voies principales en SECM permettent l'écriture sur surface par fonctionnalisation locale. En mode direct, la surface

à modifier sert d'électrode de travail et la sonde de contre-électrode, positionnée à très faible distance de la surface (figure 2). Ce confinement permet de générer, en vis-à-vis de la sonde, des motifs micrométriques métalliques, de couches minces de polymères conducteurs, et l'électrodeffage localisé de sels d'aryldiazonium (figure 2) [17]. En mode feedback, la sonde sert à générer localement un réactif pour induire ou catalyser une réaction avec la surface sous-jacente et la fonctionnaliser [2]. De telles fonctionnalisations ont notamment été obtenues sur carbone par formation locale *in situ* de sels d'aryldiazonium *via* la production à la sonde de l'amine correspondante [18]. D'autres approches consistent à déclencher localement une réaction, telle que des réactions de « chimie click », comme la réaction de cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre(I). Il s'agit d'électrogénérer le catalyseur à la sonde au voisinage de la surface à fonctionnaliser pour induire localement la réaction de « click » sur une surface préfonctionnalisée en présence de l'espèce à greffer [19]. Ces stratégies sont étendues à diverses réactions de formation/rupture de liaisons chimiques sur surfaces, telles que l'écriture-lecture-effacement réversible d'information chimique [20] ou la croissance de couches polymères [21].

## Conclusion et perspectives

Pouvoir encoder (écrire), effacer, à haute densité, ainsi que lire, des informations chimiques sur des zones nano- ou microfonctionnelles d'un substrat est à la base d'applications variées telles que les capteurs multiplexés parallèles, les mémoires moléculaires, ou la génération de bibliothèques moléculaires pour le screening de réactions (catalyse, pharmacie...). Les microscopies électrochimiques sont essentielles dans ces domaines. Elles permettent aussi de définir des voies originales de lithographie chimique douce de diverses interfaces. Même si les résolutions actuelles, de 0,1 à quelques  $\mu\text{m}$ , ne sont pas compétitives avec les lithographies issues de la microélectronique, elles pourraient s'avérer prometteuses pour l'électronique organique, imprimée sur supports flexibles.

## Références

- [1] Kanoufi F., *L'Act. Chim.*, **2007**, 311, p. 36.  
 [2] *Scanning Electrochemical Microscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., A.J. Bard, M.V. Mirkin (eds), CRC Press, **2012**.

- [3] Noël J.-M., Mottet L., Bremond N., Poulin P., Combellas C., Bibette J., Kanoufi F., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, p. 3900.  
 [4] Damian A., Maroun F., Allongue P., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, p. 196101.  
 [5] Anne A., Chovin A., Demaille C., Lafouresse M., *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 7924.  
 [6] Lai S.C.S., Dudin P.V., Macpherson J.V., Unwin P.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 10744.  
 [7] Sojic N., *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 20.  
 [8] Renault C., Andrieux C.P., Tucker R.T., Brett M.J., Balland V., Limoges B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 6834.  
 [9] Munteanu S., Garraud N., Roger J.P., Amiot F., Shi J., Chen Y., Combellas C., Kanoufi F., *Anal. Chem.*, **2013**, 85, p. 1965.  
 [10] Munteanu S., Roger J.P., Fedala Y., Amiot F., Combellas C., Tessier G., Kanoufi F., *Faraday Discuss.*, **2013**, 164, p. 241.  
 [11] Patel A.N., Martinez-Marrades A., Brasiliense V., Koshelev D., Besbes M., Kuszelewicz R., Combellas C., Tessier G., Kanoufi F., *Nano Lett.*, **2015**, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02921.  
 [12] Pinson J., Bélanger D., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 3995.  
 [13] Menanteau T., Levillain E., Breton T., *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 2905.  
 [14] Hetemi D., Kanoufi F., Combellas C., Pinson J., Podvorica F.I., *Langmuir*, **2014**, 30, p. 13907.  
 [15] Santos L., Martin P., Ghilane J., Lacaze P.-C., Randriamahazaka H., Abrantes L.M., Lacroix J.C., *Electrochem. Comm.*, **2010**, 12, p. 872.  
 [16] Cernat A., Griveau S., Martin P., Lacroix J.C., Farcau C., Sandulescu R., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2012**, 23, p. 141.  
 [17] Coates M., Cabet E., Griveau S., Nyokong T., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2011**, 13, p. 150.  
 [18] Coughon C., Gohier F., Bélanger D., Mauzerol J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 4006.  
 [19] Quinton D., Maringa A., Griveau S., Nyokong T., Bedioui F., *Electrochem. Comm.*, **2013**, 31, p. 112.  
 [20] Latus A., Noël J.-M., Volanschi E., Lagrost C., Hapiot P., *Langmuir*, **2011**, 27, p. 11206.  
 [21] Nunige S., Cornut R., Hazimeh H., Hauquier F., Lefrou C., Combellas C., Kanoufi F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 5208.



S. Griveau

### Sophie Griveau

est maître de conférences à Chimie ParisTech\*.

### Frédéric Kanoufi

est directeur de recherche au CNRS à l'Université Paris Diderot, Laboratoire ITODYS\*\*.



F. Kanoufi

\* PSL Research University, Chimie ParisTech, Unité de Technologies chimiques et biologiques pour la santé, CNRS UMR 8258, Inserm U1022, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : sophie.griveau@chimie-paristech.fr

\*\* Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, ITODYS, CNRS UMR 7086, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75013 Paris. Courriel : frederic.kanoufi@univ-paris-diderot.fr

## Index des annonceurs

EDIF	p. 19	Origalys	3° de couv.
EDP Sciences	p. 101	Pôle Chimie Balard	p. 4-5
EuCheMS	encart	UdPPC	p. 107
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 101, 117	UPMC	2° de couv.
KNF	p. 50		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau,  
 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
 tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr